

ACTA PHYSICA POLONICA



P.4/35

TOM IV, ZESZ. 4

VOL. IV, FASC. 4

WARSZAWA 1935

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Orders and inquires concerning
Acta Physica Polonica
— complete sets, volumes and single fascicules —
as well as other
Polish scientific periodicals
published
before and after the war,
regularly and irregularly,
are to be sent to:

Export and Import Enterprise „RUCH”
Warszawa 1, P.O. Box 154, Poland
Ask for catalogues, folders and sample copies.

ACTA PHYSICA POLONICA

TOM IV, ZESZ. 4
VOL. IV, FASC. 4

WARSZAWA 1935

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Fizycznego
Conseil de la Société Polonaise de Physique

Przewodniczący — Président:

Cz. Białobrzęski, Profesor Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Wice-przewodniczący — Vice-président:

Dr. Stefan Pieńkowski, Profesor Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Członkowie Zarządu — Membres du Conseil:

Dr. Władysław Kapuściński, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Dr. Stanisław Mrozowski, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Dr. Stanisław Werner, Docent Politechniki Warszawskiej

Członkowie Zarządu, Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa —
Membres du Conseil, Présidents des Sections de la Société,

Dr. Aleksander Jabłoński, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego

Dr. Zygmunt Klemensiewicz, Profesor Politechniki Lwowskiej, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego

Dr. Henryk Niemodniczański, Docent Uniwersytetu Stefana Bato-
rego, Przewodniczący Oddziału Wileńskiego

Dr. Jan Weyssenhoff, Profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego

Redaktor: *Prof. Dr. Stefan Pieńkowski*

Wydawca: *Polskie Towarzystwo Fizyczne.*

PD 2911

Peter Pringsheim.

Über den Dichroismus von Farbstoffmolekülen¹⁾.

Dass viele Faserstoffe, wie z. B. Cellophan, mehr oder weniger optisch doppelbrechend sind, ist bekannt. Bringt man einen fluoreszenzfähigen Farbstoff an einem derartigen Cellophanfilm zur Adsorption, so ist das von diesem ausgesandte Fluoreszenzlicht, auch wenn es durch natürliches Primärlicht angeregt wird, im allgemeinen partiell polarisiert²⁾. Im durchgehenden Licht ist der angefärbte Film, wie sich leicht zeigen lässt, dichroitisch: der Absorptionskoeffizient ist abhängig vom Polarisationsazimut der einfallenden Strahlung, er erreicht sein Maximum für die Orientierung des elektrischen Lichtvektors parallel zu einer Richtung, die wir als die Axe der Cellophanfolie bezeichnen wollen, während er für die hierzu senkrechte Richtung seinen niedrigsten Wert annimmt; unpolarisiertes Primärlicht ist nach Durchgang durch die Folie partiell polarisiert—natürlich nur in den Teilen des Spektrums, in denen der Farbstoff merkliches Absorptionsvermögen besitzt. Dieser Effekt kann, wie Jabłoński schon gelegentlich seiner Beobachtung über die Polarisation der Fluoreszenz von Adsorbaten bemerkte, zweierlei Ursachen haben: entweder die an sich optisch anisotropen Farbstoffmoleküle werden mit einer Vorzugsorientierung ihrer eigenen optischen Axe an die Folie angelagert; oder es wird den völlig ungeordneten Farbstoffmolekülen durch die vom Adsorbenten ausgeübten Kräfte eine neue optische Anisotropie aufgezwungen.

Wenn Farbstoffe in zähen Lösungsmitteln oder als Adsorbate an Gelen durch linear polarisiertes Licht zur Fluoreszenz erregt werden, so ist das von ihnen emittierte Fluoreszenzlicht in der Regel partiell polari-

¹⁾ Vorgetragen in einer Sitzung du Congrès national des sciences, Bruxelles, Juni 1935; einige nachträglich zugefügten Erweiterungen sind durch eine briefliche Diskussion mit Herrn A. Jabłoński verursacht worden.

²⁾ A. Jabłoński, Bull. Acad. Pol. A. 1934, S. 14, u. 1935, S. 30. Nature 133, 140, 1934.

siert und zwar in den anfangs beobachteten Fällen stets mit dem Vorzugsvektor parallel zu dem der primären Strahlung. Dieses Phänomen lässt sich nicht, wie sein Entdecker F. Weigert¹⁾ zuerst wohl annahm, dadurch erklären, dass die für die Lichtabsorption und -emission massgebenden Resonatoren durch den elektrischen Vektor des Primärlichtes eine Vorzugsrichtung annehmen und beibehalten — dass sie sich also verhielten wie vollkommen isotrope Oszillatoren bei Abwesenheit jeder äusseren Störung. Die Unmöglichkeit dieser Erklärung wurde zuerst aus der Tatsache gefolgert²⁾, dass selbst die Phosphoreszenzstrahlung, die in festen Lösungen zu beobachten ist, noch annähernd den gleichen Polarisationsgrad aufweist, während ein Gedächtnis der Moleküle, ihre ursprüngliche Anregungsrichtung angehend, über so lange Zeiten hin ganz ausgeschlossen sein dürfte; aber selbst für kurz dauernde Fluoreszenz muss nach meiner Ansicht in kondensierten Systemen jede ursprünglich aufgeprägte Vorzugsrichtung in der Schwingung eines isotropen Oszillators infolge der dauernden Störungen durch die Nachbarmoleküle völlig zerstört werden³⁾. Auch ist die Fluoreszenz der selben Farbstofflösungen, wenn sie mit zirkular polarisiertem Licht angeregt wird, nicht ihrerseits zirkular polarisiert, wie sie nach der ersten Hypothese sein müsste, sondern vollkommen unpolarisiert⁴⁾. Es wird daher jetzt wohl allgemein angenommen, dass die partielle Polarisation der Fluoreszenz von Farbstofflösungen auf eine *optische Anisotropie der Moleküle* zurückzuführen sei. Von einer strengen quantentheoretischen Behandlung der hiemit zusammenhängenden Probleme kann so lange keine Rede sein, als über die quantisierten Zustände der Moleküle nicht das geringste bekannt ist; für eine klassisch modellmässige Darstellung aber besteht die Schwierigkeit, dass im allgemeinsten Fall für *eine* bestimmte Eigenfrequenz des im Molekül angenommenen Resonators die Anregbarkeit eine ungleiche sein sollte nach verschiedenen im Molekül festen Axen — was keinesfalls dasselbe ist wie die dem L a n g e v i n s c h e n Molekül zugrunde liegende Annahme von einer nach drei Axen verschiedenen Polarisierbarkeit des Moleküls, da dieser natürlich auch drei verschiedene Eigenfrequenzen entsprechen.

Auf die unter den genannten Voraussetzungen neuerdings von J a

¹⁾ F. Weigert. Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 23, 100, 1920. ZS. f. Phys. 5, 510, 1921, u. 23, 232, 1922.

²⁾ A. Carrelli u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. 17, 287, u. 18, 317, 1923.

³⁾ Zu dem gleichen Schluss war, wie sich durch unseren Briefwechsel zeigte, gleichzeitig und unabhängig auch J a b l o Ń s k i gelangt.

⁴⁾ L. Griesebach. Dissertation Berlin 1935; S. M. Mitra. Current Science 2, 347, 1934.

bloński gegebene allgemeine Theorie der Polarisation der Fluoreszenzstrahlung braucht hier zunächst nicht näher eingegangen zu werden. Der bei weitem einfachste, auch schon früher behandelte Fall ist der, das die Moleküle durch vollkommen lineare nur in einer einzigen Axenrichtung schwingungsfähige Resonatoren zu ersetzen sind. Dann, und nur dann, wird der Polarisationsgrad p der Fluoreszenz bei Erregung mit linear polarisiertem Licht, wenn die Moleküle vollkommen ungeordnet und in Ruhe sind, den Wert von 50% erreichen können. Nun haben Gaviola und Pringsheim für Fluoreszein in ganz wasserfreiem Glyzerin $p = 45\%$ gemessen ¹⁾, Vogels hat für an Silicagel adsorbiertes Trypaflavin, allerdings durch eine nicht ganz hypothesenfreie Korrekptionsrechnung $p = 50\%$ erhalten ²⁾ und Mitra hat für eine Anzahl weiterer Farbstoffe, deren Fluoreszenz durch Zusatz von Halogensalzen geschwächt war, Polarisationsgrade gemessen, die mit abnehmender Ausbeute immer mehr dem Grenzwert von 50% zuzustreben scheinen ³⁾. In erster Annäherung kann man also jedenfalls die Moleküle dieser Art in ihren Fluoreszenzeigenschaften durch lineare Oszillatoren darstellen, und zwar müssen, wenn die Polarisationssebene für das Fluoreszenzlicht mit derjenigen der erregenden Strahlung zusammenfällt, für den Absorptions- und für den Emissionsprozess gleich orientierte lineare Oszillatoren massgebend sein.

Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz eines Farbstoffes ist, wie durch eine Reihe von Untersuchungen bekannt ⁴⁾, unter sonst konstanten Verhältnissen stark abhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Er erreicht den Maximalwert $\infty 50\%$ nur, wenn die Frequenz des Primärlichtes ungefähr mit der der langwelligen Farbstoffabsorptionsbande zusammenfällt, nimmt mit steigender Frequenz ab, geht sogar auf negative Werte über, um schliesslich in der kurzwelligen Absorptionsbande wieder hohe positive Werte anzunehmen. Die obige Bemerkung betreffend die Anisotropie und Orientierung des *Absorptionsoszillators* gilt natürlich nur für die Spektralbereiche, in denen $p=50\%$ (bei vollkommener Bewegungslosigkeit der Moleküle); dagegen muss, wenn überhaupt für irgend eine erregende Wellenlänge der Polarisationsgrad der Fluoreszenz 50% erreicht, der *Emissionsoszillator*, der ja immer der selbe bleibt, stets linear und mit bestimmter Orientierung im Molekül fixiert sein. Diese Vorzugsrichtung im Molekülinnern braucht dabei nicht mit einer etwa vorhandenen elektrischen Polaritätsaxe des Moleküls zusammenzufallen, die für eine

1) E. Gaviola u. Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. 24, 24, 1924.

2) H. Vogels. Thèse, Bruxelles 1935.

3) S. M. Mitra. Ind. Journ. of Phys. 8, 171, 1933.

4) Literatur bei S. J. Wawilow. ZS. f. Phys. 55, 690, 1929, ferner L. Griebach, Naturwissenschaften 22, 633, 1934.

orientierte Anlagerung an ein Gel massgebend wäre; sondern sie kann mit ihr einen beliebigen festen Winkel α bilden. Für die Spektralbereiche des erregenden Lichtes in denen p abnimmt und sogar negativ wird, müssen dagegen für den Absorptionsprozess die Verhältnisse komplizierter liegen und gerade diese Probleme werden durch J a b l o ň s k i 's Theorie behandelt. Für uns ist im diesem Zusammenhang zunächst nur wichtig, festzustellen, dass die Abhängigkeit der Polarisation des Fluoreszenzlichtes von der Wellenlänge der erregenden Strahlung eine Eigenschaft des freien Molèküls in optisch isotroper Umgebung — etwa in Glyzerin gelöst oder an Gelatine adsorbiert—darstellt. Ändert sich dies Verhalten bei Adsorption an einem seinerseits anisotropen Medium, so kann es möglich sein, daraus eine Antwort auf die eben gestellte Frage herzuleiten.

Als Adsorbens dienten verschiedene Proben handelsüblicher Cellophanfolie, die in wässerigen Lösungen der Farbstoffe: Trypaflavin, Acridinorange, Acridinrot, Rhodamin 6 G angefärbt wurden. Eine solche Folie zeigt, wenn sie mit linear polarisiertem Licht angeregt wird, in Bezug auf die Polarisation des von ihr emittierten Fluoreszenzlichtes im wesentlichen die nämliche Abhängigkeit von der erregenden Wellenlänge wie eine Lösung des selben Farbstoffes in Glyzerin. Quantitative Vergleiche sind schon darum nicht zulässig, weil — wie bekannt — die Konzentration des Farbstoffes von Einfluss ist und zwar je nach der Natur des Lösungsmittels in quantitativ sehr verschiedenem Masse. Wird die Fluoreszenz der Folie mit natürlichem Licht angeregt, so ist — auch bei Beobachtung in Richtung der Primärstrahlung — das Fluoreszenzlicht noch partiell polarisiert, es zeigt ein Maximum der Intensität bei der Stellung eines Analysatornicols, für die die Absorption infolge des oben erwähnten Dichroismus ebenfalls am grössten ist. Misst man jedoch den Grad dieser „spontanen“ Polarisation als Funktion der erregenden Wellenlänge, so findet man keineswegs die frühere Beziehung, er bleibt vielmehr über das ganze untersuchte Spektralgebiet nahezu konstant.

Bei diesen Versuchen wurden die Folien mit dem durch geeignete Farbfilter angenähert monochromatisch gemachten Lichte eines Kohlenbogens bestrahlt und die Fluoreszenz durch ein orangefarbiges Glas von S c h o t t, das nichts vom erregenden Licht hindurchliess, beobachtet. Im Primärstrahlengang befand sich je nach Bedarf ein polarisierendes Nicol; der Polarisationsgrad des Sekundärlichtes wurde in üblicher Weise mit S a v a r t platte und kompensierendem Glasplattensatz gemessen. Die Folien waren derartig orientiert, dass die Fluoreszenz bei Erregung mit natürlichem Licht mit ihrem elektrischen Vektor vorzugsweise vertikal polarisiert war; dann war gleichzeitig das hindurchgegangene Licht vorzugsweise mit horizontalem elektrischen Vektor polarisiert, während eine na-

türliche Kante der Folie selbst sowie eine auf ihrer Fläche erkennbare Streifung gleichfalls vertikal stand.

Tabelle I.
Polarisation des Fluoreszenzlichtes.

Filter.	U. V.	Viol.	Blau.	Grün.	U. V.	Viol.	Blau.	Grün.
	Trypaflavin.				Acridinorange.			
Glycerin <i>p</i>	31	32,5	37	37,5	31	32	37	40
Cellophan <i>p</i>	26	27,5	27	—	27	28	28,5	33,5
Cellophan <i>u</i>	10	10,4	10	10?	11,1	11,2	11	11,5
	Acridinrot.				Rhodamin G. 6.			
Glycerin <i>p</i>	0	3,5	7,8	28	12,0	12,5	12	32
Cellophan <i>p</i>	4,5	5,5	7,8	30	12,0	12,5	15,7	23
Cellophan <i>u</i>	3,7	3,5	3,9	3,5	4,9	4,8	4,5	4,5

p = polarisierte, *u* = unpolarisierte Erregung.

Tabelle 1 gibt für eine Anzahl von Farbstoffen den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes bei verschiedenen erregenden Spektralbereichen in Glycerin und an Cellophan bei polarisierter, sowie an Cellophan bei unpolarisierter Primärstrahlung. Man sieht, dass in der Tat die beiden ersten Horizontalreihen in jedem Falle qualitativ gleich verlaufen, die dritte dagegen immer beinahe konstante Werte zeigt. Nimmt man an, dass die „spontane“ Polarisation daher rührt, dass ein Teil der anisotropen Moleküle orientiert, die übrigen vollkommen unorientiert sind, so lässt sich dieses Verhalten verstehen¹⁾. Denn die ungeordneten Moleküle geben bei Erregung mit natürlichem Licht immer nur unpolarisierte Fluoreszenz, die geordneten aber, wenn sie für die Emission als lineare Oszillatoren funktionieren, unabhängig vom Erregungsmechanismus, immer vollständige Polarisation, falls ihre Schwingungsrichtung mit der äusseren Orientierungsrichtung zusammenfällt. In diesem einfachsten Fall misst der beobachtete Polarisationsgrad direkt den Bruchteil der orientierten im Verhältnis zu den ungeordneten Molekülen. Bildet dagegen die Schwingungsrichtung der Emissionsoszillatoren mit der Orientierungsaxe der Moleküle einen Winkel $\pm \alpha$, so ist der

¹⁾ Dies ist einer den Punkte, auf den ich erst durch die Korrespondenz mit Herrn Jabłoński hingewiesen wurde.

beobachtbare Polarisationsgrad kleiner als dem Bruchteil der geordneten Moleküle entspricht; ist $\alpha = \pm 45^\circ$, so kann $p = 0$ werden, selbst wenn alle Moleküle geordnet sind.

Tabelle II.
Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Konzentration.
Acridinorange an Cellophan.

Konzentr.	Pol. Erregung		Unpol. Erregung	
	violett	blaugrün	violett	blaugrün
1	16	20	4	4
0,05	18	23,5	6,0	6,3
0,025	28	34	11,2	11,5

Tabelle II zeigt ein Beispiel für die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Konzentration, mit welcher der Farbstoff am Cellophan adsorbiert ist; sowohl bei Erregung mit polarisiertem wie mit natürlichem Licht nimmt p bei geringer werdender Konzentration sehr beträchtlich zu — im zweiten Falle sogar relativ noch mehr als im ersten. Es kann das darauf zurückzuführen sein, dass sowohl der Emissionsprozess selbst in beiden Fällen durch zu grosse Dichte der Farbstoffmoleküle beeinflusst wird, als auch durch diese die geordnete Anlagerung der Moleküle behindert wird.

Die Existenz eines Dichroismus in den gefärbten Folien ist sehr leicht durch Beobachtung der Polarisation von ursprünglich natürlichem Licht nach Durchgang durch die Folie festzustellen. Aber der Absolutwert des so gemessenen Polarisationsgrades (Tab. 3) ist ein zufälliger, indem er ja in erster Linie durch die Stärke der Absorption bestimmt wird: bei

Tabelle III.
Polarisationsgrad p ursprünglich natürlichen Lichtes nach Durchgang durch eine gefärbte Folie.

Farbstoff	Spektralbereich					
	Violett	Blau	Blaugrün	Grün	Gelb	Orange
Trypaflavin	13,5	35	4,5	2,5	0	0
Acridinorange	14,5	27	24	9	2	0
Acridinrot	0	0	0	2,5	3,2	1
Rhodamin	3	11,2	7	7	0	0

an sich geringer Absorption (sei es wegen kleiner Schichtdicke, sei es wegen kleiner Werte der Absorptionskoeffizienten) wird die Polarisation des durchgelassenen Lichtes immer klein sein, auch wenn der Dichroismus in Wahrheit gross ist; dieser ist wesentlich bedingt durch das Verhältnis

$\mu = \frac{k_2}{k_1}$, wenn k_1 und k_2 die Extremwerte des Absorptionskoeffizienten für unter verschiedenen Azimuten polarisiertes durchfallendes Licht sind.

Als Mass für den Dichroismus wird eingeführt: $D = \frac{1-\mu}{1+\mu}$.¹⁾

Die Koeffizienten k_1 und k_2 wurden für eine Anzahl gefärbter Cellophanfolien mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers gemessen, derart, dass immer abwechselnd ein ungefärbter und der gefärbte Film in den Strahlengang gebracht wurde. Das Licht, von einer unter konstanten Bedingungen brennenden Glühlampe kommend, passierte ausserdem eines der schon früher verwandten Farbfilter sowie einen Nicol, dessen kleine Diagonale abwechselnd horizontal und vertikal gestellt wurde. Ist I_0 die mit der ungefärbten Folie gemessene Intensität, I_1 bzw. I_2 die Intensität mit der gefärbten Folie für die beiden Nicolstellungen, so ist:

$$\begin{aligned} \lg I_0 - \lg I_1 &= ck_1 \\ \lg I_0 - \lg I_2 &= ck_2. \end{aligned}$$

Die Konstante c die nur von der Schichtdicke und der Konzentration des Farbstoffes abhängt, fällt bei der Division heraus, man erhält direkt den Wert von μ , aus dem sich dann D ohne weiteres herleiten lässt. Die so erhaltenen Dichroismen für die verschiedenen Spektralbereiche sind in Tab. 4 zusammengestellt, dazu jedesmal noch der direkt gemessene Wert von ck_1 , der dem grösseren Absorptionskoeffizienten proportional ist.

Vergleicht man die Zahlen von Tab. 4 mit denen der ersten Horizontalreihen der Tab. 1, so findet man keinerlei Parallelismus zwischen dem Gang von p bzw. von D mit der Wellenlänge des Primärlichtes: während p an den Stellen grössten Absorptionsvermögens seinen Höchstwert erreicht, hat D dort gerade sein Minimum. Dieser Widerspruch scheint schwer mit der Hypothese vereinbar, dass der Dichroismus der gefärbten Folien

¹⁾ Es scheint dies eine vorteilhaftere Definition für D , als die ursprünglich in meinem Vortrag verwandte: $D = 1 - \frac{k_2}{k_1}$; diese ist eigentlich nur für $k_2 < k_1$, sinnvoll und geht für $k_1 \ll k_2$ gegen $-\infty$; das hier eingeführte D dagegen variiert von dem einen Extrem $k_1 \gg k_2$ bis zum anderen $k_1 \ll k_2$ stetig zwischen $+1$ und -1 und wird für $k_1 = k_2$ null.

lediglich durch eine teilweise geordnete Anlagerung der an sich anisotropen Moleküle verursacht wird — zum mindesten wenn man sich auf den hier eingenommenen Standpunkt stellt, dass für die Fluoreszenzemission die Farbstoffmoleküle als sehr nahezu lineare Oszillatoren gelten können.

Tabelle IV.

Dichroismus D gefärbter Cellophanfolie in verschiedenen Spektralbereichen.

Farbstoff		S p e k t r a l b e r e i c h					
		Ultra- violett	Violett	Blau	Blaugrün	Grün	Gelb
Trypaflavin	D	0,15	—	0,08	0,08	0,18	0,18
	ck_1	0,34	—	1,10	0,37	0,13	0,06
Acridinorange	D	0,16	0,17	0,14	0,10	0,13	?
	ck_1	0,07	0,12	0,32	0,61	0,27	0,015
Rhodamin G. 6	D	0,09	0,10	0,06	0,00	0,05	0,07
	ck_1	0,11	0,14	0,25	0,70	1,28	0,47

Bei vollkommener Unordnung im isotropen Lösungsmittel (Glyzerin) und bei polarisierter Primärstrahlung erreicht hier, wie schon gesagt, p seinen Höchstwert von 50%, wenn auch der Absorptionsozillator linear und parallel zum Emissionsozillator orientiert ist. Dies bedeutet aber gleichzeitig einen Höchstwert des Dichroismus der geordneten am Cellophan adsorbierten Moleküle. Eine Abnahme von p bei Veränderung der Wellenlänge des erregenden Lichtes kann, da ja der Emissionsprozess dadurch nicht verändert wird, nur (wie es auch J a b ł o ŋ s k i annimmt) dadurch verursacht werden, dass für die Absorption nun auch Komponenten des Lichtvektors senkrecht zur ursprünglichen Vorzugsrichtung wirksam werden. Damit muss auch der Dichroismus der geordneten Moleküle abnehmen, und dieser verschwindet ganz für eine einfallende Lichtart, die für alle Azimute des Lichtvektors gleich stark absorbiert wird, d. h. für die das einzelne Molekül keine optische Anisotropie mehr besitzt; für eben diese Wellenlänge des Primärlichtes muss aber auch p in der Glyzerinlösung gleich null werden. Es müssen somit unter diesen allerdings vielleicht etwas zu vereinfachten Voraussetzungen p in der ungeordneten Lösung und D in dem teilweise geordneten Adsorbat im Wesentlichen die gleiche Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweisen. Da dies nicht der Fall ist, muss wohl ausser der teilweisen Ordnung für den Dichroismus der gefärbten Cellophanfolien auch eine deformierende Wirkung der äus-

seren Kräfte auf die bei der Absorption wirksamen Oszillatoren angenommen werden. Vielleicht wäre es möglich, den Beobachtungen auch ohne Annahme einer solchen zusätzlichen Wirkung durch die J a b l o ň -skische Theorie gerecht zu werden, indem man sie in ihrer allgemeinsten Form anwendet; doch scheint es mir nicht statthaft, dem Emissionsoszillator dabei Eigenschaften zuzuschreiben, die stark von denen des linearen Oszillators abweichen.

Brüssel, Université Libre, Dezember 1935.

Eingegangen am 3 Januar 1936.

The following table shows the results of the experiments conducted on the effect of temperature on the rate of reaction between hydrogen peroxide and potassium iodide. The reaction is catalyzed by the presence of a small amount of potassium iodide. The rate of reaction was measured by the volume of oxygen gas evolved in a given time.

Temperature (°C)	Time taken for 10 cm ³ of oxygen to be evolved (s)	Rate of reaction (cm ³ O ₂ / s)
10	120	0.083
20	60	0.167
30	30	0.333
40	15	0.667
50	8	1.250

The results of the experiment show that the rate of reaction increases as the temperature increases. This is because the molecules of hydrogen peroxide and potassium iodide have more kinetic energy at higher temperatures, and therefore they collide more frequently and with more energy. This leads to a higher number of successful collisions, which results in a faster rate of reaction.

The graph below shows the relationship between the rate of reaction and the temperature. The rate of reaction increases exponentially with temperature.

The following table shows the results of the experiment conducted on the effect of concentration on the rate of reaction between hydrogen peroxide and potassium iodide. The reaction is catalyzed by the presence of a small amount of potassium iodide. The rate of reaction was measured by the volume of oxygen gas evolved in a given time.

Concentration of H ₂ O ₂ (mol/l)	Time taken for 10 cm ³ of oxygen to be evolved (s)	Rate of reaction (cm ³ O ₂ / s)
0.1	120	0.083
0.2	60	0.167
0.3	40	0.250
0.4	30	0.333
0.5	24	0.417

The results of the experiment show that the rate of reaction increases as the concentration of hydrogen peroxide increases. This is because there are more molecules of hydrogen peroxide available to react with the potassium iodide catalyst, leading to a higher number of successful collisions and a faster rate of reaction.

Peter Pringsheim und H. Vogels.

Bemerkung über die negative Polarisation gewisser Fluoreszenzbanden von adsorbierten Farbstoffen bei tiefen Temperaturen.

J a b l o ń s k i hat in letzter Zeit eine Reihe sehr interessanter Arbeiten über die Fluoreszenz und Phosphoreszenz an Cellophanfilmen adsorbierter Farbstoffe veröffentlicht¹⁾. In der letzten dieser Publikationen zeigt er, dass die nur bei tiefen Temperaturen im Nachleuchten auftretende orangegelbe Bande eines Trypaflavin-Cellophan-Phosphors sowie auch eines Euchrysin-Cellophan-Phosphors eine partielle negative Polarisation aufweist, d. h. dass bei Erregung mit linear polarisiertem Licht der Vorzugsvektor der Sekundärstrahlung um 90° gegen den der Primärstrahlung gedreht ist. Ebenso wie alle seine sonstigen Beobachtungen vermag er auch diese durch die Annahme einer partiellen Ordnung der an sich anisotropen Oszillatoren der Farbstoffmoleküle durch die Anlagerung an die ihrerseits anisotrope Folie zu deuten. Da der J a b l o ń s k i s c h e Befund mit älteren von uns veröffentlichten Resultaten in einem gewissen Widerspruch zu stehen schien, haben wir hierüber einige neue Versuche angestellt.

J a b l o ń s k i s Messungen beziehen sich, soweit uns bekannt, insofern es sich um die negative Polarisation des Euchrysin- und Trypaflavin-nachleuchtens handelt, ausschliesslich auf Cellophan- und Cellonphosphore. Es schien nicht ganz ausgeschlossen, dass das Phänomen nur auf solche beschränkt sei, was dann allerdings nicht mit der oben erwähnten Erklärung im Einklang stünde. Denn wenn eine teilweise Ordnung der Oszillatoren die Ursache sein soll, so muss auch bei vollkommener Unordnung,

¹⁾ A. J a b l o ń s k i. Nature 133, 140, 1934. Acta Phys. Pol. 3, 421, 1934. ZS. f. Phys. 96, 238, 1935. Acta Phys. Pol. 4, 311, 1935. Für die Zusendung eines Korrekturabzuges dieser letzten Arbeit sind wir Herrn J a b l o ń s k i zu besonderem Dank verpflichtet.

also bei Einbettung der Farbstoffmoleküle in ein isotropes Medium, bei Erregung mit polarisiertem Licht die negative Polarisation der Sekundärstrahlung in die Erscheinung treten. Dies ist, wie wir uns überzeugt haben, tatsächlich der Fall. Die Beobachtungen erfolgten ebenso wie bei unseren älteren und bei Jabłoński's Messungen im durchfallenden Licht, die Polarisationsgrade wurden mit Savartplatte und Glasplattensatz bestimmt. Dieser „Analysator“ war als ganzes um eine horizontale, in der Beobachtungsrichtung liegende Axe drehbar, sodass nicht nur „positive Polarisation“ (mit vertikalem elektrischem Vorzugsvektor) sondern jede beliebig orientierte, insbesondere auch „negative Polarisation“ nachgewiesen und kompensiert werden konnte¹⁾. Das orangegelbe Nachleuchten des Trypaflavins zeigte sowohl in Gelatine als in Glycerin bei -180° und bei Erregung mit polarisiertem Licht eine sehr deutliche negative Polarisation, während das grünliche Nachleuchten sowohl als die gleichfarbige Fluoreszenz bei Zimmertemperatur unter im übrigen gleichen Versuchsbedingungen positiv polarisiert ist (Tab. 1). Bei Erregung mit na-

Tabelle I.

Polarisation der Lumineszenzstrahlung von Trypaflavinpräparaten bei Erregung mit polarisiertem Licht.

	Fluoreszenz bei $+20^\circ$	Phosphoreszenz bei $+20^\circ$	Nachleuchten bei -180°
Gelatine	+ 13%	+ 12%	— 9%
Glycerin	+ 34%	—	— 13%
Silikagel	+ 10%	+ 10%	0%

türlichem Licht ist in beiden Fällen das Nachleuchten vollkommen unpolarisiert, d. h. das Medium ist wirklich innerhalb der Versuchsfehler isotrop, es existiert keinerlei Vorzugsorientierung der Farbstoffmoleküle. Nun ist das Auftreten einer nach längeren Wellen zu verschobenen Bande im Nachleuchten zahlreichen Farbstoffe (bei Jabłoński $M \rightarrow N$ -Banden genannt) schon ziemlich lange bekannt und alle früheren Beobachtungen hatten für diese Banden im Gegensatz zu den Phosphoreszenzbanden bei

¹⁾ Wir haben mit diesem Apparat uns auch davon überzeugt, dass das Verschwinden der Fluoreszenzpolarisation bei Veränderung der Wellenlänge des erregenden Lichtes nicht etwa durch eine allmähliche Drehung der Polarisationssebene vorgetäuscht wird: ist die erregende Wellenlänge so gewählt, dass die Streifen im Analysator verschwinden, so kommen sie auch bei keinem anderen Azimut desselben wieder zur Erscheinung.

Zimmertemperatur keinerlei Polarisation ergeben¹⁾. Dies gilt in besonders auffallender Weise auch für Äskulin, etwa in festem Zucker gelöst, für das schon bei Zimmertemperatur die nach längeren Wellen zu verschobene Bande im Nachleuchten vorherrscht. Da nach unseren neuen Messungen dies für Trypaflavin nicht mehr zutrifft, haben wir mit der selben Apparatur eine Anzahl anderer Farbstoffe nochmals untersucht. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt: sie bestätigen durchaus die älteren von

Tabelle II.

Polarisation des Nachleuchtens verschiedener Farbstoffe bei -180° .

Farbstoff	Lösungsmittel	Nachleuchtfarbe	p
Fluoreszein	Gelatine	gelblich, schwach	~ 0
"	Glycerin	gelblich, sehr schwach	?
Eosin	Gelatine	rot, schwach	~ 0
"	Glycerin	rot, kräftig	0
Rhodamin 6 G	Gelatine	rötlich, schwach	~ 0
"	Glycerin	" "	0
Akridinrot	Gelatine	" ? "	?
"	Glycerin	sehr schwach	?
Akridinorange	Gelatine	rot, mittel	- 4%
"	Glycerin	rot, mittelstark	- 5%
Rhodulinorange	Gelatine	rötlich, mittel	- 7,5%
Chininsulfat	Gelatine	grün, sehr kräftig	0
Äskulin *)	Gelatine	grün, stark	0

*) Nachleuchten auch bei 20° grün, $p = 0$.
Fluoreszenz bei 20° blau; $p = + 32\%$.

uns gemachten Angaben, und zeigen, dass Trypaflavin eine Ausnahme bildet; nur das ihm verwandte Akridinorange sowie Rhodulinorange zeigten gleichfalls eine freilich sehr viel schwächere negative Polarisation. Im übrigen muss betont werden, dass J a b ł o ń s k i für die „ $M \rightarrow N$ -Bande“ des Rhodulingelb-Cellophan-Phosphors ebenfalls keine negative sondern nur eine im Vergleich mit der „ $F \rightarrow N$ -Bande“ sehr geringe positive Polarisation findet; auch stehen alle diese Beobachtungen in keinem prinzipiellen Widerspruch zur J a b ł o ń s k i'schen Theorie. Es bleibt die früher schon gemachte Annahme bestehen, dass die für die „ $M \rightarrow N$ -Banden“ -

1) A. Carrelli u. Peter Pringsheim. ZS. f. Phys. 18, 317, 1923.
P. Pringsheim u. S. J. Wawilow. ZS. f. Phys. 37, 705, 1936.
H. Vogels, Thèse, Bruxelles, 1935.

emission massgebenden Oszillatoren eine andere Anisotropie besitzen als diejenigen, die im gewöhnlichen Fluoreszenzprozess wirksam sind.

Zu untersuchen war schliesslich noch warum wir für die Adsorbate von Trypaflavin an Silikagel, deren Phosphoreszenz im Hochvakuum bei 20° einen Polarisationsgrad von 7% aufwies, nicht auch eine negative Polarisation des Nachleuchtens bei—180° gefunden haben; sie hätte in Analogie zu den Beobachtungen an Gelatine- und Glyzerinpräparaten etwa 5% betragen müssen, was uns schwerlich hätte entgehen können. Wir haben zunächst mehrere der alten vor etwa Jahresfrist hergestellten und seither im Hochvakuum aufbewahrten Trypaflavingele nochmals auf die Polarisation ihrer Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei Zimmertemperatur untersucht¹⁾ und uns dabei davon überzeugt, dass diese nunmehr bei allen Präparaten zwischen 9 und 10% betrug, also merklich höher lag als bei den frisch hergestellten Gelen. Da die Versuchsanordnung in nichts gegen die früher verwandte verändert war, scheint an der Realität dieser Zunahme kaum ein Zweifel möglich; die Ursache dafür bildet den Gegenstand weiterer Untersuchungen. Eine negative Polarisation des gelben Nachleuchtens bei — 180° konnten wir wieder nicht feststellen; sie betrug bestimmt weniger als 2%, während wir nach dem Befund an den Gelatine- und Glyzerin-Präparaten mindestens 7% erwartet hatten.

Eine Erklärung dieses Widerspruches sind wir zur Zeit zu geben nicht in der Lage, doch schien es uns notwendig darauf hinzuweisen, dass er wirklich besteht und nicht etwa in unseren älteren Versuchen durch ungenügende Messgenauigkeit vorgetäuscht wurde.

Bruzelles, Université Libre, Faculté des Sciences appliquées.

Eigegangen am 20. März 1936.

¹⁾ Diese Messungen müssen wegen der körnigen Struktur des Gels im „auffallenden Licht“ gemacht werden. Vergl. H. Vogels, l. c.

A. Piekara.

Nouveaux appareils de laboratoire pour production des hautes tensions, fonctionnant sur courant continu.

1. „Multiplificateur de tension“ et „doubleur de tension“.

Nowe aparaty laboratoryjne do otrzymywania wysokich napięć ze źródła prądu stałego.

1. „Multiplikator napięcia“ i „zdwojacz napięcia“.

Streszczenie.

Prace laboratoryjne wymagają nieraz źródła prądu stałego o wysokim napięciu, lecz małej mocy. Do takiego rodzaju prac należą: badanie zjawiska Kerra, badanie własności dielektryków w silnym polu elektrycznym, prace z licznikami Geigera i Geigera-Müllera i t. p. W niniejszym artykule opisane są dwa przyrządy laboratoryjne, które służą do wytwarzania prądu stałego o wysokim napięciu i o mocy, wystarczającej do powyższych celów. Przyrządy te zasilane są z sieci prądu stałego, lub z baterji akumulatorów, lub też z baterji suchych ogniów.

1. Schemat multiplikatora napięcia przedstawia fig. 1. Kondensatory C_1, C_2, \dots, C_n , połączone w szereg, ładowane są w szybkiej kolejności jeden po drugim, każdy do napięcia V_0 . Ładowanie to uskutecznia rotor R , poruszany motorkiem elektrycznym. Na zaciskach baterji kondensatorów otrzymuje się napięcie V , n razy wyższe od napięcia pierwotnego V_0 (gdy multiplikator nie jest obciążony). Szereg gniazd: $0, 1, 2, \dots, n$ służy do wybierania dowolnego napięcia, będącego wielokrotnością V_0 . Kondensator C służy do tłumienia ewentualnych wahań napięcia, gdy przyrząd jest obciążony.

Multiplikator napięcia, skonstruowany w Pracowni Fizycznej w Rydzynie (fig. 2), składa się z 20 kondensatorów (dielektryk — papier parafinowany), każdy o pojemności $1\mu F$ i wytrzymałości $1750 V$. Zasilany z baterji $500 V$ dostarcza napięcia stałego około $10000 V$. Zastosowany został narazie jako źródło napięcia do badania zjawiska Kerra¹⁾, oraz do badania wpływu pola elektrycznego na własności dielektryczne ciał.

Fig. 3 przedstawia inny typ multiplikatora napięcia²⁾. Jest to model szkolny, o napędzie ręcznym, czterdziestokrotniający napięcie wejściowe. Pozwala na wykonanie wszystkich doświadczeń z zakresu elektrostatyki, z sieci $220 V$, lub z baterji ogniwi.

Warto wspomnieć o zastosowaniu multiplikatora napięcia do cechowania elektrometru. Stosuje się do tego celu szereg napięć: $V_0, 2V_0, 3V_0, \dots, nV_0$, dostarczanych przez multiplikator. Rozporządzając dobrym woltomierzem, np. do $250 V$, można wycechować elektrometr do $10000 V$. Dokładność cechowania, tak dla napięć niskich jak i wysokich, jest wielka: błąd jest mniejszy od $0,1\%$.

W tekście francuskim autor podaje wzory (1) i (2), przy pomocy których można obliczyć napięcie dostarczone przez multiplikator napięcia, gdy ten jest obciążony, oraz wahania napięcia, które się wówczas pojawiają. Szczegóły, dotyczące teorii przyrządu oraz jego ulepszeń, zostaną opublikowane w następnych częściach tej pracy.

2. Jeśli do danych celów laboratoryjnych wystarcza napięcie 1000 — $2000 V$, to zamiast multiplikatora napięcia korzystniej jest zastosować aparat stosunkowy prostszy, mianowicie „zdwajacz napięcia”. Aparat ten podwaja napięcie prądu stałego, a ma tę zaletę w stosunku do multiplikatora, że *nie posiada żadnej części ruchomej*.

Schemat zdwajacza napięcia przedstawia fig. 4. W obwodzie złożonym z lamp neonowych N_1 i N_2 , z kondensatora C_3 i oporu R_3 odbywają

¹⁾ Tytułem przykładu przytoczę parę danych liczbowych. Stosowana komórka Kerra była typu prof. K. Zakrzewskiego, o wymiarach identycznych z temi, jakie podaje prof. Zakrzewski w swojej pracy (Acta Phys. Pol. 3, 291, 1934). Multiplikator, zasilany z sieci $220 V$, dostarczał napięcia $4400 V$. Po załączeniu komórki, napełnionej takimi cieczami jak: heksan, dwusiarczek węgla i t. p., napięcie obniża się nie więcej jak o 1% i utrzymuje się na stałym poziomie, bez wahań. Bez kondensatora wyrównawczego C wahania napięcia nie przekraczają $0,1\%$. W tych warunkach dla dwusiarczku węgla kąt skręcenia analizatora wynosił prawie 4° ; i chociaż dokładność analizatora (półcieniowego) była bardzo duża (do $1'$), to jednak wahania napięcia, wynoszące $0,1\%$, nie powodowały dostrzegalnych zmian w analizatorze. Próby te wykonane zostały wspólnie z p. L. Kozłowskim, który opisane tu przyrządy stosuje przy badaniu zjawiska Kerra.

²⁾ Wykonany przez „Fabrykę Aparatów Elektrycznych Inż. K. Gaertig” w Poznaniu.

się drgania elektryczne relaksacyjne (à relaxation, Kippschwingungen) o częstotliwości słyszalnej, które przenoszą się poprzez kondensator C_2 na siatkę lampy katodowej K . Potencjał siatki obniża się samorzutnie w tych warunkach i drga dookoła pewnej wartości ujemnej. Gdy w jednej połowie okresu potencjał siatki staje się wyższym, kondensator C_1 ładuje się przez prostownik P_1 do napięcia V_0 . W następnej połowie, gdy potencjał siatki staje się niższym, prąd anodowy zanika i kondensator C_1 , jako połączony przez opór R_1 szeregowo ze źródłem prądu, ładuje kondensator C do napięcia niemal podwójnego. Kondensator ten, dzięki prostownikowi P , nie może się rozładować i napięcie jego, po pewnym krótkim czasie, dochodzi do $2V_0$. Dla kontroli działania aparatu można w obwodzie drgań relaksacyjnych włączyć telefon. Do podwajania napięć $V_0 < 400$ V można stosować jedną lampę neonową, do napięć wyższych — dwie, lub więcej. Lampy neonowe powinny odznaczać się dużą różnicą pomiędzy napięciem zapalenia i napięciem gaśnięcia (lampy ze spiralnymi elektrodami i z wbudowanym oporem, lub większe modele „ograniczników napięcia” bez oporu). Widok zewnętrzny aparatu przedstawia fig. 5.

Dane liczbowe, dotyczące zdwajacza napięcia, podane są w objaśnieniu schematu (fig. 4). Opór R_1 jest oporem wymiennym, zależnym od mocy, jaka ma być z aparatu pobrana. Rolę jego ilustruje wykres (fig. 6). Trzy krzywe przedstawiają zależność uzyskanego napięcia (napięcie wejściowe V_0 wynosiło 700 V) od natężenia dostarczonego prądu, dla trzech różnych wartości oporu R_1 . Grube części krzywych odpowiadają najkorzystniejszym warunkom. Oto dwa przykłady: (a) komórka K e r r a³⁾ napełniona dwusiarczkiem węgla: $i = 4 \mu\text{A}$, $V = 1361$ V, $R_1 = 0,5$ M Ω ; (b) komórka K e r r a napełniona 50%-wym roztworem nitrobenzenu w heksanie: $i = 40 \mu\text{A}$, $V = 1311$ V, $R_1 = 0,25$ M Ω .

Napięcie, jakie dostarcza zdwajacz napięcia, odznacza się zupełną stałością.

Pracownia Fizyczna Gimn. im. Sułkowskich w Rydzynie.

Rękopis otrzymany dn. 3 stycznia 1936.

On emploie souvent dans les travaux de laboratoire des sources de courant continu de haute tension mais de faible puissance. A cette sorte des travaux appartiennent par exemple: les recherches sur l'effet K e r r, l'examen des corps isolants soumis à l'action d'un champ électrique in-

³⁾ Ten sam model prof. K. Z a k r z e w s k i e g o, l. c.

tense, les travaux à l'aide des compteurs de Geiger et de Geiger-Müller, etc. Nous décrivons dans cet article deux appareils qui fournissent un courant continu de haute tension et de puissance suffisante pour les études mentionnées ci-dessus. Ces appareils fonctionnent sur le secteur continu, ou sur une batterie d'accumulateurs ou de piles.

1. Le multiplicateur de tension est représenté schématiquement dans la fig. 1. Les condensateurs C_1, C_2, \dots, C_n mis en série sont chargés

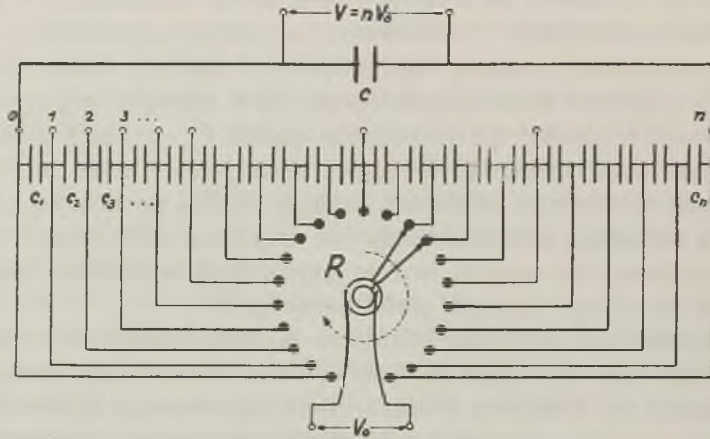


Fig. 1.

Schéma d'un multiplicateur de tension.

successivement à l'aide d'un contacteur à rotation R portant deux curseurs qui glissent sur des plots fixés sur une plaque isolante mis en mouvement par un moteur électrique. Aux bornes de la batterie de condensateurs se produit une tension V qui est n fois plus élevée que la tension primitive V_0 (si l'appareil ne débite pas de courant). Une série de douilles: $0, 1, 2, \dots, n$ permet de choisir une tension quelconque multiple entier de la tension primitive V_0 . Le condensateur C sert comme amortisseur des vibrations de la tension qui se produisent lorsque l'appareil dépense de l'énergie électrique.

Le multiplicateur de tension construit au Laboratoire de Rydzyna (fig. 2) se compose de 20 condensateurs au papier impregné (capacité: $1 \mu\text{F}$, tension d'essai: 1750 volts). Alimenté sur une batterie de 500 volts, il fournit une tension continue de 10000 volts. On l'a appliqué au Laboratoire pour l'étude de l'effet Kerr⁴⁾ et pour l'examen de corps isolants soumis à l'action d'un champ électrique intense.

⁴⁾ A titre d'exemple nous donnons ici quelques données numériques. On a employé une cellule de Kerr de forme et de dimensions indiquées par M. le prof. K. Z a k r z e w s k i (Acta Phys. Pol. 3, 291, 1934). Le multiplicateur de tension étant

La fig. 3 montre un autre modèle du multiplicateur de tension ⁵⁾, servant pour l'enseignement de l'électrostatique. Le rotateur est mis en mouvement à l'aide d'une manivelle. Le nombre de condensateurs est de 40. Cet appareil, alimenté sur le secteur continu de 220 volts (ou sur une batterie de piles), fournit une tension continue de 8800 volts, qui suffit pour l'exécution de toutes les expériences électrostatiques.

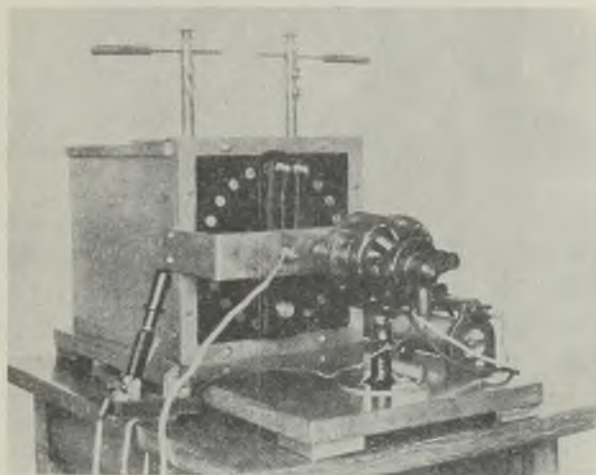


Fig. 2.

Le multiplicateur de tension (modèle de laboratoire).

Mentionnons qu'on peut appliquer le multiplicateur de tension à l'étalonnage d'un électromètre, en faisant usage de la série des tensions: $V_0, 2V_0, 3V_0, \dots, nV_0$ fournies par le multiplicateur. En se servant d'un bon voltmètre, pour 250 volts p. ex., on peut étalonner un électromètre

alimenté sur secteur continu de 220 volts produisait une tension de 4400 volts. Lorsque la cellule, remplie de tels liquides comme le sulfure de carbone, l'hexane etc., est placée sur son circuit, la tension s'abaisse de 1% au maximum et reste ensuite constante. On a constaté que même sans condensateur amortissant C les vibrations de tension ne dépassent pas 0,1%. Dans ces conditions nous avons observé pour le sulfure de carbone une rotation de l'analysateur de 4° environ. Quoique la précision de l'analysateur (à pénombre) était très grande (à 1' près), les vibrations de tension restaient tout-à-fait inobservables. Ces essais étaient effectués en commun avec M. L. Kozłowski qui utilise les appareils décrits ici pour l'étude du phénomène de Kerr.

⁵⁾ Construit par la maison „Fabryka Aparatów Elektrycznych Inż. K. Gaertig” à Poznań (Pologne).

jusqu'à 10000 volts. La précision de cette méthode, aussi bien pour les basses tensions que pour les hautes tensions, est très grande: l'erreur com mise est plus petite que 0,1%.

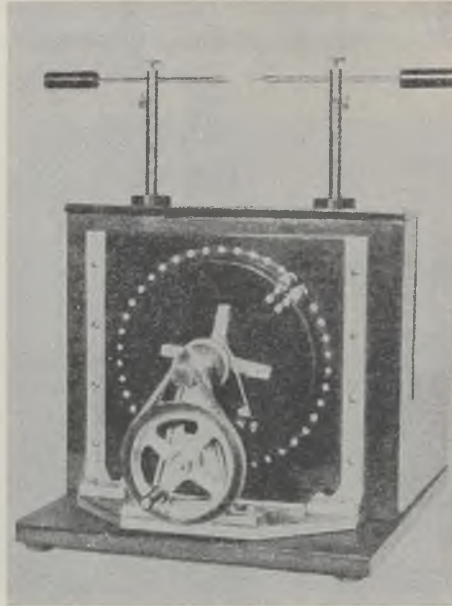


Fig. 3.

Le multiplicateur de tension (modèle de l'école).

L'auteur a établi des formules permettant de calculer la puissance et la valeur V de la tension fournie par un multiplicateur de tension quand il débite le courant. Dans le cas, où le nombre n de condensateurs est considérable par rapport à 1 ($n \gg 1$), on obtient:

$$V = n V_0 \frac{\sqrt{\frac{\nu C R}{2} \left(1 - e^{-\frac{2}{\nu C R}}\right)}}{1 + \frac{n-1}{2} \left(1 - e^{-\frac{1}{\nu C R}}\right)}, \quad (1)$$

où C désigne la capacité de chaque condensateur, R la résistance du circuit et ν — le nombre de tours par seconde du contact tournant R . Si aucun filtre n'est pas employé, des pulsations de la tension $\left(\pm \frac{1}{2} \Delta V\right)$

se produisent avec une fréquence $n\nu$. La valeur relative $p = \frac{\Delta V}{V}$ peut être calculée d'après la formule:

$$p = \frac{1 - e^{-\frac{1}{\nu CR}}}{\sqrt{\frac{\nu CR}{2} \left(1 - e^{-\frac{2}{\nu CR}}\right)}} \quad (2)$$

Posons p. ex.: $\nu = 20 \text{ sec}^{-1}$, $C = 1 \mu\text{F}$, $R = 5 \text{ M}\Omega$; on trouve $p = 0,01$. Ces pulsations peuvent être considérablement diminuées par un simple filtrage: une capacité et une résistance (non figurant sur le dessin) mise en série.

Le calcul dans le cas général ainsi que les perfectionnements apportés au multiplicateur de tension seront publiés dans des communications ultérieures.

Evidemment, le principe de transformation du courant continu

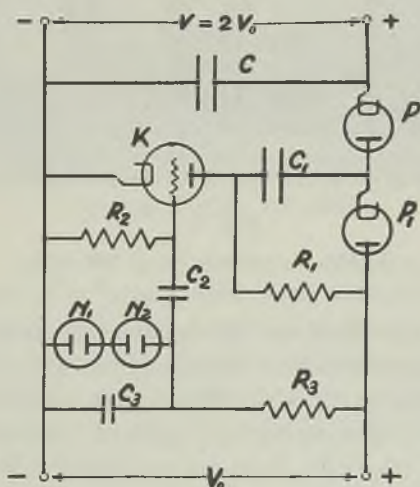


Fig. 4.

Schéma d'un doubleur de tension. $C = 1 - 4 \mu\text{F}$ (tension d'essai: 2000 volts); $C_1 = 1 - 4 \mu\text{F}$ (tension d'essai: 1000 volts); $C_2 = 10000 \text{ cm}$; $C_3 = 5000 \text{ cm}$; $R_1 = 0,1 - 0,5 \text{ M}\Omega$; $R_2 = 2 - 10 \text{ M}\Omega$; $R_3 = 3 \text{ M}\Omega$; K — lampe triode; N_1, N_2 — lampes au néon; P_1 et P_2 — tubes redresseurs (ou triodes ordinaires dont la grille et la plaque sont réunies).

à l'aide d'un système de condensateurs n'est pas neuf⁶⁾. L'auteur espère toutefois que l'appareil décrit dans cette publication présentera un certain intérêt pour les laboratoires par sa simplicité et ses diverses applications.

2. Si on veut obtenir une tension de 1000—2000 volts il est préférable d'employer au lieu du multiplicateur de tension un appareil relativement plus simple: c'est un „doubleur de tension”, qui double une tension continue quelconque. Il présente cet avantage par rapport au multiplicateur de tension, *qu'il ne contient aucune partie mobile*.

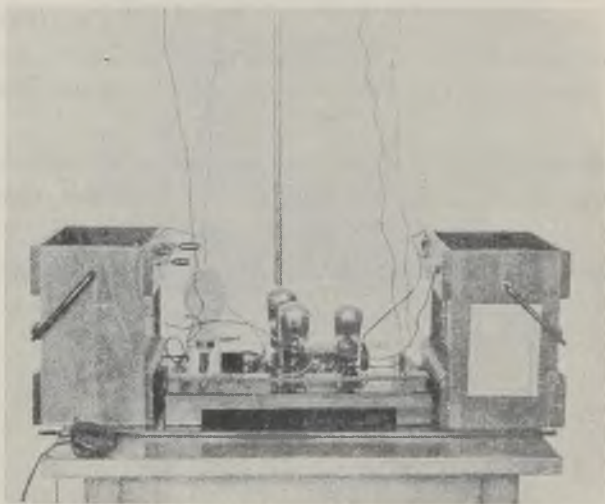


Fig. 5.

Le doubler de tension ($V_0 = 700$ volts).

Le schéma d'un doubleur de tension est indiqué sur la fig. 4. Dans un circuit, comprenant deux lampes au néon N_1 et N_2 , un condensateur C_3 et une résistance R_3 , se produisent les oscillations à relaxation d'une fréquence sonore. Ces oscillations agissent à travers un condensateur C_2 sur la grille d'une triode K . Dans ces conditions le potentiel de la grille devient négatif et varie périodiquement. Dans une des demi-périodes le potentiel de la grille augmente et permet de charger le condensateur C_1 jusqu'à la tension V_0 . Pendant la seconde demi-période le potentiel de la grille s'abaisse et le courant de plaque devient nul. Le condensateur C_1 grâce au redresseur P_1 se trouve mis en série sur le circuit à l'aide de la résistance R_1 . Le condensateur C se charge donc à travers le redresseur

⁶⁾ Cf. K. Thiele, Funk-Bastler, Nr. 39, p. 619, 1931.

P jusqu'à une tension, qui après un temps très court atteint la valeur de $2V_0$. Pour le contrôle du fonctionnement de l'appareil on peut intercaler un haut-parleur en série sur le circuit comprenant les lampes au néon. Pour doubler des tensions V_0 inférieures à 400 volts, on peut employer une lampe au néon, tandis que pour des tensions plus élevées il faut employer

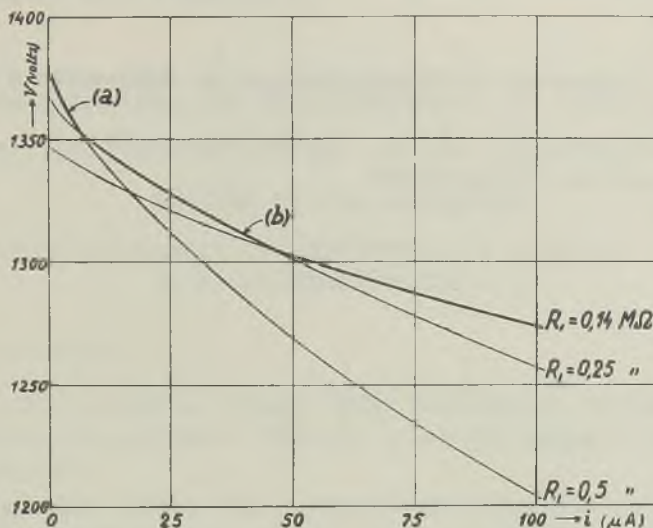


Fig. 6.

Courbes de la tension (d'un doubleur de tension) se rapportant à une tension d'alimentation de 700 volts.

deux lampes ou plus. Ces lampes doivent se caractériser par une grande valeur de la différence entre les tensions d'amorçage et de désamorçage. L'auteur a utilisé les lampes au néon avec électrodes spirales de Philips (munies d'une résistance) ainsi que les grands modèles de „limiteurs de tension" (sans résistance). La fig. 5 montre l'aspect général d'un doubleur de tension ($V_0 = 700$ volts).

Les données numériques relatives au doubleur de tension sont indiquées sous le schéma de la fig. 4. R_1 est une résistance échangeable, dont la valeur doit être adaptée à la puissance dépensée dans le récepteur employé. Le graphique ci-dessus représente la tension obtenue V en fonction du courant i , fourni par l'appareil lorsque la tension d'alimentation $V_0 = 700$ volts (fig. 6). Les trois courbes se rapportent à trois différentes résistances R_1 . Les parties des courbes tirées en trait gros indiquent quelle valeur de R_1 correspond à la tension maximum aux bornes d'un ré-

cepteur qui laisse passer un courant i . A titre d'exemple donnons quelques chiffres relatifs à la cellule de K e r r ⁷⁾: (a) la cellule remplie de sulfure de carbone: $i = 4 \mu\text{A}$, $V = 1361$ volts, $R_1 = 0,5 \text{ M}\Omega$; (b) la même cellule contenant un mélange de nitrobenzène et d'hexane d'une concentration (en masse) de 50%: $i = 40 \mu\text{A}$, $V = 1311$ volts, $R_1 = 0,25 \text{ M}\Omega$.

La tension fournie par le doubleur de tension est d'une stabilité remarquable.

Laboratoire de Physique du Lycée im. Sułkowskich à Rydzyna.

Manuscrit reçu le 3 janvier 1936.

⁷⁾ Le même modèle que celui du prof. K. Z a k r z e w s k i, l. c.

Bolesława Twarowska.

Sur les spectres de fluorescence de biacenaphtylidène, de fluorocyclène et de fluorene à l'état solide et en solution.

O widmach fluorescencji biacenaftylidenu, fluorocyklenu i fluorenu w stanie stałym i w roztworze.

Streszczenie.

W pracy niniejszej badano widma fluorescencji biacenu¹⁾ (biacenaftylidenu), fluorocyklenu i fluorenu w stanach stałych i w roztworze w orto-ksylenie.

Cząsteczka biacenu (fig. 1) stanowi jak gdyby składową część cząsteczki fluorocyklenu. Grupa $C=C$ jest w niej osłonięta grupami naftalenowemi. Wobec tego wpływ rodzaju rozpuszczalnika i temperatury powinien zaznaczyć się silniej dla biacenu niż dla fluorocyklenu, co zostało stwierdzone w pracach poprzednich^{2), 3), 4)}.

Cząsteczka fluorenu posiada budowę stosunkowo mało skomplikowaną.

Zauważono, że wszystkie trzy barwniki fluoryzują nie tylko w roztworach ciekłych lub stałych, ale i w postaci naturalnej proszków drobno-kryształicznych, bez dodania jakiegokolwiek obcego ciała (rozpuszczalnika), któreby izolowało cząsteczki barwnika między sobą, tworząc centra fluorescencji⁵⁾.

Do badania fluorescencji kryształów barwników używano aparatury, przedstawionej schematycznie na fig. 2. Światło chłodzonej lampy rtęciowej Z , skupione zapomocą soczewki L_1 , padało na lustro niklowe K ; po odbiciu skupione powtórnie przez soczewkę L_2 przechodziło przez filtr fioletowy Schotta lub szkło Wooda i padało na warstwę proszku kryształicznego danego barwnika, umieszczonej na szkiełku przezroczystym A w pudełku, wyłożonym czarnym aksamitem.

¹⁾ Spis literatury na końcu tekstu francuskiego.

Na tych samych kliszach fotografowano widmo łuku rtęciowego, rozproszonego przez matowe szkło mleczne, stosując te same czasy naświetlania co dla widma fluorescencji. Okazało się, że zaczernienie kliszy wywołane przez światło rozproszone w tej dziedzinie widmowej, w której występują pasma fluorescencji, jest praktycznie biorąc niedostrzegalne.

Dla kryształów czystego biacenu (bez dodania rozpuszczalnika) widmo fluorescencji jest przesunięte w stronę fal długich względem widma fluorescencji roztworów (fig. 3, tablica 1).

W temperaturze — $180^{\circ}C$ pasma są nieco ostrzejsze, lecz widmo jest znacznie mniej zróżniczkowane niż widmo fluorescencji roztworu biacenu w orto-ksylenie.

Widmo fluorescencji roztworów fluorocyklenu było badane poprzednio przez M. M a k o w i e c k ą. W temperaturze — $180^{\circ}C$ otrzymujemy pasma ostrzejsze i wzrost ich liczby z 4 do 8 (fig. 4, tablica 2).

Pasma fluorescencji kryształów czystego fluorocyklenu są podobnie jak dla biacenu przesunięte w stronę fal długich względem pasm fluorescencji roztworu. W temperaturze — $180^{\circ}C$ widmo fluorescencji czystych kryształów ulega zróżniczkowaniu w podobnym stopniu jak dla roztworu.

Widma fluorescencji fluorenu zachowują się odmiennie. Dla c z y s t y c h kryształów fluorenu i dla roztworu w orto-ksylenie pasma leżą w t e j s a m e j dziedzinie widmowej (fig. 5, tablica 3).

W temperaturze — $180^{\circ}C$ pasma fluorescencji kryształów c z y s t e g o fluorenu są znacznie silniej zróżniczkowane niż dla roztworu (fig. 5, tablica 3, fig. 7); pozatem w tej temperaturze występuje fosforescencja kryształów czystych oraz roztworu (fig. 6 i 7, tablica 3). Pasma fosforescencji pierwszych stanowią część długofalową pasm fosforescencji roztworu fluorenu w orto-ksylenie.

Różne zachowanie się widm fluorescencji roztworów stałych lub ciekłych oraz kryształów czystych (bez dodania rozpuszczalnika) możnaby wyjaśnić, przypuszczając, że w przypadku cząsteczek barwnika bardzo skomplikowanych na rozmycie pasm wpływają silniej oddziaływania takich samych cząsteczek, niż cząsteczek rozpuszczalnika; dla mniej skomplikowanych odwrotnie — silniejsze rozmycie pasm powodowałyby oddziaływania cząsteczek innego rodzaju. Przykładem dla pierwszego przypadku byłyby biaceni i fluorocyklenu, dla drugiego fluorenu.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu
Józefa Piłsudskiego w Warszawie.*

Rękopis otrzymany dn. 10 stycznia 1936.

Dans la présente note nous résumons les résultats de nos observations concernant la fluorescence de quelques colorants organiques: le biacénaphtylidène¹⁾, le fluorocyclène et le fluorène. Ces corps (fig. 1) ont été choisis comme représentants de trois types intéressants de structure moléculaire.

La molécule de biacène contient deux atomes des carbone à liaison double, accompagnés d'un groupe d'acénaphtène chacun. On peut attribuer à ce groupe $C=C$ les bandes d'absorption les plus intenses dont les différences de fréquence sont égales à la fréquence Ramanienne de vibreur $C=C$ ²⁾. L'influence de la nature du solvant et de la température est plus marquée dans ce cas, que dans celui du fluorocyclène^{3, 4)}.

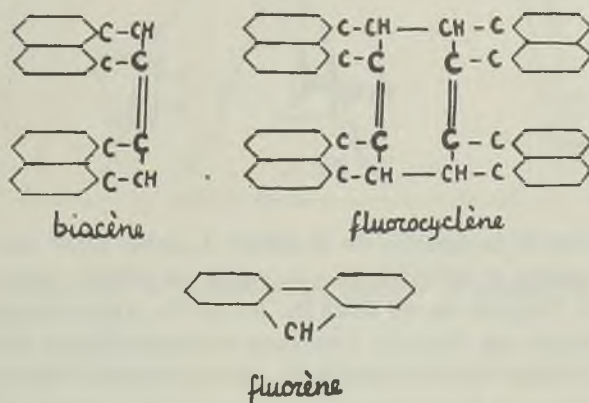


Fig. 1.

La molécule du fluorocyclène est formée de deux molécules de biacène (biacénaphtylidène) moins deux atomes d'hydrogène. Le groupe $C=C$, placé à l'intérieur de la molécule est entouré par les 4 groupes naphthaléniques.

Le fluorène représente un type de molécule relativement peu complexe.

Nous avons constaté que tous les colorants étudiés ici fluorisent, non seulement en solution liquide ou solide, mais aussi sous la forme de poudre cristalline. Dans ce cas les molécules du corps fluorisant ne sont pas isolées les unes des autres par les molécules du solvant qui permettent la formation des „centres”⁵⁾ de fluorescence.

Dans cette note nous ne présentons que les résultats expérimentaux sans donner une analyse plus détaillée.

Appareillage.

Pour l'étude de la fluorescence de ces poudres des colorants nous nous sommes servis du dispositif expérimental représenté dans la fig. 2.

La fluorescence était excitée par la lumière d'une lampe à mercure Z, bien refroidie, du modèle employé souvent dans notre laboratoire.

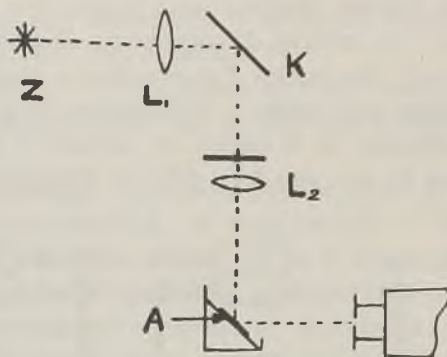


Fig. 2.

Le faisceau de la lumière de la lampe Z, après avoir passé par une lentille L_1 en quartz, et réfléchi par un miroir en nickel, passe par un filtre en verre de Wood ou un filtre de Schott, rencontre une seconde lentille L_2 , donnant un faisceau fortement condensé dirigé sur la couche fluorisante A . Cette couche constituée par une poudre fine du colorant étudié est étendue sur une plaque en verre transparent disposée dans une boîte dont les parois intérieures sont tapissées de peluche noire.

Le spectre de fluorescence était photographié à l'aide d'un spectrographe de Leiss à optique en verre et à dispersion de $40 \text{ \AA}/\text{mm}$ environ. On photographiait sur les mêmes plaques les spectres de fluorescence et les spectres du rayonnement excitateur diffusé par une plaque en verre dépoli par voie chimique. On utilisait les mêmes temps de pose. Ces expériences ont montré que dans le domaine spectral des bandes de fluorescence l'intensité de la lumière diffusée est tout à fait négligeable.

Pour les expériences à -180°C on s'est servi du dispositif décrit auparavant³⁾.

Les spectres de phosphorescence ont été photographiés à l'aide du dispositif employé par A. Jabłoński⁶⁾, en ajoutant à l'anneau entourant les plaques en quartz entre lesquelles se trouve le corps phosphorisant une tige métallique immergée dans l'air liquide pour maintenir la température -180°C .

Cristaux de biacénaphthylidène.

Dans les notes précédentes ^{2, 3}) nous avons étudié les variations des spectres de fluorescence des solutions du biacène dans divers solvants en fonction de la température.

La fluorescence de cristaux du biacène (sans solvant) est jaune - verdâtre tandis que celle des solutions du biacène est bleu-violette.

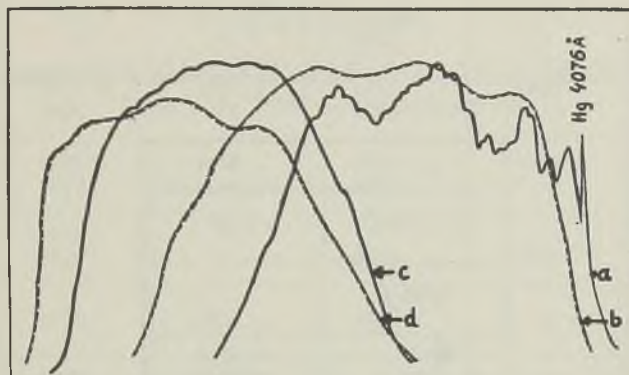


Fig. 3.

- a* — le microphotogramme du spectre de fluorescence de solution de biacène dans orto-xylène à $-180^{\circ} C$;
b — le même à la température $+16^{\circ} C$;
c — le microphotogramme du spectre de fluorescence des cristaux de biacène à $-180^{\circ} C$;
d — le même à $+16^{\circ} C$.

La fig. 3 reproduit les enregistrements microphotométriques des bandes de fluorescence de la solution du biacène dans l'o-xylène *a*) à $-180^{\circ} C$, *b*) à $+16^{\circ} C$ et sous forme cristalline (sans solvant), *c*) à $-180^{\circ} C$, *d*) à $+16^{\circ} C$.

On observe un décalage des bandes de la fluorescence des cristaux vers le rouge par rapport aux bandes de fluorescence des solutions. Pour les cristaux les bandes s'étendent de 5010 \AA à 6480 \AA (tableau 1), pour la solution de 4150 \AA à 5050 \AA . Le nombre des bandes dans le spectre de fluorescence des cristaux de biacène ne change pas lorsque la température descend jusqu'à $-180^{\circ} C$. Par contre, la température a une influence très marquée dans le cas d'une solution dans l'o-xylène ³).

Au lieu des larges bandes diffuses qui apparaissent à la température ordinaire, nous voyons à $-180^{\circ} C$ 18 bandes étroites.

L'intensité des bandes de faible fréquence (6480 Å et 5052 Å) tombe presque jusqu'à zéro dans les deux cas, des solutions et des cristaux, lorsque la température passe de + 16° C à — 180° C. En même temps des bandes nouvelles apparaissent du côté des ondes courtes: 4090 Å pour la solution et 4730 Å pour les cristaux. Un essai d'explication a été donné dans une note antérieure²⁾. Aucune phosphorescence n'a pas pu être décelée.

Tableau I.

Les longueurs d'ondes des maxima des bandes de fluorescence de cristaux de biacène aux températures — 180° C et + 16° C.

λ	λ
à — 180° C	à + 16° C
4730 Å	—
5010 5180	5010 Å 5090
5500 5680	5370 6110
—	6480

Cristaux et solution du fluorocyclène.

Les spectres de fluorescence des diverses solutions du fluorocyclène à la température ordinaire ont été étudiés par Mlle Makowiecka⁴⁾.

Nous avons trouvé que, à — 180° C, les 4 bandes de la fluorescence de solution du fluorocyclène dans l'o-xylène se divisent en 8 et, en outre, il apparaît une nouvelle bande de basse fréquence 5450 Å (tableau 2 et fig. 4).

Les bandes de fluorescence des cristaux de fluorocyclène, comme dans le cas du biacène, sont plus rapprochées du rouge que les bandes de fluorescence de la solution. A — 180° C elles se divisent en 9 bandes étroites.

On voit que pour la solution du fluorocyclène le nombre des bandes à — 180° C est plus petit que pour le biacène, quoique les groupes $C=C$ sont entourés par 4 groupes de naphtalène.

Tableau II.

Les longueurs d'ondes des maxima des bandes de fluorescence de cristaux et de solution de fluorocyclène.

Cristaux		Solution	
$-180^{\circ}C$	$+16^{\circ}C$	$-180^{\circ}C$	$+16^{\circ}C$
—	—	4150 Å	4175 Å
—	—	4210	—
4370 Å	4380 Å	4410	4400
4430	—	4510	—
4560	4580	4690	4670
4610	—	4750	—
4745	—	—	—
4830	—	5045	5030
5275	5220	5450	—
5830	5875	—	—
6160	—	—	—

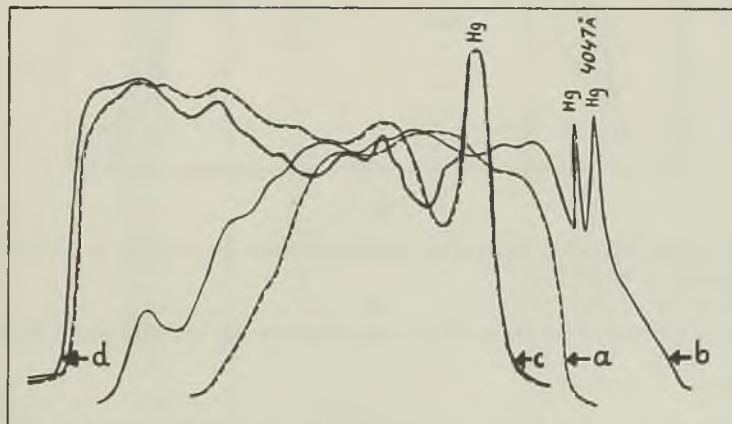


Fig. 4.

- a* — le microphotogramme du spectre de fluorescence de solution de fluorocyclène dans l'o-xylène à $+16^{\circ}C$;
b — le même à $-180^{\circ}C$;
c — le microphotogramme du spectre de fluorescence des cristaux de fluorocyclène à $+16^{\circ}C$;
d — le même à $-180^{\circ}C$.

Solution et cristaux de fluorène.

Les molécules du fluorène ont une structure bien plus simple que celles étudiées jusqu'ici (fig. 1). Les cristaux du fluorène sont transparents et incolores. La fluorescence de la solution est bleu-violette. Nous avons employé comme solvant l'*o*-xylène, car de cette manière on obtenait dans le cas du biacène à $-180^{\circ}C$ les spectres les plus différenciés. Ceci semble indiquer que les molécules de l'*o*-xylène doivent causer de plus faibles perturbations des niveaux d'énergie des molécules du colorant.

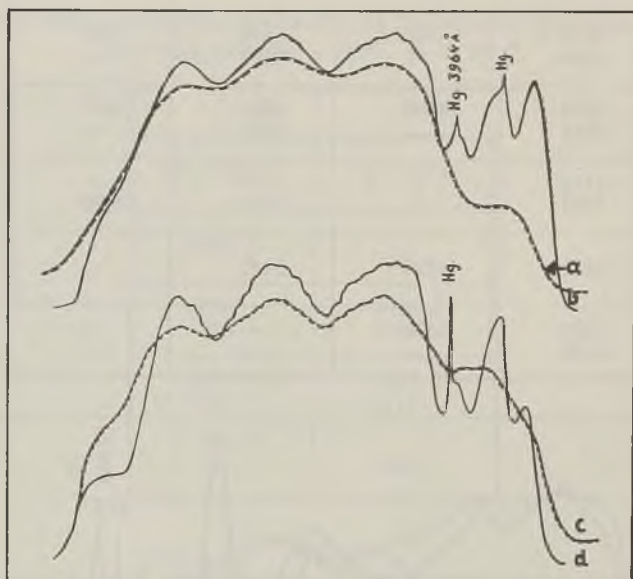


Fig. 5.

- a* — le microphotogramme du spectre de fluorescence de solution de fluorène dans l'*o*-xylène à $+16^{\circ}C$;
b — le même à $-180^{\circ}C$;
c — le microphotogramme du spectre de fluorescence des cristaux purs de fluorène à $+16^{\circ}C$;
d — le même à $-180^{\circ}C$.

Dans le spectre de fluorescence de la solution du fluorène dans l'*o*-xylène on observe 4 bandes: une faible à 3890 \AA et trois plus intenses à 4075 , 4320 , 4560 \AA (tableau 3). À $-180^{\circ}C$ elles se divisent en 9 bandes: la bande 3860 \AA en trois: 3870 , 3905 , 3970 \AA ; la bande 4075 \AA en deux: 4075 et 4170 \AA ; et la bande 4320 \AA également en deux: 4270 et 4320 \AA . La bande 4560 \AA se déplace vers le rouge et une nouvelle bande apparaît à 4840 \AA .

Tableau III.

Les longueurs d'ondes des maxima d'intensité de bandes de fluorescence et de phosphorescence de fluorène.

Phosphorescence à $-180^{\circ}C$		Fluorescence de cristaux		Fluorescence de solution	
cristaux	solution	$-180^{\circ}C$	$+16^{\circ}C$	$-180^{\circ}C$	$+16^{\circ}C$
		3870 Å	—	3870 Å	8390 Å
		3905	3920 Å	3905	—
		3970	3960	3970	—
		4035	—	—	—
		4065	—	4075	4075
	4110 Å	4100	4090	—	—
	4140	4125	4150	—	—
	4170	4170	4160	4170	—
	4180	4180	—	—	—
	4250	4240	—	—	—
	4280	4270	4250	4270	—
	4310	4310	4310	4320	4320
	4360	4350	4365	—	—
	4380	—	—	—	—
	4400	4400	4400	—	—
	4440	4430	—	—	—
	4470	4495	—	—	—
	4500	4510	—	—	—
	4530	—	—	—	—
	4550	4560	4580	4580	4560
	4580	4590	—	—	—
4620 Å	4620	—	—	—	—
—	4640	—	—	—	—
—	4680	—	—	—	—
4710	4710	—	—	—	—
4740	4740	—	—	—	—
—	4770	4780	—	—	—
4830	4830	—	4840	4840	—
4875	4875	4865	—	—	—
—	4910	—	—	—	—
4950	4950	—	—	—	—
5000	5000	—	—	—	—
5050	5050				
5110	5110				
5140	5140				
5180	5180				
5250	5250				
—	5270				
5320	5320				
5360	5360				
5460	5460				
5520	5520				
	5540				
5890	5820				
	5910				
	5970				
	6040				

La fluorescence des cristaux du fluorène est de la même couleur que celle de la solution et les maxima d'intensité des bandes se trouvent dans le même domaine spectral. Toutefois, le nombre des bandes de fluorescence est plus grand dans le spectre des cristaux que pour la solution à $+ 16^{\circ} C$.

A la température de $- 180^{\circ} C$ les bandes se divisent en 21 bandes étroites.

Une bande nouvelle qu'on n'observe pas à la température normale apparait du côté des ondes courtes (3870 \AA). L'intensité de la bande de petite fréquence diminue à mesure que la température baisse aussi bien pour les cristaux que pour la solution.

Spectre de phosphorescence de fluorène.

Le fluorène présente une phosphorescence aussi bien en solution que sous la forme de poudre cristalline (sans solvant) à $- 180^{\circ} C$. Cette phosphorescence excitée par le rayonnement de l'arc du mercure est excessivement faible en comparaison avec la fluorescence; on ne voit pas alors sur les photographies les bandes de phosphorescence à côté de celles de fluorescence.

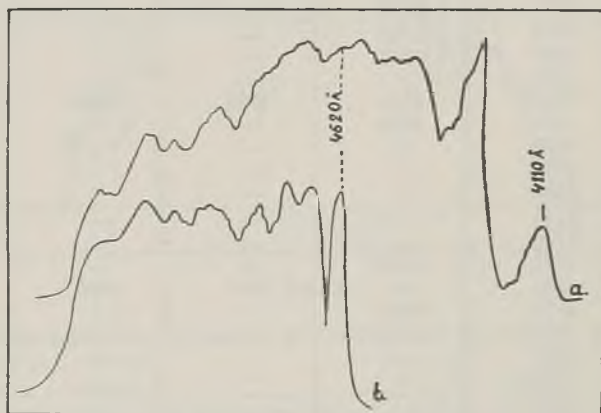


Fig. 6.

- b* — le microphotogramme du spectre de phosphorescence des cristaux de fluorène dans l'o-xylène à $- 180^{\circ} C$;
a — le microphotogramme du spectre de phosphorescence des cristaux de fluorène à $- 180^{\circ} C$.

L'intensité du spectre de phosphorescence augmente quand on l'excite par la lumière d'un arc de carbone.

Si on compare les spectres de la phosphorescence des cristaux et de la solution (fig. 6 et 7, tableau III), on aperçoit que tous les maxima d'in-

tensité des bandes du premier spectre se retrouvent dans le second mais non vice-versa, car il existe, surtout dans le domaine au-dessus de 4620 \AA , des bandes dans le spectre de la solution qui n'apparaissent pas dans le spectre des cristaux.

Le spectre d'absorption du fluorène n'étant pas encore connu nous n'avons pas pu ordonner les spectres de fluorescence et de phosphorescence.

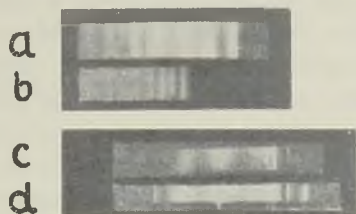


Fig. 7.

- a* — photographie du spectre de phosphorescence de solution de fluorène à $-180^{\circ} C$;
b — photographie du spectre de phosphorescence des cristaux de fluorène à $-180^{\circ} C$;
c — photographie du spectre de fluorescence des cristaux de fluorène à $+16^{\circ} C$;
d — le même à $-180^{\circ} C$.

Remarques générales.

Si on considère aussi bien les résultats indiqués ci-dessus que ceux déjà publiés par Mlle Makowiecka et nous-mêmes, on constate que dans tous les cas étudiés à $-180^{\circ} C$ l'intensité de la bande de petite fréquence diminue et une nouvelle bande apparaît dans le domaine des ondes plus courtes.

Les bandes du spectre de fluorescence sont plus nombreuses, plus étroites et mieux définies à $-180^{\circ} C$ qu'à la température normale où elles deviennent diffuses. Ceci s'explique par l'action perturbatrice subie par la molécule fluorescente de la part des molécules voisines. Cette action devient plus forte quand les fluctuations d'énergie inter-moléculaire augmentent.

En comparant les cas particuliers les uns aux autres nous sommes arrivés à supposer que l'efficacité de la perturbation dépend de deux facteurs: 1^o) la mobilité des molécules qui entourent la molécule fluorisante, 2^o) la structure de ces molécules.

Pour les corps à molécules complexes (biacène, fluorocyclène), la déformation du spectre observée à $-180^{\circ} C$ est plus marquée pour les cristaux que pour la solution dans l'o-xylène. Les bandes de fluorescence

des premières se trouvent dans le domaine des ondes de plus petites fréquences que celles des solutions.

Dans les cristaux purs les molécules fluorisantes voisinent avec des molécules semblables à elles-mêmes. Celles-ci sont peu mobiles, étant retenues par les liaisons du réseau cristallin, mais elles exercent une forte action perturbatrice grâce à la complexité de leur structure.

Dans la solution, les molécules du colorant sont entourées des molécules du solvant qui ont une structure plus simple et qui exercent par conséquent une influence plus faible. L'état ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe) des molécules du solvant ne constitue pas un facteur définissant les variations du spectre de fluorescence du colorant.

Si on suppose que l'influence²⁾ de la nature des molécules voisines est plus prononcée sur les niveaux de vibration les plus élevés de l'état excité, on trouve alors une explication du déplacement du spectre de fluorescence des cristaux par rapport au spectre de solution. Si l'influence est forte, les niveaux supérieurs sont flous et l'émission n'a lieu qu'à partir des niveaux inférieurs: les bandes de fluorescence se déplacent vers les ondes longues.

La molécule du fluorène possède une structure moins complexe que celles du biacène et du fluorocyclène. Le degré de diffusion des bandes à $-180^{\circ} C$ est plus faible dans le cas du fluorène pur en poudre que pour la solution. Les bandes de fluorescence des cristaux et de la solution se trouvent dans le même domaine spectral. On peut dire que la perturbation subie par les molécules fluorisantes est plus forte dans la solution que dans les cristaux purs, grâce à la simplicité des molécules du fluorène.

Je tiens à remercier sincèrement M. le Professeur Dr. S. P i e ń k o w s k i pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner au cours de ces recherches.

*Institut de Physique Expérimentale de l'Université
Joseph Pilsudski à Varsovie.*

Note ajoutée à la correction.

Récemment j'ai étudié les spectres d'absorption de biacène, de fluorocyclène et de fluorène aux états solide et gazeux ainsi qu'en solution pour diverses températures. J'ai étudié également le spectre de fluorescence et le spectre de Raman de fluorène liquide à $140^{\circ} C$.

Ces recherches feront l'objet d'une note suivante.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) K. Dziewoński. Bull. Acad. Pol. 1914, 1915, 1925.
- 2) B. Twarowska. Acta Phys. Pol. III, 401, 1934.
- 3) B. Twarowska. Acta Phys. Pol. II, 247 (Influence du solvant),
et 273 (influence de la température), 1934.
- 4) M. Makowiecka. Acta Phys. Pol. II, 357, 1934.
- 5) A. Jabłoński. ZS. f. Physik 73, 460, 1931.
- 6) A. Jabłoński. Acta Phys. Pol. IV, 311, 1935.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1936.

[The text on this page is extremely faint and illegible. It appears to be a multi-paragraph document, possibly a letter or a report, but the specific content cannot be discerned.]

Bolesława Twarowska.

Sur les spectres de fluorescence de quelques colorants organiques à l'état solide.

O widmach fluorescencji kilku barwników organicznych w stanie stałym.

Streszczenie.

Zbadano widma fluorescencji żółci rodulinowej, benzoflawiny i trypaflawiny w postaci naturalnej proszków drobno krystalicznych, bez dodania jakiegokolwiek obcego ciała np. rozpuszczalnika. Długości fal maksymów natężeń pasm są podane w tablicy 1. Widmo fluorescencji czystych kryształów barwników jest przesunięte w stronę fal długich względem widm fluorescencji roztworów.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu
J. Piłsudskiego w Warszawie.*

Rękopis otrzymany dn. 10 stycznia 1936.

Ayant trouvé (v. la note précédente) que le biacénaphthylidène, le fluorocyclène et le fluorène fluorisent à l'état solide sous forme des cristaux purs, nous avons cru qu'il serait intéressant de rechercher le même phénomène pour d'autres colorants, qui ont déjà été l'objet des investigations sous forme des solutions.

Nous avons constaté que les cristaux de rhoduline-jaune, de trypaflavine et de benzoflavine donnent une fluorescence assez intense verte-rouge ou jaune-rouge.

Des essais faites à l'aide d'un phosphoroscope ont donné un résultat négatif. Aucune trace de phosphorescence n'a pu être décelée. De plus on a vérifié que les spectres observés de fluorescence ne sont pas déformés par la lumière excitatrice diffusée. Ceci prouve que les spectres obtenus sont ceux de la fluorescence ou bien d'une phosphorescence à durée extrêmement courte des cristaux.

Tableau I.

Les longueurs d'onde des maxima d'intensité des bandes de fluorescence des cristaux purs et des solutions aqueuses des colorants.

Colorant	cristaux	solution
rhoduline—jaune	5930 Å	4875 Å
benzoflavine	5950	5360
trypaflavine	5880	5275 5360

Le tableau I contient les longueurs d'onde des maxima d'intensité des spectres de fluorescence des cristaux purs des colorants ainsi que de ceux des spectres des solutions aqueuses.

Les longueurs d'onde des maxima d'intensité sont dans tous les cas plus grandes pour les spectres de la fluorescence des cristaux que dans le cas des solutions. On a essayé d'expliquer ce fait dans la note précédente.

Je tiens à remercier M. le Professeur Dr. S. P i e ń k o w s k i pour ses précieux conseils.

*Institut de Physique Expérimentale de l'Université
Joseph Pilsudski à Varsovie.*

Manuscrit reçu le 10 janvier 1936.

A. Jabłoński.

Über die Absorption und die Emission des Lichtes durch orientierte in festen Medien eingebettete Moleküle.

O absorbcji i emisji światła przez uporządkowane zbiory cząsteczek znajdujących się w ośrodkach stałych.

Streszczenie.

Opierając się na podanej wcześniej teorii polaryzacji fotoluminescencji (ZS. f. Phys. 96, 236, 1935) autor przeprowadza dyskusję niektórych własności optycznych (jak dichroizmu i pewnych charakterystycznych zjawisk, związanych z emisją światła fotoluminescencji) zbiorów cząsteczek całkowicie lub częściowo uporządkowanych, znajdujących się w stałych ośrodkach przezroczystych. Przez „uporządkowany” zbiór cząsteczek będziemy tu rozumieli zbiór, w którym kierunki odpowiednich osi wszystkich cząsteczek są jednakowe.

I. Własności zbiorów całkowicie uporządkowanych, wynikające z wyżej wspomnianej teorii polaryzacji są:

1. Dichroizm (wz. (5a) lub (5b) tekstu niemieckiego) jest naogół różny dla różnych długości fal świetlnych.

2. Polaryzacja (t. zn. jej stopień i kierunek) pojedynczego pasma fotoluminescencji jest całkowicie niezależna od sposobu jego wzbudzenia, a więc niezależna zarówno od długości fali wzbudzającej, jak również od tego, czy do wzbudzenia użyto światła naturalnego, czy też spolaryzowanego w jakiegokolwiek płaszczyźnie. Polaryzacja pasm należących do różnych przejść elektronowych jest naogół różna.

3. Jeżeli pasmo fotoluminescencji jest prostem odwróceniem¹⁾ pasma absorpcji, w którym fotoluminescencja jest wzbudzana, stosunek natężeń dwu składowych światła fotoluminescencji jest równy stosunkowi współczynników absorpcji dla drgań odpowiednio równoległych do tych składowych.

4. Niezależność stopnia polaryzacji fotoluminescencji od rodzaju wzbudzenia może być uważana za cechę wyróżniającą zbiory uporządkowane.

II. Na przykładzie zbioru, w którym część cząsteczek jest całkowicie uporządkowana, reszta zaś posiada kierunki osi izotropowo rozłożone w przestrzeni, przedyskutowano własności zbiorów cząsteczek częściowo uporządkowanych. Własności takich zbiorów są, jak się wydaje, podobne do własności dwójłomnych fosforów celofanowych, zaobserwowanych przez P. Pringsheima (*Acta Phys. Pol. IV*, 331, 1935) oraz przez autora (*Acta Phys. Pol. III*, 421, 1934 i *IV*, 311, 1935 oraz *Bull. de l'Acad. Pol. (A)* 30, 1935).

Ważniejsze własności zbiorów cząsteczek częściowo uporządkowanych, wynikające z teorii polaryzacji fotoluminescencji, są:

1. Stopień polaryzacji fotoluminescencji zależy od sposobu jej wzbudzenia. Przy wzbudzaniu światłem spolaryzowanym zarówno kierunek jak i stopień polaryzacji fotoluminescencji zależą od kierunku (względem przekroju głównego fosforu dwójłomnego) drgań światła wzbudzającego.

2. Również i przy wzbudzaniu światłem naturalnym i kierunku obserwacji zgodnym z kierunkiem promieni wzbudzających, światło fotoluminescencji jest częściowo spolaryzowane, jednakże naogół w niższym stopniu, niż przy wzbudzaniu światłem spolaryzowanym.

3. Należy oczekiwać, że przy wzbudzaniu światłem spolaryzowanym zależność stopnia polaryzacji fotoluminescencji zbiorów cząsteczek częściowo uporządkowanych od λ będzie się różniła od tejże zależności dla roztworów izotropowych tych samych cząsteczek. Naogół dla zbiorów częściowo uporządkowanych zależność ta będzie słabsza niż dla roztworów izotropowych.

4. Polaryzacja fotoluminescencji wzbudzonej światłem naturalnym i obserwowanej w kierunku wiązki wzbudzającej jest w większości przypadków albo praktycznie biorąc od długości fali wzbudzającej niezależna lub też zależna jedynie w słabym stopniu. Przypadki skrajne, w których

¹⁾ Mówiąc o „odwróceniu” mamy na myśli jedynie przejścia elektronowe, a nie identyczność położenia widmowego.

ta zależność byłaby zupełnie wyraźna, jakkolwiek mało prawdopodobne, nie są jednak niemożliwe.

5. Dichroizm jest naogół różny dla różnych długości fal świetlnych.

6. Jak wykazano na prostym przykładzie, zależność dichroizmu od λ może (lecz niekoniecznie musi) być zupełnie różna od zależności od długości fali wzbudzającej stopnia polaryzacji fotoluminescencji izotropowego roztworu tychże cząsteczek.

Obserwacje dotyczące własności 1. i 2. (II) dokonane nad zabarwionymi błonkami celofanowymi znajdują się w wyżej cytowanych pracach autora, obserwacje zaś dotyczące własności 3.—5. (II) znajdują się w pracy P. Pringsheima (l. c.). Na podstawie kryterjum podanego wyżej (4. I.) stwierdzić można, że uporządkowanie cząsteczek barwnika w celofanie nie jest całkowite.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego
w Warszawie.*

Rękopis otrzymany dn. 25 stycznia 1936.

§ 1. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, einige charakteristische optische Eigenschaften orientierter Moleküle auf Grund der früher entwickelten Theorie der Polarisation der Photolumineszenz¹⁾ (im folgendem als „Theor. d. Pol.“ zitiert) abzuleiten. Die Kenntnis dieser Eigenschaften kann bei der Diskussion der Ursachen der öfters in festen Körpern²⁾ auftretenden Anisotropieeffekte bei der Absorption (Dichroismus) und der Emission des Lichtes von Nutzen sein und auch zur eventuellen Prüfung der Theorie selbst dienen. In der Theor. d. Pol. wurde folgendes vorausgesetzt:

Jedem Elektronenübergang im Molekül gehört ein besonderer mit den molekülfesten Achsen fest verbundener anisotroper räumlicher Ersatzoszillator zu; die Absorption der erregenden Strahlung und die Emission des Photolumineszenzlichtes sind zwei verschiedene zeitlich getrennte Vor-

1) A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 96, 236, 1935.

2) Die folgenden Überlegungen sind nur auf diejenigen festen Körper beschränkt, in denen die für die Absorption und Photolumineszenz verantwortliche Moleküle ihre individuellen Eigenschaften gewissermassen beibehalten, wie es z. B. in festen Farbstofflösungen der Fall ist.

gänge; die Übergangswahrscheinlichkeiten für die drei Hauptschwingungsrichtungen des Ersatzoszillators sind im allgemeinen verschieden; deshalb hängt die Erregungswahrscheinlichkeit des Moleküls von seiner Orientierung gegen die Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung ab; es existieren keine festen Phasenbeziehungen zwischen erregender und emittierter Strahlung, sowie auch zwischen verschiedenen Komponenten der emittierten Strahlung. Das Verhältnis der Intensitätskomponenten der von einem Molekül emittierten Strahlung nach den Hauptachsen des Ersatzoszillators sind den entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten proportional und sind vollkommen unabhängig von der Schwingungsrichtung des primären Lichtes. Gehört die Emission und die Absorption Übergängen zwischen den gleichen Elektronenzuständen zu, so sind den beiden Vorgängen gleiche und bezüglich den molekülfesten Achsen gleich orientierte Ersatzoszillatoren zuzuordnen (diese zusätzliche Voraussetzung bedarf einer besonderen experimentellen Prüfung). Im allgemeinen jedoch werden die beiden Oszillatoren verschieden und verschieden orientiert angenommen.

Es wurden also jedem Ersatzoszillator drei „Hauptpolarisierbarkeiten“ zugeschrieben, die zwar frequenzabhängig sind, deren Verhältnis jedoch konstant bleibt solange nur ein einziger Elektronenübergang ins Spiel kommt.

Es seien die Hauptpolarisierbarkeiten für die Absorption (bis auf einen gemeinsamen frequenzabhängigen für uns belanglosen Faktor) gleich A_1 , A_2 und A_3 . Die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten sind— A_1^2 , A_2^2 und A_3^2 . Die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Emissionsoszillator seien: \mathfrak{B}_1^2 , \mathfrak{B}_2^2 und \mathfrak{B}_3^2 . Die Kosinuse der Winkel zwischen den A - und \mathfrak{B} -Achsen seien in folgender Tabelle zusammengestellt.

	A_1	A_2	A_3		A_1	A_2	A_3		A_1	A_2	A_3
\mathfrak{B}_1	β_{11}	β_{12}	β_{13}	\mathfrak{B}_2	β_{21}	β_{22}	β_{23}	\mathfrak{B}_3	β_{31}	β_{32}	β_{33}

Der Grunddepolarisationsgrad der Photolumineszenz der nichtrotierenden und in ihrer Orientierung isotrop verteilten Moleküle bei polarisierter Erregung und bei Beobachtung der senkrecht zur Schwingungsrichtung des primären Lichtes austretenden Strahlung ist gleich (Theor. d. Pol. Gl. (13)):

$$\rho_0 = \frac{\sum_{i=1}^3 (A_i B_i)^2 + 2 \sum_{i,k} (A_i B_k)^2}{3 \sum_{i=1}^3 (A_i B_i)^2 + \sum_{j,k} (A_j B_k)^2}; \quad (1)$$

wo der Akzent beim Summenzeichen bedeuten soll, dass nur die Produkte mit verschiedenen Indizes ($j \neq k$) zu berücksichtigen sind und wo

$$\begin{aligned} B_1^2 &= \mathfrak{B}_1^2 \beta_{11}^2 + \mathfrak{B}_2^2 \beta_{21}^2 + \mathfrak{B}_3^2 \beta_{31}^2, \\ B_2^2 &= \mathfrak{B}_1^2 \beta_{12}^2 + \mathfrak{B}_2^2 \beta_{22}^2 + \mathfrak{B}_3^2 \beta_{32}^2, \\ B_3^2 &= \mathfrak{B}_1^2 \beta_{13}^2 + \mathfrak{B}_2^2 \beta_{23}^2 + \mathfrak{B}_3^2 \beta_{33}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

ist.

Im Fall von gleichen Emissions- und Absorptionsoszillatoren ($A_1 : A_2 : A_3 = \mathfrak{B}_1 : \mathfrak{B}_2 : \mathfrak{B}_3 = B_1 : B_2 : B_3$) lautet die Formel:

$$\rho_0 = \frac{\sum_i A_i^4 + 2 \sum'_{j,k} (A_j A_k)^2}{3 \sum_i A_i^4 + \sum'_{j,k} (A_j A_k)^2} \quad (3)$$

(Theor. d. Pol. Gl. (15)).

Den schon vorübergehend in der früheren Arbeit (Theor. d. Pol.) betrachteten Fall der gleichen Orientierung aller Moleküle wollen wir im § 2 näher untersuchen.

§ 2. Eigenschaften einer vollkommen geordneten Molekülgesamtheit.

Eine vollkommene Ordnung der Moleküle hinsichtlich der Orientierung ihrer Achsen ist vor allem in einheitlichen Kristallen zu erwarten. Ältere Literatur über die Photolumineszenz solcher Kristalle wie z. B. des Magnesiumplatinocyanürs oder des Rubins findet man in P. Pringsheims Buch „Fluoreszenz und Phosphoreszenz“¹⁾. Von neueren Untersuchungen seien hier die Beobachtungen von K. S. Krishnan und P. K. Seshan²⁾ erwähnt.

Diese Forscher untersuchten die Stärke der Absorption des spektral zerlegten Lichtes in Abhängigkeit von der Schwingungsrichtung des Lichtes bezüglich der Achsen des Kristalls sowohl für die einheitlichen Kristalle (wie z. B. Anthracen, Phenanthren, 1—2- Benzophenanthren, 1, 2, 5, 6-Dibenzanthracen, Fluoren u. a.), wie auch für die Verunreinigungsmoleküle (z. B. Naphtacen u. a.), die in Kristallen von Chrysen oder Anthracen vollkommen orientiert eingebettet waren. In beiden Fällen wurde das parallel den Benzolringflächen schwingende Licht viel stärker absorbiert als das

¹⁾ P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin, 1928.

²⁾ K. S. Krishnan und P. K. Seshan, Current Science 3, 26, 1934 und ZS. f. Kristall. (A) 89, 588, 1934.

jenige welches senkrecht dazu schwingt. Eine eingehende Mitteilung über die von diesen Autoren beobachteten Fluoreszenzerscheinungen orientierter Moleküle soll nach Ankündigung der Verfasser im Ind. Journ. of Phys. erscheinen. Es liegt noch eine Reihe von Beobachtungen über Absorptions- und Photolumineszenzerscheinungen in den angefärbten doppelbrechenden Cellophanfolien vor³⁾ wie aber weiter unten gezeigt werden soll, ist die Ordnung der Farbstoffmoleküle in solchen Cellophanpholien sicher nicht vollkommen.

Um etwas bestimmtes vor Augen zu haben, denken wir uns absorbierende und photolumineszenzfähige rotationsfreie Moleküle in einem doppelbrechenden Einbettungsmedium. Es sei x, y, z ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Die y -Achse entspreche der Beobachtungs- und Einstrahlungsrichtung; die für die Beobachtung wesentlichen Begrenzungen des Einbettungsmediums seien der Fläche $y = 0$ parallel.

Es sollen die den z - und x -Achsen \parallel schwingenden Lichtkomponenten sowohl bei den Untersuchungen der Stärke der Absorption wie bei Messungen der Polarisation analysiert werden. Von Bedeutung ist der Fall, wenn der Hauptschnitt des doppelbrechenden Mediums der einen der analysierten Schwingungsrichtungen \parallel ist. Diesen Fall wollen wir hier unter Annahme der Orientierung der Moleküle als alleiniger Ursache der hier zu besprechenden Anisotropieerscheinungen näher betrachten.

Es seien in der folgenden Tabelle die Kosinusse der Winkel zwischen den A -Achsen der absorbierenden geordneten Moleküle und der raumfesten x, y, z -Achsen gegeben:

	x	y	z
A_1	α_{1x}	α_{1y}	α_{1z}
A_2	α_{2x}	α_{2y}	α_{2z}
A_3	α_{3x}	α_{3y}	α_{3z}

Falls die Absorptionskoeffizienten schlechtweg gleich den entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten angenommen werden (es han-

³⁾ A. Jabłoński, Acta Phys. Pol. III, 421, 1934 und IV, 311, 1936; Bull. de l'Acad. Pol. (A) 3, 1935;

P. Pringsheim, Acta Physica Pol. IV, 331, 1936;

H. Vogels, Disertation, Université Libre Bruxelles.

delt sich hier nur um Relativwerte — der gemeinsame Zahlenfaktor ist daher belanglos) können wir die Absorptionskoeffizienten für die beiden Hauptschwingungsrichtungen im Einbettungsmedium folgendermassen niederschreiben:

$$\mu_x = \sum_{i=1}^3 A_i^2 \alpha_{ix}^2 \quad (4)$$

$$\mu_z = \sum_{i=1}^3 A_i^2 \alpha_{iz}^2,$$

Definiert man mit Pringsheim den Dichroismus folgendermassen:

$$D = 1 - \frac{\mu_x}{\mu_z} = \frac{\mu_z - \mu_x}{\mu_z} \quad (5a)$$

bzw.

$$D' = \frac{\mu_z - \mu_x}{\mu_z + \mu_x}, \quad (5b)$$

so ist nach (4) der Dichroismus, dessen alleinige Ursache die Orientierung der anisotropen (dichroitischen) Moleküle vorausgesetzt ist, gleich:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i (\alpha_{iz}^2 - \alpha_{ix}^2)}{\sum_{i=1}^3 A_i^2 \alpha_{iz}^2}, \quad (6a)$$

bzw.

$$D' = \frac{\sum_i A_i^2 (\alpha_{iz}^2 - \alpha_{ix}^2)}{\sum_i A_i^2 (\alpha_{iz}^2 + \alpha_{ix}^2)} = \frac{\sum_i A_i^2 (\alpha_{iz}^2 - \alpha_{ix}^2)}{\sum_i A_i^2 (1 - \alpha_{iy}^2)}. \quad (6b)$$

Aus der Annahme verschiedener und verschieden im Molekül orientierter Ersatzoszillatoren für verschiedene Elektronensprünge, also verschiedener A_i und α (bei vollkommen ruhenden Molekülen!) folgt nach (6a) und (6b) dass der Dichroismus der vollkommen geordneten Moleküle im allgemeinen frequenzabhängig ist.

Sind die Moleküle photolumineszenzfähig und erfolgt die Erregung mit \parallel der z -Achse schwingendem polarisiertem Licht von der Intensität $= 1$, so sind die zu analysierenden Intensitätskomponenten des Lumineszenzlichtes (also des Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlichtes) gleich

$$\begin{aligned} I_x &= \sum_i A_i^2 \alpha_{iz}^2 \sum_j \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, x) \\ \text{und} \quad I_z &= \sum_i A_i^2 \alpha_{iz}^2 \sum_j \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, z) \end{aligned} \quad (7)$$

und daraus der Depolarisationsgrad der Photolumineszenz:

$$\rho_0 = \frac{I_x}{I_z} = \frac{\sum_j \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, x)}{\sum_j \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, z)}. \quad (8)$$

Es ist leicht einzusehen, dass der Depolarisationsgrad (8) immer durch die Formel (8) gegebenen Wert hat, unabhängig von der Art der Erregung.

Zum Beispiel, für den Fall der Erregung mit natürlichem Licht (dessen Intensität der Einfachheit halber gleich 2 angenommen sei) ist der Faktor $\sum_i A_i^2 \alpha_{iz}^2$ in beiden Gleichungen (7) durch den Faktor $\sum_j A_i^2 (\alpha_{iz}^2 + \alpha_{ix}^2)$ zu ersetzen, was ohne Einfluss auf (8) ist. Man kann statt $\sum_j A_i^2 \alpha_{iz}^2$ in (7) eine beliebige Funktion, die die Erregungswahrscheinlichkeit bedeuten soll einsetzen, ohne die Gleichung (8) zu beeinflussen. Daraus schliessen wir:

Der Depolarisationsgrad einer durch Gesamtheit vollkommen geordneter Moleküle emittierten Photolumineszenzbande ist vollkommen unabhängig von der Art der Erregung, also unabhängig von der erregenden Wellenlänge und auch davon ob die Erregung mit natürlichem oder in irgendwelcher Ebene polarisiertem Licht stattfindet. Der Depolarisationsgrad hängt ausschliesslich von dem Emissionsoszillator ($\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{B}_3$) und seiner Orientierung in Bezug auf die Hauptschwingungsrichtungen des doppelbrechenden Einbettungsmediums und auf die Schwingungsrichtungen des Polarimeters ab (wie angenommen, fallen die Hauptschwingungsrichtungen des Einbettungsmediums mit denen des Polarimeters zusammen). Es sind also für die Photolumineszenzbanden, die verschiedenen Elektronenübergängen zugehören, im allgemeinen verschiedene Depolarisationsgrade zu erwarten.

Von besonderem Interesse sind die Fälle, bei denen die Orientierung der Moleküle im Einbettungsmedium auf irgendwelche Weise bestimmbar ist, wie es tatsächlich bei den von Krishnan und Seshan untersuchten Substanzen der Fall ist. Dann sind durch Absorptionmessungen und, bei photolumineszenzfähigen Molekülen, auch durch Polarisationsmessungen der Photolumineszenz die Verhältnisse der Hauptübergangswahrscheinlichkeiten für verschiedene Ersatzoszillatoren direkt zu bestimmen, wenn ausserdem aus Symmetrieeigenschaften des Moleküls die Hauptachsenrichtungen der Ersatzoszillatoren zu erraten sind.

Es besteht dann auch die Möglichkeit einer direkten experimentellen Prüfung der im § 1 erwähnten Zusatzhypothese der „Theorie d. Pol“: „entspricht die Absorption und die Emission dem Übergang zwischen denselben Elektronenzuständen des Moleküls, so sind für die beiden Prozesse die Ersatzoszillatoren gleich und gleich im Molekül gerichtet“.

Die vollkommene Unabhängigkeit der Polarisation der Photolumineszenz der in festen Körper eingebetteten Moleküle von der Art der Erregung kann als ein Kennzeichen einer vollkommenen Ordnung derselben dienen.

Dieses Kennzeichen auf den oben erwähnten Fall der angefärbten doppelbrechenden Cellophanfolien (Cellophanphosphoren) angewandt, zeigt, dass die Ordnung der Farbstoffmoleküle in den Cellophanfolien nicht eine vollkommene sein kann — die Bedingung der Unabhängigkeit des Polarisationsgrades der Photolumineszenz von der Erregung ist hier nicht erfüllt. So ist z. B. der Polarisationsgrad bei Erregung mit natürlichem Licht von demjenigen bei polarisierter Erregung verschiedenen.

In § 3 wollen wir den Fall einer einfachen Richtungsverteilung der Molekülachsen diskutieren, deren Eigenschaften denen der in Cellophanphosphoren beobachteten ziemlich ähnlich zu sein scheinen.

§ 3. Diskussion der Eigenschaften einer nicht vollkommen geordneten Molekülgesamtheit an einem einfachen Beispiel.

Wir kamen in § 2 zu dem Schluss, dass in den bisher untersuchten Cellophanphosphoren die Orientierung der Farbstoffmoleküle jedenfalls eine nicht vollkommene sein kann. Da die Verteilungsfunktion für die Achsen der Farbstoffmoleküle in diesen Phosphoren nicht bekannt ist, so liegt es nahe, eine einfache Verteilung zu diskutieren, deren Eigenschaften denjenigen der wirklichen Phosphore ähnlich sein dürfen. Als eine solche Verteilung denken wir uns folgende: ein Bruchteil ϵ aller Farbstoffmoleküle ist vollkommen geordnet, hat also eine bestimmte Orientierung; die Achsen der übrigen Moleküle sind räumlich vollkommen isotrop verteilt.

Berechnen wir zunächst den Dichroismus für eine solche Verteilung. Dazu müssen wir die Absorptionskoeffizienten μ_x und μ_z berechnen. Den Absorptionskoeffizient für den isotropen Bruchteil der Moleküle μ' bekommen wir, wenn wir die mit $1 - \epsilon$ multiplizierte rechte Seite einer der Gleichungen (4) über alle Richtungen mitteln:

$$\mu' = (1 - \varepsilon) \sum_{i=1}^3 \overline{A_i^2 \alpha_{ix}^2} = (1 - \varepsilon) \sum_i \overline{A_i^2 \alpha_{iz}^2} = \frac{1 - \varepsilon}{3} \sum_i A_i^2. \quad (9)$$

Für den orientierten Anteil der Moleküle gilt:

$$\mu_x'' = \varepsilon \sum_i A_i^2 \alpha_{ix}''^2,$$

und

(10)

$$\mu_z'' = \varepsilon \sum_i A_i^2 \alpha_{iz}''^2$$

und daraus berechnet sich der Dichroismus zu:

$$\begin{aligned} D &= 1 - \frac{\mu_x}{\mu_z} = 1 - \frac{\mu' + \mu_x''}{\mu' + \mu_z''} = \\ &= 1 - \frac{\frac{1 - \varepsilon}{3} \sum A_i^2 + \varepsilon \sum_i A_i^2 \alpha_{ix}''^2}{\frac{1 - \varepsilon}{3} \sum A_i^2 + \varepsilon \sum_i A_i^2 \alpha_{iz}''^2} = 1 - \frac{\sum_i A_i^2 (1 - \varepsilon + 3 \varepsilon \alpha_{ix}''^2)}{\sum_i A_i^2 (1 - \varepsilon + 3 \varepsilon \alpha_{iz}''^2)} = \\ &= \frac{3 \varepsilon \sum_i A_i^2 (\alpha_{iz}''^2 - \alpha_{ix}''^2)}{\sum_i A_i^2 [1 + \varepsilon (3 \alpha_{iz}''^2 - 1)]}. \end{aligned} \quad (11)$$

Für $\alpha_{iz}'' = \alpha_{ix}''$ sowie auch für $\varepsilon = 0$ verschwindet der Dichroismus. Für $\varepsilon = 1$, geht die Gleichung (11) in die Gleichung (6a) über. Es ist leicht, eine Gleichung für den durch die Gleichung (5b) definierten Dichroismus D' niederzuschreiben:

$$D' = \frac{3 \varepsilon \sum_i A_i^2 (\alpha_{iz}''^2 - \alpha_{ix}''^2)}{\sum_i A_i^2 [2 - 2\varepsilon + 3\varepsilon (\alpha_{ix}''^2 + \alpha_{iz}''^2)]} = \frac{3 \varepsilon \sum_i A_i^2 (\alpha_{iz}''^2 - \alpha_{ix}''^2)}{\sum_i A_i^2 \{2 + \varepsilon [3(1 - \alpha_{iy}''^2) - 2]\}}. \quad (12)$$

Um den Depolarisationsgrad der Photolumineszenz zu berechnen, müssen wir aus den Gleichungen (7) ausgehen. Für den isotropen Anteil gelten, bei Erregung mit linear polarisiertem || der z-Achse schwingendem Licht, folgende Gleichungen ¹⁾:

¹⁾ Hinsichtlich der Mittelwertberechnung siehe. „Theor. d. Pol.“.

$$\begin{aligned}
 I'_x &= (\varepsilon - 1) \overline{\sum_i A_i^2 \alpha_{iz}^2 \sum_j \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, x)} = \\
 &= (\varepsilon - 1) \left[\frac{1}{15} \sum_i (A_i B_i)^2 + \frac{2}{15} \sum'_{j,k} (A_j B_k)^2 \right] \quad (13)
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 I'_z &= (\varepsilon - 1) \overline{\sum_i A_i^2 \alpha_{iz}^2 \sum_j \mathfrak{B}_j \cos^2(\mathfrak{B}_j, z)} = \\
 &= (\varepsilon - 1) \left[\frac{3}{15} \sum_i (A_i B_i)^2 + \frac{1}{15} \sum'_{j,k} (A_j B_k)^2 \right] \quad (14)
 \end{aligned}$$

wo B durch die Gl. (2) definierte Grössen sind.

Für den orientierten Teil sind die entsprechenden Komponenten (I_x'' und I_z'') (vgl. Gl. (7)) gleich:

$$I'_x = \varepsilon \sum_i A_i^2 \alpha_{iz}''^2 \sum_j \mathfrak{B}_j \cos^2(\mathfrak{B}_j, x) \quad (15)$$

und

$$I'_z = \varepsilon \sum_i A_i^2 \alpha_{iz}''^2 \sum_j \mathfrak{B}_j \cos^2(\mathfrak{B}_j, z). \quad (16)$$

Der Depolarisationsgrad $\rho_z = \frac{I_{zx}}{I_{zz}}$ (die ersten Indizes bezeichnen die Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung, die zweiten diejenige der zu analysierenden Komponenten) ergibt sich nach Gl. (13—16):

$$\begin{aligned}
 \rho_z &= \frac{I'_x + I_x''}{I'_z + I_z''} = \\
 &= \frac{(1-\varepsilon) \left[\sum_i (A_i B_i)^2 + 2 \sum'_{j,k} (A_j B_k)^2 \right] + 15 \varepsilon \sum_{i,j} A_i^2 \alpha_{iz}''^2 \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, x)}{(1-\varepsilon) \left[3 \sum_i (A_i B_i)^2 + \sum'_{j,k} (A_j B_k)^2 \right] + 15 \varepsilon \sum_{j,k} A_i^2 \alpha_{iz}''^2 \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, z)} \quad (17)
 \end{aligned}$$

Dreht man den Phosphor in seiner Ebene um einen rechten Winkel, so dass die andere Hauptschwingungsrichtung \parallel der z -Achse steht, so ist ρ von dem durch Gl. (17) gegebenen ρ_z verschieden. Um die Einführung neuer Bezeichnungen zu vermeiden, denken wir uns bei festgehaltenem Kristall den Polarisator sowie den Analysator um rechten Winkel gedreht, so dass die erregende Strahlung \parallel der x -Achse schwingt, und der gemessene Depolarisationsgrad ρ_x durch $\rho_x = \frac{I_{xz}}{I_{xx}}$ definiert ist. Dann gilt für ρ_x :

$$\rho_x = \frac{(1-\varepsilon) [\sum_i (A_i B_i)^2 + 2 \sum_{j,k} (A_j B_k)^2] + 15 \varepsilon \sum_{i,j} A_i^2 \alpha_{ix}''^2 \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, z)}{(1-\varepsilon) [3 \sum_i (A_i B_i)^2 + \sum_{j,k} (A_j B_k)^2] + 15 \varepsilon \sum_{i,j} A_i^2 \alpha_{ix}''^2 \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, x)} \quad (18)$$

Wie leicht ersichtlich, ist im allgemeinen $\rho_z \neq \rho_x$. Nur bei $\varepsilon=0$ ist $\rho_z = \rho_x$. Ist $\varepsilon=1$ (Fall einer vollkommenen Ordnung), so gilt $\rho_z = \frac{1}{\rho_x}$.

Für $\rho_z < 1$ hat man also $\rho_x > 1$. Im Fall der Cellophanphosphore sind die beiden ρ (ρ_z und ρ_x) entweder beide kleiner als 1 oder beide grösser als 1 (wie z. B. im Fall der Phosphoreszenz der Cellophanphosphore von Euchrysin und Trypaflavin bei tiefen Temperaturen¹⁾). Dieses Verhalten der Cellophanphosphore ist auf Grund der Annahme einer nur teilweisen Ordnung der Farbstoffmoleküle verständlich.

Berechnen wir jetzt den Depolarisationsgrad der Photolumineszenz bei Erregung mit natürlichem Licht. Nehmen wir an, dass $I_{zz} + I_{xz} > I_{zx} + I_{xx}$ ist. Dann ist die Vorzugsschwingungsrichtung der Photolumineszenz || der z-Achse.

Der Depolarisationsgrad ρ_n ist dann:

$$\rho_n = \frac{I_{zx} + I_{xx}}{I_{zz} + I_{xz}} = \frac{(1-\varepsilon) [4 \sum_i (A_i B_i)^2 + 3 \sum_{j,k} (A_j B_k)^2] + 15 \varepsilon \sum_{i,j} A_i^2 (1-\alpha_{iy}^2) \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, x)}{(1-\varepsilon) [4 \sum_i (A_i B_i)^2 + 3 \sum_{j,k} (A_j B_k)^2] + 15 \varepsilon \sum_{i,j} A_i^2 (1-\alpha_{iy}^2) \mathfrak{B}_j^2 \cos^2(\mathfrak{B}_j, z)} \quad (19)$$

wo $\alpha_{ix}^2 + \alpha_{iz}^2 = 1 - \alpha_{iy}^2$ gesetzt wurde. Für $\varepsilon=0$ ist offenbar $\rho_n = 1$ und für $\varepsilon=1$ geht die Gl. (19) in Gl. (8) über.

Die ersten Glieder in den Zählern und Nennern der Gl. (17), (18) und (19) sind proportional der Intensität des von dem isotrop verteilten Molekülbruchteil emittierten Photolumineszenzlichtes, die zweiten Glieder sind der Intensität des von den orientierten Molekülen emittierten Lichtes proportional. Wir bezeichnen die ersten Glieder mit E_{1x} bzw. E_{1z} und die zweiten mit E_{2x} bzw. E_{2z} ; wenn $E_{1x} = E_{1z}$ ist, so lassen wir die zweiten Indizes weg. Für polarisierte Erregung ist dann:

$$\rho_p = \frac{E_{1x} + E_{2x}}{E_{1z} + E_{2z}}$$

¹⁾ A. Jabłoński, Acta Physica Polonica IV, 311, 1935.

Ändert man die erregende Wellenlänge, so ändern sich im allgemeinen die Absorptionskoeffizienten (sowie auch die Photolumineszenzausbeute) und daher auch die Intensität der Photolumineszenz. Ausserdem ändern sich nach unseren Annahmen das Verhältnis der Polarisierbarkeiten ($A_1 : A_2 : A_3$) und die Kosinuse der Winkel zwischen den A - und B -Achsen, also die $\beta_{j,k}$ -Werte (vgl. Tab. Seite 374), und daher nach Gl. (2) auch die B -Werte. Deshalb ändert sich $\frac{E_{1x}}{E_{1z}}$, also der Depolarisationsgrad, der bei isotroper Achsenverteilung zu beobachten wäre. Das Verhältnis $\frac{E_{2x}}{E_{2z}}$ bleibt dagegen konstant (Vgl. Gl. (18)). Es ist klar, dass die Erregungswellenlängenabhängigkeit des Depolarisationsgrades bei teilweiser Orientierung (bei polarisierter Erregung) von derjenigen für isotrope Verteilung verschieden sein muss. Ändert sich das Verhältnis der Lichtintensität von dem isotropen und orientierten Anteil, so ist bei teilweiser Orientierung bei polarisierter Erregung eine schwächere Erregungswellenlängeabhängigkeit der Depolarisation zu erwarten, als bei einer isotropen Richtungsverteilung. Dieser Schluss ist im Einklang mit den Beobachtungen von P. Pringsheim¹⁾.

Bei Erregung mit natürlichem Licht ist $E_{1x} = E_{1z} = E_1$, also $\rho_n = \frac{E_1 + E_x}{E_1 + E_z}$. Das Verhältnis $\frac{E_1}{E_x} = 1$ und auch $\frac{E_x}{E_z}$ ist von der erregenden Wellenlänge λ_{err} vollkommen unabhängig. Falls $E_1 : E_x$ (also auch $E_1 : E_z$) sich nicht mit λ_{err} ändert, so bleibt ρ_n vollkommen konstant. Da jedoch wie aus der Gl. (19) ersichtlich im allgemeinen $E_1 : E_x$ nicht konstant ist, so ist eine (in Extremfällen sogar beträchtliche) λ_{err} -Abhängigkeit der Grösse ρ_n möglich. Meistens aber ist eine höchstens geringe λ_{err} -Abhängigkeit zu erwarten, wie sie tatsächlich von P. Pringsheim (l. c.) beobachtet worden ist.

P. Pringsheim (l. c.) hat festgestellt, dass der Zusammenhang zwischen dem Dichroismus der angefärbten doppelbrechenden Cellophanfolie und λ ein ganz anderer ist als der zwischen dem Polarisationsgrad der Fluoreszenz in Glycerin und der erregenden Wellenlänge. Eine Diskussion der Verträglichkeit dieses Resultates mit der Annahme einer teilweisen Orientierung der Moleküle, als alleiniger Ursache der betrachteten Anisotropieeffekte würde auf Grund der Gl. (1), (9) u. ff. sehr umständlich sein.

¹⁾ P. Pringsheim, Acta Physica Pol. IV, 331, 1935.

Ausserdem ist die Gestalt der Formeln nicht dazu geeignet¹⁾. Wir möchten uns daher begnügen, an einem einfachen Beispiel zu zeigen, dass der Polarisationsgrad $P_z = \frac{1-\rho_z}{1+\rho_z}$ einer isotropen Lösung auch eine derjenigen des Dichroismus entgegen gesetzte λ -Abhängigkeit bei teilweiser Orientierung der Moleküle zeigen kann. Wir nehmen an, dass $A_1 = A \neq 0$, $\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{B} \neq 0$ und $A_2 = A_3 = \mathfrak{B}_2 = \mathfrak{B}_3 = 0$ ist und berechnen den Dichroismus D für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 , sowie den Depolarisationsgrad ρ_z der durch λ_1 und λ_2 in isotroper zäher Lösung erregten Photolumineszenz (woraus wir nachher den Polarisationsgrad bekommen).

Es sei weiter angenommen für den dichroitischen Körper $\varepsilon = \frac{1}{2}$ Gl. (11)

und $\alpha''_{1z} = \frac{1}{3}$; $\alpha''_{ix} = \frac{2}{3}$; $\alpha''_{iy} = 0$; $\beta''_{11} = 1$ und $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$ für λ_1 und $\alpha''_{12} = 1$;

$\alpha_{1x} = \alpha_{1y} = 0$ und $\beta''_{11} = \frac{1}{3}$ für λ_2 .

Für λ_1 berechnet sich nach Gl. (1) der Depolarisationsgrad der Photolumineszenz der isotropen Lösung zu $\rho_1 = \frac{1}{3}$ oder $P_1 = \frac{1-\rho_1}{1+\rho_1} = \frac{1}{2} = +50\%$, für λ_2 ist $\rho_z = 1$, also $P_2 = 0\%$. Für λ_1 ist der Dichroismus (nach Gl. 11):

$$D_1 = \frac{3 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{3} \right)}{\left[1 + \frac{1}{2} \left(3 \frac{1}{3} - 1 \right) \right]} = -\frac{1}{2}$$

und für λ_2 :

$$D_2 = +\frac{3}{4}$$

Es wächst also der Dichroismus von $-\frac{1}{2}$ bis $+\frac{3}{4}$, obgleich der Polarisationsgrad von 50% auf 0% fällt. Hätte man die Änderung der Anisotropie selbst des Absorptionsozillators statt deren Achsenrichtungen angenommen so hätte man denselben Gang mit λ der Polarisation und des Dichroismus bekommen.

Wie aus den Überlegungen dieses Abschnitts ersichtlich ist, sind alle Ergebnisse der Pringsheim'schen Arbeit (l. c.) mit Polarisierbarkeitstheorie der Photolumineszenz verträglich.

¹⁾ Auf eine entsprechende Umformung der Formeln sei hier verzichtet, da die Formeln sogar für die einfachsten Fälle noch komplizierter als die Gl. (11—19) ausfallen.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Erklärung der Tatsache, dass die Polarisation der bei tiefen Temperaturen auftretenden Phosphoreszenzbande von Euchrysin im doppelbrechenden Cellophan $P_x = -27\%$ und $P_z = -11\%$ im isotropen Cellon dagegen nur -3.3% beträgt.

Nimmt man an, dass im Cellon die Molekülachsen isotrop verteilt sind, so wäre ein Polarisationsgrad $P_p : -27\% < P_p < -11\%$ zu erwarten. Es sind verschiedene Ursachen für diesen Sachverhalt möglich 1) das Vorhandensein irgendeiner depolarisierenden Wirkung im Cellon, 2) die Beeinflussung der Ersatzoszillatoren durch das Einbettungsmedium, 3) stark von der von uns diskutierten Verteilungsfunktion abweichende Verteilung der Molekülachsen im doppelbrechendem Cellophanphosphor, u. a.

Die Frage nach der Beeinflussung der Ersatzoszillatoren durch das Einbettungsmedium bedarf einer besonderen experimentellen Untersuchung.

§ 4. Zusammenfassung.

Es wurden auf Grund der früher entwickelten Theorie der Polarisation der Photolumineszenz (Zs. f. Physik 96, 236, 1935) die optischen Eigenschaften (Dichroismus und Polarisation der Photolumineszenz) der geordneten und der teilweise geordneten in festen Medien eingebetteten Moleküle diskutiert.

I. Die Eigenschaften der vollkommen geordneten Molekülgesamtheiten (nach der erwähnten Theorie) sind:

1) Der Dichroismus (Gl. 6a) bzw. (6b) ist im allgemeinen lichtfrequenzabhängig.

2) Der Depolarisationsgrad einer bestimmten Photolumineszenzbande ist vollkommen von der Art der Erregung unabhängig, also unabhängig von der zur Erregung verwendeten Frequenz sowie auch davon, ob natürliches oder in irgendeiner Ebene polarisiertes erregendes Licht benutzt wird. Dabei ist die Polarisationsrichtung der Photolumineszenz fest mit dem Einbettungsmedium verbunden. Die Polarisation verschiedener Elektronenphotolumineszenzbanden ist im allgemeinen verschieden.

3) Die Unabhängigkeit des Depolarisationsgrades der Photolumineszenz von der Art der Erregung kann als Kennzeichen der vollkommenen Ordnung der Moleküle dienen.

4) Für die Photolumineszenzbanden die eine direkte Umkehrung der Absorptionsbanden, in denen die Erregung stattfindet, bilden, ist der

Depolarisationsgrad der Photolumineszenz $\rho = \frac{I_x}{I_z}$ gleich dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten $\frac{\mu_x}{\mu_z}$, wo μ_x den Absorptionskoeffizient für das \parallel zur I_x und μ_z den Absorptionskoeffizient für das \parallel zur I_z -Komponente schwingende Licht bedeutet.

II. Als Beispiel einer teilweise geordneten Gesamtheit der Moleküle wurde eine Gesamtheit diskutiert, deren ein Teil völlig isotrop verteilt und der andere vollkommen geordnet ist.

Es erwies sich, dass die Eigenschaften einer solcher Gesamtheit mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen von P. Pringsheim (Acta Phys. Pol. IV, 1935) und von Verfasser (Acta Phys. Pol. III, 421, 1934 und IV, 311, 1935; Bull. de l'Acad. Pol. 30, 1935) verträglich sind.

Die Haupteigenschaften sind:

1) Der Polarisationsgrad der Photolumineszenz ist von der Art der Erregung abhängig. Bei polarisierter Erregung ist sowohl die Grösse wie auch die Richtung der Polarisation von der Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung in Bezug auf den Hauptschnitt des Mediums abhängig.

2) Das in der Primärstrahlrichtung austretende Photolumineszenzlicht ist auch bei Erregung mit natürlichem Licht teilweise polarisiert. Der Polarisationsgrad ist in diesem Falle kleiner als bei polarisierter Erregung.

3) Es ist ein von dem für isotrope Lösungen auftretenden abweichender Gang des Polarisationsgrades mit der erregenden Wellenlänge bei polarisierter Erregung zu erwarten. Die λ -Abhängigkeit ist bei teilweiser Orientierung der Moleküle meistens schwächer als bei isotroper Achsenverteilung.

4) Die Polarisation der Photolumineszenz bei natürlicher Erregung und bei Beobachtung in der Einstrahlungsrichtung ist in meisten Fällen von der erregenden Wellenlänge unabhängig oder höchstens sehr schwach abhängig. Es sind jedoch auch entgegengesetzte Fälle nicht ausgeschlossen (vgl. Gl. 19).

5) Der Dichroismus ist von der Lichtfrequenz abhängig.

6) Der Zusammenhang zwischen Dichroismus und Wellenlänge kann (aber nicht unbedingt!) ein ganz anderer sein als derjenige zwischen dem Polarisationsgrad der Photolumineszenz einer isotropen Lösung desselben Farbstoffes und der erregenden Wellenlänge. Dies wird an einem einfachen Beispiel gezeigt.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski sei für das Interesse an dieser Arbeit auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

*Warschau, Institut für Experimentalphysik
der Josef Pilsudski Universität.*

Eingegangen am 25 Januar 1936.

Anmerkung bei der Korrektur.

Die Ergebnisse der an die Fluoreszenztagung in Warschau (Mai 1936) zugesandten Arbeit von K. S. Krishnan und P. K. Seshan¹⁾ sind in vollkommenem Einklang mit den in § 2 diskutierten Eigenschaften der vollkommen orientierten Molekülgesamtheiten.

¹⁾ Acta Phys. Pol. Bd. V (1936) im Erscheinen.

A. Jabłoński.

Über die Bestimmbarkeit der Anisotropie der den Molekülen zugeordneten Ersatzoszillatoren aus den Messungen der Polarisation der Photolumineszenz.

O wyznaczaniu anizotropji przyporządkowanych cząsteczkom oscylatorów wirtualnych na podstawie pomiarów polaryzacji fotoluminescencji.

Streszczenie.

Wyznaczenie wartości względnych trzech głównych polaryzowalności przyporządkowanych cząsteczkom oscylatorów wirtualnych na podstawie pomiarów polaryzacji fotoluminescencji nie jest ogólnie biorąc możliwe. Jednakże możliwość taka istnieje dla przypadków szczególnych. Jak wspomniano w pracy poprzedniej¹⁾, wyznaczyć można wielkości charakteryzujące oscylator wirtualny w przypadku fotoluminescencji zbioru cząsteczek całkowicie uporządkowanych, t. zn. takiego, w którym odpowiednie osie wszystkich cząsteczek są względem siebie równoległe. Z badań Krishna na i Seshana wynika, że istnieją cząsteczki, dla których można przyjąć w pierwszym przybliżeniu oscylatory dwuwymiarowe (płaskie). Zależność stosunku polaryzowalności dla dwu osi głównych oscylatora płaskiego od podstawowego stopnia depolaryzacji fotoluminescencji przedstawia fig. 1. Obliczenia zostały wykonane w założeniu, że oscylator emisyjny jest identyczny z oscylatorem absorbcyjnym, oraz że fotoluminescencja jest wzbudzana światłem spolaryzowanym linjowo i obserwowana w kierunku prostopadłym do kierunku drgań światła wzbudzającego.

Również i dla cząsteczek o symetrii osiowej wyznaczenie anizotropji oscylatora jest z pomiaru podstawowego stopnia depolaryzacji mo-

¹⁾ A. Jabłoński, Acta Phys. Pol. IV, 371, 1935.

żliwe. Dla takich cząsteczek przyjąć można, że dwie z trzech głównych polaryzowalności są sobie równe. Stosunek polaryzowalności wzdłuż osi symetrii do polaryzowalności w kierunku prostopadłym do tej osi w zależności od obserwowanej podstawowej depolaryzacji przedstawia fig. 2. Założenia przy których zostały wykonane obliczenia są (z wyjątkiem założenia co do typu oscylatora) te same co przyjęte wyżej.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego
w Warszawie.*

Rękopis otrzymany dn. 3 lutego 1936.

In einer in ZS. f. Phys. ¹⁾ vor kurzem erschienenen Arbeit, wurde vom Verfasser eine gewissermassen der Polarisierbarkeitstheorie der Lichtzerstreuung ähnliche Theorie der Polarisation der Photolumineszenz von Lösungen entwickelt. Danach ist jedem Elektronensprung im Molekül ein besonderer räumlicher anisotroper Ersatzoszillator zuzuordnen. Den drei Hauptachsen des Ersatzoszillators entsprechen drei Hauptwerte der „Polarisierbarkeiten“, oder besser gesagt, drei Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten. Ist das Verhältnis der Polarisierbarkeiten $A_1 : A_2 : A_3$, so beträgt das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $A_1^2 : A_2^2 : A_3^2$. In einer vorangehenden Arbeit über die Photolumineszenz orientierter Moleküle ²⁾ wurde auf eine Möglichkeit das Verhältnis dieser Grössen zu bestimmen hingewiesen, die im Fall vollkommener Ordnung der Moleküle hinsichtlich ihrer Achsenrichtungen besteht. Aus den Messungen des Grunddepolarisationsgrades einer *isotropen* Lösung ist im allgemeinen die Bestimmung des Hauptpolarisierbarkeitsverhältnisses nicht möglich. Einige Fälle, in denen diese Möglichkeit besteht, wollen wir hier besprechen.

Bei Erregung mit linear polarisiertem Licht und Beobachtung der senkrecht zur Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung austretenden Fluoreszenz, besitzt der Grunddepolarisationsgrad ρ_p ein Minimum, wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes in die der Fluoreszenzbande eng benachbarte Absorptionsbande fällt ³⁾. Vermutlich ist in diesem Fall

¹⁾ A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 96, 236, 1935.

²⁾ A. Jabłoński, Acta Phys. Pol. dieses Heft, S. 371.

³⁾ P. Pringsheim, Handb. d. Phys., Band XXIII/1, 2 Auflage, J. Springer, Berlin.

der Emission zugehörige Elektronenübergang dem zur Absorption gehörigen direkt entgegengesetzt.

Nach der oben erwähnten Theorie gehört in solchen Fällen der Absorption und der Emission der gleiche Ersatzoszillator. Das zu beobachtende ρ_p ist dann:

$$\rho_p = \frac{\sum_i A_i^4 + 2 \sum_{j,k} (A_j A_k)^2}{3 \sum_i A_i^4 + \sum_{j,k} (A_j A_k)^2} \quad (1)$$

Aber auch in solchen Fällen reicht eine Messung von ρ_p im allgemeinen noch nicht aus, um die Relativwerte der Hauptpolarisierbarkeiten, die den Anisotropiegrad des Ersatzoszillators charakterisieren, zu bestimmen.

Durch einfache Überlegungen kann gezeigt werden, dass wenn $\rho_p = 1$ ist, nur eine Möglichkeit besteht, nämlich $A_1 = A_2 = A_3$ ¹⁾. Ist $\rho_p = \frac{1}{3}$, so kann nur eine von den drei Polarisierbarkeiten von Null verschieden sein — der Ersatzoszillator ist also vollkommen anisotrop.

In manchen anderen Fällen kann die Vieldeutigkeit der Bestimmung der Relativwerte der Polarisierbarkeiten erst durch Anwendung der auf anderem Wege gewonnenen Kenntnisse behoben werden.

Wie Krishnan und Seshan²⁾ gezeigt haben, absorbieren manche organische Moleküle (wie z. B. Naphtacen, Fluoren u. a.) viel stärker das in der Ebene der Moleküle als das senkrecht dazu schwingende Licht. Würde es sich im Laufe von weiteren Untersuchungen zeigen, dass diese Eigenschaft einer grösseren Farbstoffmolekülklasse gemeinsam eigen ist, so kann für solche Moleküle die Anisotropie der zugehörigen Ersatzoszillatoren leicht durch Polarisationsmessungen bestimmt werden. Man kann wohl für die Moleküle, bei denen eine der Hauptpolarisierbarkeiten im Vergleich mit beiden anderen zu vernachlässigen ist, den räumlichen Oszillator durch einen ebenen ersetzen. Setzen wir in (1) $A_3 = 0$, so ist:

$$\rho_p = \frac{A_1^4 + A_2^4 + 4(A_1 A_2)^2}{3A_1^4 + 3A_2^4 + 2(A_1 A_2)^2} \quad (2)$$

Da es sich ausschliesslich um das Verhältnis $\frac{A_2}{A_1} = \mathfrak{N}$ und nicht um die Absolutwerte von A_1 und A_2 handelt, so kann die Gl. (2) noch einfacher geschrieben werden:

¹⁾ A_1, A_2, A_3 sind immer reell und positiv.

²⁾ K. S. Krishnan und P. K. Seshan, ZS. f. Kristallographie (A) 89, 538, 1934.

$$\rho_p = \frac{\mathfrak{M}^4 + 4\mathfrak{M}^2 + 1}{3\mathfrak{M}^4 + 2\mathfrak{M}^2 + 3} \quad (3)$$

Zur Veranschaulichung der Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von \mathfrak{M} für ebene Oszillatoren sei hier die diese Abhängigkeit darstellende Kurve angeführt (Fig. 1).

Ein anderer hier zu erwähnender Fall ist derjenige der Moleküle mit axialer Symmetrie. Für solche Moleküle darf wohl angenommen werden,

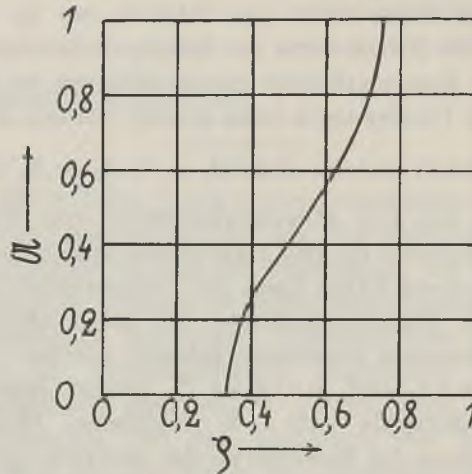


Fig. 1.

Das Verhältnis der Hauptpolarisierbarkeiten \mathfrak{M} , als Funktion des Grunddepolarisationsgrades ρ_p der Photolumineszenz für ebene Ersatzoszillatoren, bei der Annahme gleicher Absorptions- und Emissionsoszillatoren. Erregung mit polarisiertem Licht

dass zwei von den drei Hauptpolarisierbarkeiten einander gleich sind, also z. B. $A_2 = A_3$. Aus Gl. (1) bekommen wir für die axialsymmetrischen Moleküle:

$$\begin{aligned} \rho_p &= \frac{A_1^4 + 6A_2^4 + 8(A_1 A_2)^2}{3A_1^4 + 8A_2^4 + 4(A_1 A_2)^2} = \\ &= \frac{\mathfrak{M}^4 + 8\mathfrak{M}^2 + 6}{3\mathfrak{M}^4 + 4\mathfrak{M}^2 + 8}, \end{aligned} \quad (4)$$

wo für $\frac{A_1}{A_2} = \frac{A_1}{A_3} = \mathfrak{M}$ gesetzt wurde. Die Fig. 2 stellt die Abhängigkeit \mathfrak{M} von ρ_p in Kurvenform dar.

Wie aus der Fig. 2 ersichtlich, gilt für axialsymmetrische Moleküle $\frac{1}{3} \leq \rho_p \leq 1$, also $50\% \geq P \geq 0\%$, gleiche Absorptions- und Emissionssoszillatoren vorausgesetzt. Für $\rho_p \geq 0,75$ sind die \mathfrak{A} -Werte zweideutig. Allerdings sind die grössten dem Verfasser bekannten Werte des Grunddepolarisationsgrades bei Erregung in der zur Photolumineszenzbande gehörigen Absorptionsbande kleiner als $\rho_p = 0,75$ ¹⁾.

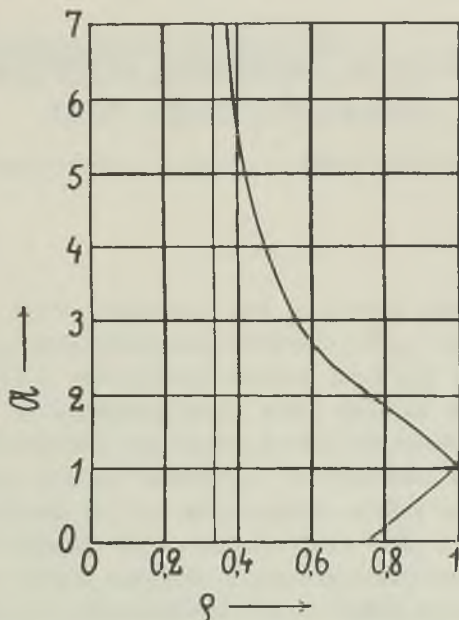


Fig. 2.

Das Verhältnis der Hauptpolarisierbarkeiten $\mathfrak{A} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{A_1}{A_3}$ als Funktion des Grunddepolarisationsgrades ρ_p der Photolumineszenz für axialsymmetrische Moleküle bei gleichen Absorptions- und Emissionssoszillatoren. Erregung mit polarisiertem Licht.

Es sei hier bemerkt, dass nach unserer Auffassung der Photolumineszenzerscheinungen, mehrere lineare genügend stark miteinander gekoppelte Oszillatoren gleicher Grundfrequenz die einem bestimmten Elektronensprung in einem Molekül zuzuordnen sind, durch einen einzigen räumlichen Oszillator von entsprechendem Verhältnis der Hauptpolarisierbarkeiten ersetzt werden können.

¹⁾ M. Makowiecka, Acta Phys. Pol. 2, 361, 1934.

Ich möchte hier nochmals ausdrücklich betonen, dass die ganze Überlegung nur für die Fälle gilt, für die die Erregung in Absorptionsbanden stattfindet für welche der Elektronensprung eine direkte Umkehrung desjenigen für die beobachtete Photolumineszenzbande (praktisch immer — Fluoreszenzbande) bildet.

Herrn Prof. Dr. S. Pięńkowski sei auch hier für das Interesse an diesen Untersuchungen herzlich gedankt.

*Institut für Experimentalphysik
der Josef Pilsudski Universität in Warschau.*

Eingegangen am 3. Februar 1936.

Z. Chrapływyj.

On the Lorentz equation of motion in the new electrodynamics.

O równaniu ruchu Lorentza w nowej elektrodynamice.

Streszczenie.

Równanie ruchu elektronu jest w dawnej elektrodynamice samodzielnym prawem, uzupełniającym równania pola; w teorii jednolitej pola Borna - Infelda analogiczny związek musi być wnioskiem z równań pola (1) — (4). W niniejszej pracy wykazano, że związek taki istnieje, a dla chwili początkowej ma nawet postać identyczną z równaniem Lorentza (w jego postaci całkowej). W tym celu rozwinięto wszystkie występujące wielkości na szeregi potęgowe według czasu, wskutek czego równania pola rozpadły się na układy (1a) i t. d., z których można było obliczyć kolejne wyrazy rozwinięć przez same różniczkowania, przyjmując warunki początkowe (16) (elektron w polu elektrycznym jednorodnym \mathbf{Z}). Następnie obliczono gęstość energii U i masy σ oraz przyspieszenie środka masy elektronu $\int \sigma \mathbf{r} dv$, które, jak się okazuje, dla $t = 0$, podlega prawu Lorentza (12). Zaznaczyć należy, że obliczenia te są ważne bez względu na postać lagranżjanu L i hamiltonjanu H (które m. in. służą do ustalenia związków (7) — (10) między wektorami \mathbf{D} , \mathbf{H} a \mathbf{B} , \mathbf{E}). Nie jest to bez znaczenia, gdyż okazało się ostatnio ²⁾, że możliwe są różne teorie jednolite pola, zależnie od wyboru H , L .

Zakład Fizyki Teoretycznej U. J. K., Lwów.

Rękopis otrzymany dn. 29 stycznia 1936.

In the new electrodynamics of Born and Infeld¹⁾ the field is determined by the equations

$$(1) \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (2) \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0,$$

$$(3) \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = 0, \quad (4) \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = 0.$$

Only two of the four field vectors \mathbf{D} , \mathbf{H} , \mathbf{B} , \mathbf{E} are independent, the other two can be expressed as functions of them by using either the Hamiltonian

$$H = H(P, Q), \quad P = \frac{1}{b^2} (\mathbf{D}^2 - \mathbf{H}^2), \quad Q = \frac{1}{b^2} (\mathbf{D} \cdot \mathbf{H}), \quad (5)$$

or the Lagrangian

$$L = L(F, G), \quad F = \frac{1}{b^2} (\mathbf{B}^2 - \mathbf{E}^2), \quad G = \frac{1}{b^2} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}), \quad (6)$$

(b is the „absolute field“, a constant, whose value, though not the same in different unitary field theories²⁾, is very large (Born-Infeld: $b = 9, 18 \cdot 10^{15}$ e. s. u.). The functions L , H had in the first publication of Born (I) the form

$$L = \sqrt{1 + F} - 1, \quad H = \sqrt{1 + P} - 1,$$

then, in the paper of Born and Infeld (II),

$$L = \sqrt{1 + F - G^2} - 1, \quad H = \sqrt{1 + P - Q^2} - 1.$$

A recent paper of Infeld³⁾ shows, however, that other action functions are also possible.

The relations mentioned between \mathbf{D} , \mathbf{H} and \mathbf{B} , \mathbf{E} are respectively:

$$\mathbf{B} = -b^2 \frac{\partial H}{\partial \mathbf{H}} = 2 H_P \mathbf{H} - H_Q \mathbf{D}, \quad (7)$$

¹⁾ Born, Proc. Roy. Soc. A, vol. 143, 410, 1934, quoted as I; Born and Infeld, Proc. Roy. Soc. A, vol. 144, 425, 1934, quoted as II.

²⁾ Infeld, The new action function and the unitarian field theory, Camb. Phil. Soc. (at the press).

³⁾ II, § 3 and 4. There is a misprint in II, which is responsible for the difference in sign between (7), (10) here and (3, 3 A), (3, 10 A) in II.

$$\mathbf{E} = b^2 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{D}} = 2 H_P \mathbf{D} + H_Q \mathbf{H}, \quad (8)$$

and

$$\mathbf{H} = b^2 \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathbf{B}} = 2 L_F \mathbf{B} + L_G \mathbf{E}, \quad (9)$$

$$\mathbf{D} = -b^2 \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathbf{E}} = 2 L_F \mathbf{E} - L_G \mathbf{B}, \quad (10)$$

where H_P means $\frac{\partial H}{\partial P}$ etc.

The vectors \mathbf{B} , \mathbf{D} have no spatial sources (point charges only); for \mathbf{E} , \mathbf{H} on the other hand, there exists a free charge density ρ :

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4 \pi \rho = -\frac{1}{2 L_F} \{2 (\mathbf{E} \cdot \operatorname{grad} L_F) - (\mathbf{B} \cdot \operatorname{grad} L_G)\}$$

and a free current density, in analogy with the classical theory, the equations of which were:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{H} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \frac{4 \pi}{c} \rho \mathbf{v} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4 \pi \rho. \end{aligned} \quad (11)$$

There is a fundamental difference between these two theories: In the classical electrodynamics the equations (9) enabled us to calculate the field, if the distribution and state of motion of ρ were known. The motion of the charge was ruled by the Lorentz equation,

$$\mathbf{F} = \sigma \dot{\mathbf{v}} = \rho \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \right), \quad (\sigma = \text{mass density}) \quad (12)$$

a necessary complement of the field equations (11). These formed, together with (12) only, a complete set which could be solved, when boundary and initial conditions were given. In the new theory, on the other hand, ρ is not an independent physical agency, but a function of the field vectors; no further equation must be added to (1) — (4). The question arises, whether there exists a relation between the „outer” field and the motion of the free charge, analogous to (12); it would be a necessary con-

sequence of the field equations, and not a law, inferred from experimental data, as it was in the former theory.

The problem has already been discussed by several authors⁴). The method used here is quite simple and *needs no suppositions as to the form of H, L*. We take for granted only that *L* depends on *G* by means of *G*²:

$$L = L (F, G^2) \tag{13}$$

and analogously

$$H = H (P, Q^2), \tag{14}$$

otherwise the energy density

$$4 \pi U = b^2 L + (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}) = b^2 H + (\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) \tag{15}$$

would depend on the direction of the field, which is physically impossible.

We assume the initial conditions

$$\mathbf{H}_0 = 0, \quad \mathbf{D}_0 = \frac{e}{r^3} \mathbf{r} + \mathbf{Z}, \tag{16}$$

identifying them with the case of an electron in a homogeneous electric field Z (acting in the direction of the *z* axis).

Expanding the vectors **D**, **H**, **B**, **E** and the scalars *H_P* etc. into series in *t*, *e. g.*,

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_1 t + \mathbf{D}_2 t^2 + \dots, \\ H_P &= (H_P)_0 + (H_P)_1 t + (H_P)_2 t^2 + \dots, \end{aligned}$$

and substituting them in (1)—(4) gives:

$$(1a) \quad \text{rot } \mathbf{E}_0 + \frac{1}{c} \mathbf{B}_1 = 0, \tag{1a}$$

$$(2a) \quad \text{div } \mathbf{B}_0 = 0,$$

$$(1b) \quad \text{rot } \mathbf{E}_1 + \frac{2}{c} \mathbf{B}_2 = 0, \tag{1b}$$

$$(2b) \quad \text{div } \mathbf{B}_1 = 0,$$

$$(1c) \quad \text{rot } \mathbf{E}_2 + \frac{3}{c} \mathbf{B}_3 = 0, \tag{1c}$$

.

.

⁴) II, p. 445; Frenkel, Proc. Roy. Soc. A, vol. 146, 930, 1934; Feenberg, Phys. Rev., vol. 47, 1935.

$$(3a) \quad \text{rot } \mathbf{H}_0 - \frac{1}{c} \mathbf{D}_1 = 0, \quad (4a) \quad \text{div } \mathbf{D}_0 = 0,$$

$$(3b) \quad \text{rot } \mathbf{H}_1 - \frac{2}{c} \mathbf{D}_2 = 0, \quad (4b) \quad \text{div } \mathbf{D}_1 = 0,$$

$$(7a) \quad \mathbf{B}_0 = 2 (H_P)_0 \mathbf{H}_0 - (H_Q)_0 \mathbf{D}_0,$$

$$(7b) \quad \mathbf{B}_1 = 2 (H_P)_0 \mathbf{H}_1 + 2 (H_P)_1 \mathbf{H}_0 - (H_Q)_0 \mathbf{D}_1 - (H_Q)_1 \mathbf{D}_0,$$

$$(8a) \quad \mathbf{E}_0 = 2 (H_P)_0 \mathbf{D}_0 + (H_Q)_0 \mathbf{H}_0,$$

$$(8b) \quad \mathbf{E}_1 = 2 (H_P)_0 \mathbf{D}_1 + 2 (H_P)_1 \mathbf{D}_0 + (H_Q)_0 \mathbf{H}_1 + (H_Q)_1 \mathbf{H}_0,$$

$$(9a) \quad \mathbf{H}_0 = 2 (L_F)_0 \mathbf{B}_0 + (L_G)_0 \mathbf{E}_0,$$

$$(9b) \quad \mathbf{H}_1 = 2 (L_F)_0 \mathbf{B}_1 + 2 (L_F)_1 \mathbf{B}_0 + (L_G)_0 \mathbf{E}_1 + (L_G)_1 \mathbf{E}_0,$$

$$(10a) \quad \mathbf{D}_0 = 2 (L_F)_0 \mathbf{E}_0 - (L_G)_0 \mathbf{B}_0,$$

$$(10b) \quad \mathbf{D}_1 = 2 (L_F)_0 \mathbf{E}_1 + 2 (L_F)_1 \mathbf{E}_0 - (L_G)_0 \mathbf{B}_1 - (L_G)_1 \mathbf{B}_0,$$

We have on account of (5), (14), (16):

$$(H_Q)_0 = 0$$

and from (7a), (8a), (9a), (10a):

$$(L_G)_0 = 0, \quad 4 (H_P)_0 (L_F)_0 = 1.$$

We put

$$2 (H_P)_0 = \alpha, \quad 2 (L_F)_0 = \alpha^{-1}, \quad (17)$$

where $\alpha = \alpha(u)$ is a function of

$$u = \mathbf{D}_0^2 = \frac{e}{r^4} + 2Z \frac{e}{r^2} \cos \vartheta + Z^2 \quad [\vartheta = \sphericalangle(\mathbf{z}, \mathbf{r})] \quad (18)$$

only. Now we know the initial values of all field vectors.

$$\mathbf{B}_0 = \mathbf{H}_0 = 0, \quad \mathbf{E}_0 = \alpha \mathbf{D}_0$$

and we see that the equations (2a), (4a) are fulfilled (the subsequent

equations (2b), (4b) etc. being merely an immediate consequence of (1a) and (3a) etc.). From (3a) we find:

$$\mathbf{D}_1 = 0 \quad (19)$$

and from (1a):

$$\mathbf{B}_1 = -c \operatorname{rot} \mathbf{E}_0 = -c \operatorname{rot} \alpha \mathbf{D}_0 = -c \alpha \operatorname{rot} \mathbf{D}_0 - c (\operatorname{grad} \alpha \times \mathbf{D}_0).$$

The first expression on the right hand side is zero on account of (16); in the second one we substitute:

$$\mathbf{D}_0 = \frac{e}{r^3} \mathbf{r} + \mathbf{Z}, \quad \operatorname{grad} \alpha = \alpha' \frac{\partial u}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r} + 2 \alpha' \frac{e}{r^3} \mathbf{Z}; \quad \left(\alpha' = \frac{d\alpha}{du} \right).$$

Then, in spherical coordinates r, ϑ, φ ($\cos \vartheta = \frac{z}{r}$) we have:

$$\left. \begin{aligned} B_1^r &= 0, \\ B_1^\vartheta &= 0, \\ B_1^\varphi &= -6cZ\alpha' \left(\frac{e^2}{r^5} + \frac{e}{r^3} Z \cos \vartheta \right) \sin \vartheta. \end{aligned} \right\} (20)$$

Now we need the relation connecting \mathbf{B}_1 with \mathbf{H}_1 . Similarly as above we find here:

$$\begin{aligned} (L_G)_1 &= (H_Q)_1 = 0, \\ \mathbf{H}_1 &= \alpha^{-1} \mathbf{B}_1. \end{aligned} \quad (21)$$

Equ. (3b) gives

$$\mathbf{D}_2 = \frac{c}{2} \operatorname{rot} \mathbf{H}_1.$$

Carrying out the differentiations, we obtain:

$$\left. \begin{aligned} D_2^r &= 6c^2 Z^2 (-\alpha^{-2} \alpha'^2 + \alpha^{-1} \alpha'') \left(\sin^2 \vartheta \frac{e^3}{r^8} + \sin^2 \vartheta \cos \vartheta \frac{e^2}{r^6} Z \right) + \\ &+ 3c^2 Z \alpha^{-1} \alpha' \left(-2 \cos \vartheta \frac{e^2}{r^6} - 2 \cos^2 \vartheta \frac{e}{r^4} Z + \sin^2 \vartheta \frac{e}{r^4} Z \right), \\ D_2^\vartheta &= 12c^2 Z (\alpha^{-2} \alpha'^2 - \alpha^{-1} \alpha'') \left(\sin \vartheta \frac{e^4}{r^{10}} + 2 \sin \vartheta \cos \vartheta \frac{e^3}{r^8} Z + \right. \\ &+ \left. \sin \vartheta \cos^2 \vartheta \frac{e^2}{r^6} Z^2 \right) + 6c^2 Z \alpha^{-1} \alpha' \left(-2 \sin \vartheta \frac{e^2}{r^6} - \sin \vartheta \cos \vartheta \frac{e}{r^4} Z \right), \\ D_2^\varphi &= 0. \end{aligned} \right\} (22)$$

We shall calculate the energy density:

$$(15) \quad 4 \pi U = b^2 H + (\mathbf{B} \cdot \mathbf{H})$$

and its second time derivative:

$$(23) \quad 4 \pi \ddot{U} = b^2 \ddot{H}_P \dot{P} + b^2 \ddot{H}_P \dot{P} + b^2 \ddot{H}_Q \dot{Q} + c^2 \ddot{H}_Q \dot{Q} + (\ddot{\mathbf{B}} \cdot \dot{\mathbf{H}}) + 2(\dot{\mathbf{B}} \cdot \ddot{\mathbf{H}}) + (\mathbf{B} \cdot \ddot{\mathbf{H}})$$

which for the initial moment, $t = 0$, assumes the simple form:

$$4 \pi (\ddot{U})_{t=0} = \alpha (2(\mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{D}_2) + \mathbf{H}^2) = \alpha (2 D_0^{\mathfrak{g}} D_2^{\mathfrak{g}} + 2 D_0^r D_2^r + (H_1^r)^2), \quad (24)$$

if we take into account that $\mathbf{H}_0 = \mathbf{B}_0 = \mathbf{D}_1 = 0$, $(H_Q)_0 = 0$, $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{D}_0$. Here we have to substitute

$$D_0^r = \frac{e}{r^2} + Z \cos \vartheta, \quad D_0^{\mathfrak{g}} = -Z \sin \vartheta \quad (25)$$

and for D_2^r , $D_2^{\mathfrak{g}}$ and H_1^r the values (22) and (21) respectively. From the 18 expressions arising in this way, we can neglect all but three, if we limit our considerations to that part of space, where the external field is negligibly small as compared with the proper field of the electron:

$$0 < r < R, \quad Z \ll \frac{e}{R^2}. \quad (26)$$

(We assume that Z is sufficiently weak, so that the sphere of the radius R encloses the whole region, where the field according to the new theory differs from that of the old; outside this sphere we have then practically the Maxwell field).

With the restriction mentioned we write:

$$(27) \quad 4 \pi (\ddot{U})_{t=0} = 72 c^2 Z^3 \alpha'' \frac{e^3}{r^8} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta - 12 c^2 Z \alpha' \frac{e^3}{r^8} \cos \vartheta + 36 c^2 Z^2 \alpha'' \frac{e^4}{r^{10}} \sin^2 \vartheta.$$

Nw we can pass from the energy density to the mass density:

$$\sigma = \frac{1}{c^2} U \quad (28)$$

and determine the acceleration of the mass centre:

$$m \ddot{\mathbf{r}}_s = \int \ddot{\sigma} \mathbf{r} dv, \quad (29)$$

\mathbf{r}_s (x_s, y_s, z_s) being the coordinate vector of this centre and m the total mass of the electron. The components $m\ddot{x}_s$ and $m\ddot{y}_s$ vanish identically. There remains the z -component to be calculated; this is done in the Appendix and the result is:

$$m\ddot{z}_s = -\frac{1}{\pi} \int Z \alpha'(\bar{u}) \frac{e^3}{r^7} dv; \quad (\bar{u} = \frac{e^2}{r^4}). \quad (30)$$

Here we can express $\alpha'(\bar{u})$ by the free charge density of the electron. Specializing the formula $4\pi\rho = \text{div } \mathbf{E}$ for the elementary particle we find:

$$4\pi\rho^{(e)} = \text{div } \mathbf{E}^{(e)} = \mathbf{D}_0^{(e)} \cdot \text{grad } \alpha(\bar{u}); \quad (\mathbf{D}_0^{(e)} = \frac{e}{r^3} \mathbf{r}). \quad (31)$$

As

$$\text{grad } \alpha(\bar{u}) = -\frac{4\pi e^2}{r^6} \alpha'(\bar{u}) \mathbf{r},$$

it follows:

$$\alpha'(\bar{u}) = -\pi \zeta^{(e)} \frac{r^7}{e^3}.$$

Putting this in (30) we obtain:

$$mz_s = \int Z \rho^{(e)} dv; \quad (t=0). \quad (32)$$

We are then led to the conclusion, that from *the equations of the new field theory a relation, analogous to the Lorentz law of motion, can be deduced* e. g.: for $t=0$ we obtain exactly the Lorentz equation in its integral form. This result holds, whatever action function we assume.

Appendix.

The z -component of the eq. (29) runs with $z = r \cos \vartheta$:

$$m\ddot{z}_s = \int 72 Z^3 \alpha'' \frac{e^3}{r^8} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \, dv - \int 12 Z \alpha' \frac{e^3}{r^8} \cos^2 \vartheta \, dv + \\ + \int 36 Z^2 \alpha'' \frac{e^4}{r^{10}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta \, dv.$$

α' and α'' are functions of the argument

$$u = \frac{e^2}{r^4} + 2 Z \frac{e}{r^2} \cos \vartheta + Z^2.$$

With the help of the condition (26) we can write:

$$\alpha'(u) = \alpha'(\bar{u}) + 2 Z \frac{e}{r^2} \cos \vartheta \alpha''(\bar{u}), \quad \text{where } \bar{u} = \frac{e^2}{r^4}$$

and have then:

$$m\ddot{z}_s = \int 72 Z^3 \alpha''(\bar{u}) \frac{e^3}{r^8} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \, dv + \\ + \int 144 Z^4 \alpha'''(\bar{u}) \frac{e^4}{r^{10}} \sin^2 \vartheta \cos^3 \vartheta \, dv - \int 12 Z \alpha'(\bar{u}) \frac{e^3}{r^8} \cos^2 \vartheta \, dv \\ - \int 36 Z^2 \alpha''(\bar{u}) \frac{e^4}{r^{10}} \cos^3 \vartheta \, dv + \int 36 Z^2 \alpha''(\bar{u}) \frac{e^4}{r^{10}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta \, dv + \\ + \int 72 Z^3 \alpha'''(\bar{u}) \frac{e^5}{r^{12}} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \, dv.$$

The second, fourth, and fifth integrals vanish identically; the sixth we transform by partial integration into:

$$- 18 C Z^3 \alpha''(\bar{u}) e^{\frac{1}{2} u} \Big|_{r=0}^{r=R} - \int 72 Z^3 \alpha''(\bar{u}) \frac{e^3}{r^8} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \, dv$$

(C is a numerical factor resulting from the integration over the angles ϑ, φ). The first expression obtained is zero for the following reason. On the upper limit the Maxwell theory is valid, which corresponds to

the case of a constant α ($\alpha = 1$), so that $\alpha'' = 0$. To examine the value of our expression on the lower limit we start from the physically necessary assumption that the total charge of the electron be finite. This requires $\rho \sim r^n$ in the neighbourhood of $r = 0$, where $n > -3$; thence follows $\frac{d^2 \alpha}{dr^2} \sim r^{n+1}$ and $\alpha'' \sim r^{n+1}$. The whole expression $\alpha'' (\bar{u}) \bar{u}'$ goes for $r \rightarrow 0$ to zero stronger than r^3 . So there remains

$$m\ddot{z}_s = - \int 12 Z \alpha' (\bar{u}) \frac{e^3}{r^3} \cos^2 \vartheta dv = - \frac{1}{4\pi} \int 4 \alpha' (\bar{u}) \frac{e^3}{r^7} dv. \quad (30)$$

The author is greatly indebted to Dr. L. Infeld for his valuable suggestions and helpful assistance with this work.

University of Lwów, Institute of Theoretical Physics.

Received January 29-th, 1936.

S. Mrozowski.

Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberdeutrids.

O widmie pasmowem zjonizowanego ciężkiego wodorku rtęci.

Streszczenie.

W pracy niniejszej przedstawiono rezultaty analizy pasm zjonizowanego ciężkiego wodorku rtęci (HgD^+), występujących w obszarze 2260—2500 Å. Jako źródła światła używano łuku rtęciowego silnie chłodzonego, palącego się w atmosferze ciężkiego wodoru. Widmo fotografowano za pomocą dużego spektrografu kwarcowego Hilgera o dyspersji około 2,5 Å/mm w badanej dziedzinie widma. Wymierzono i uporządkowano przeszło 440 linii z 9 pasm, przyczem jedynie dla dwu nadzwyczaj słabych linii nie znaleziono przyporządkowania. Długości fal wyznaczone zostały względem normalni żelaza z dokładnością do 0,01 Å. Dużą trudność przy analizie stanowiło bogactwo linii widma zjonizowanego ciężkiego wodorku rtęci, i liczne z tem związane nałożenia się linii, pozatem także utrudniały pomiary linje widma lekkiego wodorku rtęci, stosowany bowiem ciężki wodór zawierał wodór lekki jako zanieczyszczenie. Pasma HgD^+ okazały się zgodnie z przewidywaniem typu $^1\Sigma^* \rightarrow ^1\Sigma$, t. j. posiadają jedynie po dwie gałęzie (P i R) każde. Otrzymane długości fal i częstotliwości wraz z przyporządkowaniem linii zebrane są w tablicach 1—9. W tablicach 10 i 11 przedstawione są obliczone różnice $R(J) - P(J)$ i $R(J-1) - P(J+1)$, które pozwalają sprawdzić poprawność przyporządkowania. Po podzieleniu tych wielkości przez $4J+2$ odpowiednie wartości zaznaczone zostały w fig. 1 i 2 w postaci kółek; przez otrzymane punkty przeprowadzono parabole typu $B_v + 2D_v(J^2 + J + 1)$, których przecięcie z osią rzędnych daje nam wartości B_v , z krzywizny tych parabol obliczamy wartości D_v . Powyższe

stałe związane są z wyrażeniem na energję rotacyjną cząsteczki HgD^+ wzorem (1) tekstu niemieckiego. Zbiór tych stałych w ten sposób otrzymanych wraz z położeniem linii zerowych $P(0)$ poszczególnych pasm, wyznaczonych przez interpolację, przedstawiony jest w tablicy 12. Korzystając dalej z wzorów (2)—(4) tekstu niemieckiego otrzymujemy wartości stałych cząsteczki HgD^+ dla dwu stanów $^1\Sigma$ i $^1\Sigma^*$ zebrane w tablicy 13. Jak można łatwo zauważyć, górny stan $^1\Sigma^*$ wykazuje pewne anomalje, wyrażające się przez nieznikanie współczynników przy wyższych potęgach liczby oscylacyjnej $\left(v + \frac{1}{2}\right)$. Porównanie wyników analizy powyższej z wynikami dla widma pasmowego zjonizowanego lekkiego wodorku rtęci napotyka na trudności ze względu na małą dokładność pomiarów wykonanych nad widmem HgH^+ przez Hori'ego. Wydaje się jednak rzeczą bardzo prawdopodobną, że istnieją odstępstwa od wzorów izotopowych w tym kierunku, jakgdyby masa deutonu była w stosunku do protonu nieco mniejsza, aniżeli to by wynikało z badań Astona. Odstępstwa te są znaczniejsze dla wzorów izotopowych oscylacyjnych, w przypadku stałych rotacyjnych leżą one w granicach dokładności pomiarów Hori'ego.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu J. Piłsudskiego w Warszawie.

Rękopis otrzymano dn. 31 stycznia 1936.

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über den vor kurzem vom Verfasser gefundenen elektronischen Isotopenverschiebungseffekt¹⁾, versuchte der Verfasser zu prüfen, ob die von ihm benutzte Lichtquelle auch für die Untersuchung der im kruzwelligen Ultraviolett gelegenen HgH^+ - und HgD^+ -Bandenspektren geeignet ist. Das HgH^+ -Spektrum wurde von Jeżewski²⁾ in einer Hochspannungsentladung entdeckt und von Hori³⁾ etwas später genauer analysiert, indem gezeigt wurde, dass der entsprechende Übergang vom Typus $^1\Sigma^* \rightarrow ^1\Sigma$ ist. Da das entsprechende Spektrum des HgD^+ -Moleküls noch nicht beobachtet wurde und da es sich ergeben hat, dass meine Lichtquelle das HgH^+ -Spektrum mit einer viel grösseren Intensität als die von Jeżewski und Hori benutzen

¹⁾ S. Mrozowski, ZS. f. Phys., 95, 524, 1935 (I) und ebenda 99, 235, 1936 (II).

²⁾ H. Jeżewski, C. R. Soc. Pol. de Phys., 3, 367, 1928; Bull. Acad. Pol. 143, 1928 und Journ. de Phys. 9, 278, 1928.

³⁾ T. Hori, ZS. f. Phys., 61, 481, 1930.

Lichtquellen emittiert, so wurden einige Aufnahmen beider Spektren gemacht und die HgD^+ -Banden analysiert.

Das in den vorliegenden Untersuchungen benutzte Deuterium wurde auf elektrolytischem Wege aus dem von der Firma Norsk Hydro Elektrisk bezogenen 99.2 prozentigen schweren Wasser hergestellt. Die Apparatur zur Elektrolyse wurde nach den Vorschriften von Norling¹⁾ gebaut. Als Lichtquelle wurde die vom Verfasser früher benutzte Quecksilberbogenlampe angewandt (s. genaue Angaben in I und II). Das mittels Phosphorpentoxyd getrocknete Deuterium wurde in kleinen Portionen eingelassen und es wurde bei konstantem Kreislauf des Gases in der Apparatur gearbeitet. Über entsprechende Vorsichtmassregeln wurde in II berichtet. Nach Beendigung der Aufnahmen des HgD^+ -Spektrums wurden einige Aufnahmen des HgH^+ -Spektrums gemacht, indem Wasserstoff mittels eines Platinpalladiumröhrchens eingeführt und bei konstanter Durchströmung durch den Bogenraum gearbeitet wurde. Die Spektren wurden mittels eines mit besonders lichtstarker Optik (Öffnung von 1:15) ausgerüsteten Quarzspektrographen von Hilger (Large Interchangeable Spectrograph, 1.5 Meter Fokallänge) aufgenommen. Die Dispersion schwankte im untersuchten Spektralbereich von ca. 2,1 Å/mm bei 2250 Å bis 2,9 Å/mm bei 2500 Å. Bei sehr feinem Spalt waren die Aufnahmen des HgH^+ -Spektrums sehr scharf, im Fall des HgD^+ -Spektrums dagegen ein wenig verwaschen, weil im Fall des HgD^+ -Spektrums die Aufnahmedauer ca. dreimal grösser sein musste (40 bis 60 Min.). Das HgD^+ -Spektrum ist im Vergleich mit dem HgH^+ -Spektrum viel linienreicher aber auch viel schwächer; während einer Stunde war es schwer die Temperaturkonstanz im Zimmer genügend genau aufrechtzuerhalten, da im Fall eines grossen Quarzprismas kleine Temperaturunregelmässigkeiten auf die Bildschärfe sehr störend wirken. Die Aufnahmen wurde auf Wellington X Press Platten gemacht.

Das HgD^+ -Spektrum wurde mittels eines Komparators von Jobin und Yvon ausgemessen und die Wellenlängen der Linien wurden dann graphisch aus der Dispersionskurve mit einer Genauigkeit von 0,01 Å ermittelt. Als Bezugslinien wurden Eisennormale benutzt, indem ihre Wellenlängen den Hilgerschen Iron Arc Spectrum Enlargement's (Tafeln Nr. 6 und 7, 3rd Edition) entnommen wurden²⁾. Das Spektrum des Eisenbogens wurde durch Abdeckung des Spektrographenspaltes in teilweiser Überlagerung mit dem HgD^+ -Spektrum aufgenommen. Im

1) F. Norling, Phys. ZS., 36, 711, 1935.

2) Es sei hier bemerkt, dass die Angabe der Wellenlänge 2423, 094 Å falsch ist, was man leicht aus der Dispersionskurve ersehen kann.

allgemeinen wurden über 440 Linien von neun HgD^+ -Banden ausgemessen und in einfache P und R -Zweige eingeordnet. Die HgD^+ -Banden sind nach langen Wellenlängen hin abgeschattiert; die P -Zweige sind etwas intensiver als die R -Zweige. Das untersuchte Bandensystem entspricht also einem ${}^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergangstypus, das mit dem von Jęzowski und Hori im HgH^+ -Spektrum untersuchten identisch ist, wie es im weiteren aus der Diskussion des Isotopeneffektes ersichtlich sein wird. Es wurden nur zwei ausserordentlich schwache Linien bei 2413.02 und 2437.61 Å (41429.2 und 41011.4 cm^{-1}) beobachtet, die nicht eingeordnet werden konnten. Ausser diesen Linien wurden auch schwache Linien des HgH^+ -Spektrums beobachtet, weil der Wasserstoff immer als Verunreinigung im Deuterium hervortrat. Dies störte die Messungen besonders in der Nähe der HgH^+ -Bandkanten, weil durch die Vergrößerung der sowieso grossen Zahl von Überlagerungen die Messgenauigkeit herabgesetzt wurde. So konnte z. B. wegen einer solchen Überlagerung die Lage der Kante der (3,4)-Bande nicht bestimmt werden. Die Wellenlängen und die auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen der Linien sind gleichzeitig mit ihrer Zuordnung in den Tabellen 1 bis 9 wiedergegeben. Die übereinandergelagerten Linien sind mit Sternen bezeichnet; die nicht angegebenen, mit horizontalen Linien bezeichneten Stellen sind diejenigen, die wegen Überlagerung mit starken Hg -Linien nicht beobachtet werden konnten.

Tabelle 1. Bande λ 2262,4 (0,0).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
6					23	2281.23	43822.5	2267.46	44088.6
7			2262.38	44188.0	24	2282.45	43799.1	2268.12	44075.7*
8			Bandkante		25	2283.72	43774.8	2268.85	44061.6
9	2268.12	44075.7*			26	2285.02	43749.8	2269.60	44047.0
10	2268.79	44062.8			27	2286.38	43723.7	2270.42	44031.2
11	2269.51	44048.8	2262.69	44181.6	28	2287.79	43696.9	2271.29	44014.2
12	2270.25	44034.5	2262.82	44179.0	29	2289.26	43669.4	2272.18	43997.1
13	2271.04	44019.1	2263.04	44174.7	30	2290.75	43640.4	2273.13	43978.6
14	2271.87	44003.0	2263.29	44169.9	31	2292.28	43611.3	2274.15	43959.0
15	2272.76	43985.7	2263.57	44164.4	32	2293.87	43681.0	2275.25	43937.6
16	2273.70	43967.6	2263.90	44157.9	33	2295.49	43550.2	2276.33	43916.9
17	2274.63	43949.6	2264.30	44150.0	34	2297.16	43518.6	2277.52	43893.8
18	2275.65	43930.0	2264.69	44142.6	35	2298.87	43486.2		
19	2276.69	43909.9	2265.16	44133.3	36	2300.63	43453.0		
20	2277.76	43889.1	2265.69	44123.0	37	2302.44	43418.9		
21	2278.89	43867.5	2266.25	44112.3	38	2304.30	43383.8		
22	2280.04	43845.4	2266.84	44100.7	39	2306.22	43347.6		

Tabelle 2. Bande λ 2336,0 (0,1).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
1	2338.02	42758.1			27	2358.83	42381.0	2341.85	41688.2
2	2338.40	42751.2			28	2360.10	42358.1	2342.54	42675.7
3	2338.83	42743.4			29	2361.37	42335.3*	2343.25	42662.7
4	2339.29	42735.0			30	2362.74	42311.5	2344.06	42648.0*
5	2339.78	42725.9			31	2364.12	42286.1	2344.83	42634.0*
6	2340.29	42716.7			32	2365.53	42260.9*	2345.71	42618.0
7	2340.85	42706.5			33	2366.98	42234.3	2346.60	42601.8
8	2341.40	42696.4			34	2368.50	42207.9	2247.55	42584.5
9	2342.02	42685.1	2335.97	42795.5	35	2370.04	42180.5	2348.57	42566.1
10	2342.68	42673.1	Bandkante		36	2371.59	42152.9	2349.61	42547.3
11	2343.35	42661.1	2336.05	42794.2	37	2373.21	42124.2	2350.74	42526.8*
12	2344.06	42648.0*	2336.16	42792.4	38	2374.88	42094.5	2351.85	42506.9*
13	2344.83	42634.0*	2336.27	42790.2	39	2376.60	42064.1	2353.06	42484.7*
14	2345.57	42620.6	2336.42	42787.5	40	—	—	2354.30	42462.6
15	2346.39	42605.6	2336.61	42783.9	41	2380.13	42002.7*	2355.60	42439.0
16	2347.24	42590.2	2336.85	42779.6	42	2382.04	41968.0	2356.97	42414.5
17	2348.08	42574.9	2337.09	42775.1	43	2383.92	41935.0	2358.37	42389.3*
18	2349.03	42557.7	2337.41	42769.5	44	2385.85	41901.0	2359.92	42361.4*
19	2349.99	42540.3	2337.75	42763.0	45	2387.86	41865.7	2361.37	42335.3*
20	2350.96	42522.8*	2338.12	42756.4	46	2389.96	41829.0*	2362.98	42306.5
21	2351.99	42504.2	2338.54	42748.7	47	2392.04	41792.7	2364.66	42276.4
22	2353.04	42485.2*	2338.99	42739.9	48	2394.20	41754.9*	—	—
23	2354.12	42465.8*	2339.49	42731.2	49	2396.44	41715.9	—	—
24	2355.25	42445.4	2340.01	42721.8	50	—	—	—	—
25	2356.41	42424.5	2340.58	42711.3	51	—	—	—	—
26	2357.57	42403.6*	2341.20	42700.1	52	2303.56	41592.3*	—	—

Tabelle 3. Bande λ 2350,3 (1,2).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
4	2353.36	42479.5			25	2371.48	42155.0	2356.04	42431.1
5	2353.86	42470.4			26	2372.75	42123.3	2356.78	42417.9
6	2354.39	42460.9			27	2374.09	42108.6*	2357.57	42403.6*
7	2354.95	42450.8			28	2375.45	42084.4	2358.36	42389.3*
8	2355.56	42439.8	2350.28	42535.5	29	2376.88	42059.1	2359.24	42373.6
9	2356.19	42428.4	Bandkante		30	—	—	2360.14	42357.4
10	2356.87	42416.2	2350.34	42534.0	31	2379.84	42006.8	2361.14	42339.6
11	2357.57	42403.6*	2350.44	42532.2	32	2381.41	41979.1	2362.15	42321.4
12	2358.34	42389.7*	2350.58	42529.7	33	2383.04	41950.4	2363.23	42302.0
13	2359.09	42376.3	2350.74	42526.8*	34	2384.68	41921.6	2364.38	42281.5
14	2359.92	42361.4*	2350.96	42522.8*	35	2386.39	41891.5*	2365.53	42260.9*
15	2360.78	42345.9	2351.20	42518.4	36	2388.16	41860.6	2366.80	42238.2
16	2361.67	42330.0	2351.52	42512.7	37	2389.96	41829.0*	2368.16	42214.1
17	2362.61	42313.2	2351.85	42506.9*	38	2391.83	41796.3	2369.56	42189.1*
18	2363.58	42295.8	2352.23	42499.8	39	2393.76	41762.6	2370.95	42164.3
19	2364.60	42277.6	—	—	40	2395.74	41728.0	2372.48	42137.2
20	2365.63	42259.2	2353.06	42484.7*	41	2397.79	41692.5	2374.09	42108.6*
21	2366.70	42240.0	2353.59	42475.3	42	—	—	2375.74	42079.3*
22	2367.86	42219.4	2354.12	42465.8*	43	2402.11	41617.4	—	—
23	2269.02	42198.6*	2354.75	42454.3	44	2404.35	41578.6	—	—
24	2370.21	42177.4*	2355.37	42443.2					

Tabelle 4. Bande λ 2366,3 (2,3).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
4	2369.06	42197.9			19	2381.19	41983.0	2369.56	42189.1
5	2369.61	42188.2			20	2382.34	41962.7	2370.21	42177.4*
6	2370.21	42177.4*			21	2383.52	41941.9	2370.81	42166.8*
7	2370.81	42166.8*	2366.29	42247.2	22	2384.76	41920.1	2371.48	42155.0*
8	2371.48	42155.0*	Bandkante		23	2386.06	41897.4*	2372.22	42141.7
9	2372.15	42143.0	2366.39	42245.6	24	2387.41	41873.7	2373.02	42127.5
10	2372.84	42130.8	2366.49	42343.8	25	2388.81	41848.9	2373.88	42112.3
11	2373.60	42117.3	2366.60	42241.9	26	2390.25	41824.0	2374.75	42096.8
12	2374.39	42103.2	2366.85	42237.4	27	2391.77	41797.4	2375.74	42079.3*
13	2375.25	42088.1	2367.13	42232.4	28	2393.29	41770.8*	2376.75	42061.5
14	2376.11	42072.7	—	—	29	2394.91	41742.8		
15	2377.04	42056.3	2367.75	42221.3	30	2396.57	41713.6		
16	—	—	2368.04	42216.2	31	2398.32	41683.1		
17	2278.99	42021.9	2368.50	42207.9*	32	—	—		
18	2380.13	42002.7*	2369.02	42198.6*	33	2401.98	41619.7		

Tabelle 5. Bande λ 2385,0 (3,4).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
7	2389.37	41839.3	2385.00	41916.0	15	2396.20	41720.1	2387.33	41875.0
8	—	—*	2385.09	41914.3	16	2397.29	41701.1		
9	2390.79	41814.2	2385.24	41911.7	17	2398.49	41680.3		
10	2391.57	41800.8	2385.45	41908.0	18	—	—		
11	2392.37	41786.8	2385.70	41903.6	19	—	—		
12	2393.29	41770.8*	2386.06	41897.4*	20	2402.29	41614.3		
13	2394.20	41754.9*	2386.39	41891.5*	21	2403.56	41592.3*		
14	2395.17	41738.0	2386.84	41883.6					

Tabelle 6. Bande λ 2411,9 (0,2).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
5	2416.27	41373.5			23	2429.33	41151.2	2413.78	41416.2
6	2416.76	41365.1			24	2430.30	41134.7	2414.13	41410.2
7	2417.28	41356.2			25	2431.27	41118.3	2414.50	41403.9
8	2417.83	41346.8			26	2432.35	41100.0*	2414.89	41397.2
9	2418.40	41337.1			27	2433.44	41081.6	2415.38	41388.8
10	2419.00	41326.8			28	2434.56	41062.7*	2415.86	41380.5
11	2419.63	41316.1			29	2435.70	41043.6	2416.40	41371.3
12	2420.31	41304.5*	2411.88	41448.5	30	2436.88	41023.7	2416.92	41362.5
13	2420.97	41293.2	Bandkante		31	2438.07	41003.6*	2417.55	41351.6
14	2421.69	41281.0			32	2439.32	40982.6	2418.18	41340.8
15	2422.42	41268.5	2412.03	41446.2	33	2440.58	40961.5*	2418.88	41329.0
16	2423.16	41255.9	2412.14	41444.4	34	2441.89	40939.6	2419.59	41316.8
17	2423.96	41242.3	2412.28	41442.0	35	2443.21	40917.4	2420.31	41304.5*
18	2424.80	41228.0*	2412.40	41439.9	36	2444.57	40894.6	2421.16	41290.0
19	2425.63	41213.9	2412.65	41435.7	37	2445.98	40871.0	2421.98	41276.6
20	2426.53	41199.5	2412.86	41432.1	38	2447.37	40847.9*	2422.87	41260.8
21	2427.44	41183.2	2413.14	41427.2	39	2448.88	40822.6	2423.77	41244.5
22	2428.36	41167.6	2413.45	41421.9	40	2450.36	40798.1	2424.80	41228.0*

Tabelle 7. Bande λ 2424,8 (1,3).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
5	2428.84	41159.4			25	2444.96	40888.1	2428.47	41165.7
6	2429.33	41151.2*			26	2446.08	40869.4	2429.01	41156.6
7	2429.88	41141.8			27	—	—	2429.60	41146.6
8	2430.43	41132.5			28	2448.48	40829.4	2430.23	41135.9
9	2431.03	41122.3			29	2449.71	40808.8	2430.88	41124.2
10	2431.68	41111.4	2424.80	41228.0*	30	2451.01	40787.2	2431.60	41112.7
11	2432.35	41100.0	Bandkante		31	2452.31	40765.5	2432.35	41100.0*
12	2433.06	41088.0			32	2453.72	40742.1	2433.19	41085.9
13	2433.76	41076.2			33	2455.13	40718.8	2434.07	41071.0
14	2434.56	41062.7*	2425.01	41224.5	34	2456.59	40694.5	2435.00	41055.3
15	2435.32	41049.9	2425.13	41222.4	35	2458.08	40669.9	2435.96	41039.1
16	2436.15	41035.9	2425.32	41219.2	36	2459.61	40644.6*	2436.99	41021.8*
17	2436.99	41021.8*	2425.52	41215.8	37	2461.24	40617.6	2438.07	41003.6*
18	2437.89	41006.7	2425.77	41211.5	38	2462.88	40590.6	2439.19	40984.8
19	2438.80	40991.3	2426.04	41206.9	39	—	—	2440.39	40964.6
20	2439.76	40975.2*	2426.37	41201.4	40	2466.33	40533.9*	2441.69	40942.8*
21	2440.71	40959.3	2426.70	41195.7	41	2468.11	40504.7	2442.95	40921.7
22	2441.69	40942.8*	2427.09	41189.2	42	2470.00	40473.7		
23	2442.76	40925.0	2427.51	41182.1	43	2471.91	40442.3		
24	2443.84	40906.9*	2427.97	41174.2	44	2473.90	40409.8		

Tabelle 8. Bande λ 2439,5 (2,4).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
5	2443.32	40915.5			20	2455.01	40720.7	2442.09	40936.1
6	2443.84	40906.9*			21	2456.08	40703.0	2442.57	40928.1
7	2444.41	40897.4			22	2457.21	40684.3*	2443.11	40919.0
8	2445.00	40887.4*	2439.53	40979.1	23	2458.39	40664.7	2443.69	40909.3
9	2445.65	40876.6	Bandkante		24	2459.61	40644.6*	2444.35	40898.4
10	2446.32	40865.3	2439.57	40978.5	25	2460.86	40624.0	2445.00	40887.4*
11	—	—	2439.65	40977.1	26	2462.16	40602.5	2445.75	40875.0
12	2447.75	40841.6	2439.76	40975.2*	27	2463.52	40580.1	2446.55	40861.5
13	2448.51	40828.8	2439.91	40972.7	28	2464.90	40557.4	2447.37	40847.9*
14	2449.35	49814.8	2440.08	40969.9	29	2466.33	40533.9*	2448.26	40833.0
15	2250.19	40800.4*	2440.31	40966.1	30	2467.84	40509.0	2449.22	40817.0
16	2451.04	40786.7	2440.58	40961.5*	31	2469.37	40483.9	2450.19	40800.4*
17	2451.97	40771.2	2440.90	40956.1	32	2471.00	40457.2	2451.30	40782.3
18	2452.94	40755.1	2441.25	40950.3	33	2472.67	40429.9	2452.51	40762.2
19	2453.95	40738.3	2441.67	40943.2	34	2474.44	40401.1		

Tabelle 9. Bande λ 2457,0 (3,5).

J	P		R		J	P		R	
	λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$		λ	$\nu_{vac.}$	λ	$\nu_{vac.}$
4	2459.92	40639.4			13	2466.18	40536.4	2457.88	40673.2
5	2460.41	40631.4			14	2467.09	40521.3	2458.20	40667.9
6	2460.99	40621.8			15	2468.05	40505.6	2458.58	40661.6
7	2461.58	40612.0	2456.97	40688.2	16	2469.05	40489.2	2459.00	40654.6
8	2462.23	40601.3	Bandkante		17	2470.14	40471.4	2459.49	40648.5
9	2462.94	40589.6	2457.09	40685.9	18	2471.25	40453.1	2460.03	40637.6
10	2463.70	40577.1	2457.21	40684.3*	19	2472.43	40433.7	2460.66	40627.3
11	—	—	2457.37	40681.6	20	2473.64	40414.0		
12	2465.29	40551.0	2457.62	40677.5	21	2474.90	40393.5		

Die Korrektheit der Zuordnung ist aus de Tabellen 10 und 11 ersichtlich, die die Differenzen $R(J) - P(J) = \Delta F'(J)$ und $R(J-1) - P(J+1) = \Delta F''(J)$ darstellen. Es ist zu bemerken, dass alle diese Zahlenwerte nur aus Messwerten berechnet sind und nicht durch ev. graphische Interpolationen erhalten wurden.

Tabelle 10. $R(J) - P(J) = \Delta F'(J)$.

J	$\nu' = 0$			$\nu' = 1$		$\nu' = 2$		$\nu' = 3$	
	(0,0)	(0,1)	(0,2)	(1,2)	(1,3)	(2,3)	(2,4)	(3,4)	(3,5)
7								76.7	
8								—	
9						102.6		97.5	96.3
10				117.8		113.0	113.2	107.2	107.2
11	132.8	133.1		128.6		124.6	—	116.8	—
12	144.5	144.4		140.0		134.2	133.6	126.6	126.5
13	155.6	156.2		150.5		144.3	143.9	136.6	136.8
14	166.9	166.9		161.4	161.8	—	155.1	145.6	146.6
15	178.7	178.3	177.7	172.5	172.5	165.0	165.7	154.9	156.0
16	190.3	189.4	188.5	182.7	184.3	—	174.8		165.4
17	200.4	200.2	199.7	193.7	194.0	186.0	184.9		175.1
18	212.6	211.8	211.9	204.0	204.8	195.9	195.2		184.5
19	223.4	222.7	221.8	—	215.6	206.1	204.9		193.6
20	233.9	233.6	232.6	225.5	226.2	214.7	215.4		
21	244.8	244.5	244.0	235.3	236.4	224.9	225.1		
22	255.3	254.7	254.3	246.4	246.4	234.9	234.7		
23	266.1	265.4	265.0	255.7	257.1	243.3	244.6		
24	276.6	276.4	275.5	265.8	267.3	253.8	253.8		
25	286.8	286.8	285.6	276.1	277.6	263.4	263.4		
26	297.2	296.5	297.2	285.6	287.2	272.8	272.5		
27	307.5	307.2	307.2	295.0	—	281.6	281.4		
28	317.3	317.6	317.8	304.9	306.5	290.7	290.5		
29	327.7	327.4	327.7	314.5	315.4		299.1		
30	338.2	336.5	336.8	—	325.2		308.0		
31	347.7	347.9	348.0	332.8	334.5		316.5		
32	356.6	357.1	358.2	342.3	343.8		325.1		
33	366.7	367.5	367.5	351.6	352.2		332.3		
34	375.2	376.6	377.2	359.9	360.8				
35		385.6	387.1	369.4	369.2				
36		394.4	395.4	377.6	377.2				
37		402.6	405.0	385.1	386.0				
38		412.4	412.9	392.8	394.2				
39		420.3	421.9	401.7	—				
40		—	429.9	409.2	408.9				
41		436.3		416.1	417.0				
42		446.5							
43		454.3							
44		460.4							
45		469.6							
46		477.5							
47		483.7							

Tabelle 11. $R(J-1) - P(J+1) = \Delta F''(J)$.

J	$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$		$\nu' = 3$		$\nu' = 4$		$\nu' = 5$
	(0,0)	(0,1)	(0,2)	(1,2)	(1,3)	(2,3)	(2,4)	(3,4)	(3,5)
8								101.8	
9								113.5	
10						128.3		124.9	—
11				144.3		140.6	136.9	137.2	133.3
12	162.5	160.2		155.9		153.8	148.3	148.7	145.2
13	176.0	171.8		168.3		164.7	160.4	159.4	156.2
14	189.0	184.6		180.9		176.1	172.3	171.4	167.6
15	202.3	197.3		192.8	188.6	—	183.2	182.5	178.7
16	214.8	209.0	203.9	205.2	200.6	199.4	195.1	194.7	190.2
17	227.9	221.9	216.4	216.9	212.5	213.5	206.4		201.5
18	239.1	234.8	228.1	229.3	224.5	224.9	217.8		212.8
19	253.5	246.7	240.4	240.6	236.3	235.9	229.6		223.6
20	265.8	258.8	252.5	—	247.6	247.2	240.2		234.8
21	278.6	271.2	264.5	265.3	258.6	257.3	251.8		
22	289.8	282.9	276.0	276.7	270.7	269.4	263.4		
23	301.6	294.5	287.2	288.4	283.3	281.3	274.4		
24	313.8	306.7	297.9	299.3	294.0	292.8	285.3		
25	325.9	317.2	310.2	310.9	304.8	303.5	295.9		
26	337.9	330.3	322.3	322.5	—	314.9	307.3		
27	350.1	342.0	334.5	333.5	327.2	326.0	317.6		
28	361.8	352.9	345.2	344.5	337.8	337.5	327.6		
29	373.8	364.2	356.8	—	348.7	347.9	338.9		
30	385.8	376.6	367.7	366.8	358.7		349.1		
31	397.6	387.1	379.9	378.3	370.6		359.8		
32	408.8	399.7	390.1	389.2	381.2		370.5		
33	419.0	410.1	401.2	399.8	391.4		381.2		
34	430.7	421.3	411.6	410.5	401.1				
35	440.8	431.6	422.2	420.9	410.7				
36		441.9	433.5	431.9	421.5				
37		452.8	442.1	441.9	431.2				
38		462.7	453.4	451.5	—				
39		—	462.7	461.1	450.9				
40		482.0		471.8	459.9				
41		494.6		—	469.1				
42		504.0		391.2	479.4				
43		513.5		500.7					
44		523.6							
45		532.4							
46		543.6							
47		551.6							
48		560.5							

In diesen Tabellen kann man kleine zufällige Abweichungen der Zahlenwerte bemerken, die meistens durch Überlagerungen und Linienhäufungen hervorgerufen sind; man kann auch systematische Abweichungen zwischen den verschiedenen Vertikalreihen bemerken, die auf die Unvollkommenheit des benutzten Komparators hinweisen. Dies erscheint ganz plausibel, weil der Komparator kein Instrument von hoher Präzision ist. Die grösste Schwierigkeit hat die Bestimmung der Nummerierung der Linien und der Lagen der Nulllinien der Banden bereitet. Die Bandenlinien am Anfang der P - und R -Zweige sind sehr schwach, so dass erst Linien, die höhere J -Werte besitzen, beobachtet werden konnten, wie das aus den Tabellen 1—9 zu entnehmen ist. Die Zahl der fehlenden Linien wurde bestimmt, indem nach Feststellung der Gleichheit der $R(J) - P(J)$ Differenzen in den $(0,0)$ und $(0,1)$ -Banden, diese Zahl für die beiden Banden unabhängig voneinander mittels graphischer Konstruktion der $P(J) - P(J + 1)$ und $R(J) - P(J)$ Kurven (in Abhängigkeit von J) ermittelt wurde. Die Lagen der Nulllinien wurden dann durch Interpolation erhalten.

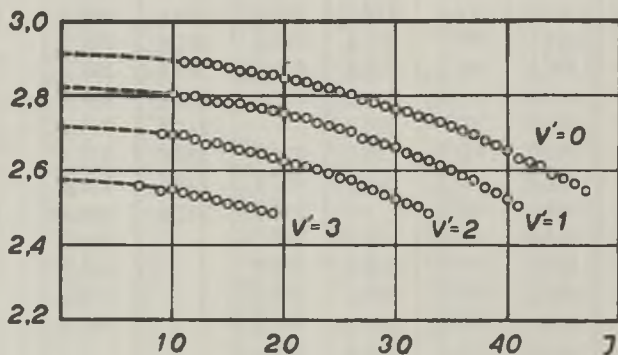


Fig. 1

Um die Rotationskonstanten des HgD^+ -Moleküls zu bestimmen, wurde die graphische Konstruktion der $\frac{\Delta F'(J)}{4J+2}$ - und $\frac{\Delta F''(J)}{4J+2}$ -Kurven benutzt. Die durch $4J+2$ dividierten mittleren Zahlenwerte der Tabellen 10 und 11 sind als Kreise in Fig. 1 und 2 eingetragen. Die stärkere Streuung der Punkte in Fig. 2 stammt davon, dass im letzten Fall nicht so viele Mittelungen ausgeführt werden konnten. Wenn die Rotationsenergie des Moleküls nach der Formel

$$E(J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 \quad (1)$$

dargestellt wird, so können die Experimentalkurven durch Parabeln

$B_v + 2 D_v (J^2 + J + 1)$ approximiert werden, deren Schnittpunkte mit der Ordinatenachse wegen der Kleinheit von D_v die Werte von B_v direkt ergeben. Die D_v -Zahlenwerte werden gleichzeitig aus der Krümmung

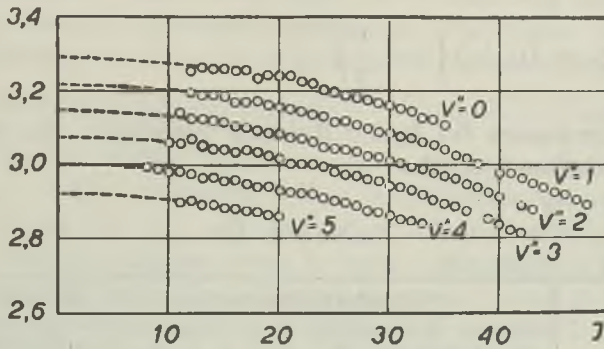


Fig. 2.

der Kurven bestimmt. Die in dieser Weise erhaltenen Zahlenwerte sind samt den gefundenen Nulllinienlagen der Banden in der Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12.

$v\Sigma$		B''_v		3,290	3,216	3,148	3,076	2,996	2,921
		$D''_v \cdot 10^5$		-7,2	-7,2	-7,2	-7,2	-7,2	-7,2
B'_v	$D'_v \cdot 10^5$	$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	
2,912	-7,95	0	44162,5(2)	42764,5(3)	41408,5(2)				
2,822	-9,15	1			42508,0(3)	41194,0(3)			
2,712	-10,35	2				42226,0(2)	40953,0(3)		
2,570	-11,60	3					41898,0(0)	40666,0(1)	

Bemerkung: die Ziffern in Klammern geben die visuell geschätzte relative Intensität.

Aus diesen Zahlenwerten werden auf Grund der Formeln für die Lage der Nulllinien:

$$\begin{aligned}
 v_{v'v''} = & v_0 + \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - x'_e \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + y'_e \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 \right] - \\
 & - \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - x''_e \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + y''_e \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 \right], \quad (2)
 \end{aligned}$$

und für die Rotationskonstanten:

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \delta \left(v + \frac{1}{2} \right)^3, \quad (3)$$

$$D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (4)$$

die Bandenkonstanten des HgD^+ -Moleküls berechnet. Sie sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13.

	Bandenkonstanten des HgD^+ -Moleküls										
	ω_e	$x_e \omega_e$	$y_e \omega_e$	B_e	α	γ	δ	$D_e \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^5$	$I_e \cdot 10^{10}$	$r_e \cdot 10^8$
$^1\Sigma$ -Normalzustand	1440,5	21,2	0,055	3,327	0,074	0	0	-7,2	0	8,31	1,590
$^1\Sigma^*$ -Zustand	1148,3	19,12	-3,25	2,953	0,082	-0,001	-0,002	-7,35	-1,2	9,36	1,687

Die Grundlinie des ganzen Systems liegt bei 44308 cm^{-1} . Die Schwingungskonstanten sind nicht sehr genau weil die Nulllinien durch recht lange Extrapolationen erhalten wurden. Aus der Tabelle 13 ist ersichtlich, dass der $^1\Sigma^*$ -Zustand aus vielen Gründen ein anomales Verhältnis darstellt. Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, dass

der aus der Formel $D_e = -\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ berechnete Zahlenwert mit dem experimentell gefundenen viel schlechter übereinstimmt, als im Fall des $^1\Sigma$ -Zustandes. Aus dieser Formel erhält man nämlich: $-7,15 \cdot 10^{-5}$ (Σ) und $-7,8 \cdot 10^{-5}$ ($^1\Sigma^*$). Die von Birge und Mecke angegebenen empirischen Regeln, dass $\frac{B_e}{\omega_e}$ und $\frac{2x_e B_e}{\alpha}$ während eines Elektronenüberganges ungefähr konstant bleiben, sind hier recht gut erfüllt: $\frac{B_e''}{\omega_e'} = 0,00231$ und $\frac{B_e''}{\omega_e'} = 0,00257$; $\frac{2x_e'' B_e''}{\alpha'}$ = 1,31 und $\frac{2x_e' B_e'}{\alpha}$ = 1,20.

Zum Schluss sei noch der Vergleich der HgH^+ - und HgD^+ -Spektren besprochen. Was die von Hori erhaltenen Rotationskonstanten betrifft, so muss hervorgehoben werden, dass die B_e' , B_e'' und α'' -Werte recht gut mit den von mir das HgD^+ -Molekül gefundenen Konstanten übereinstimmen. Der α' -Wert von Hori ist aber sicher viel zu gross; Hori hat $\alpha' = 0,32$ gefunden, dagegen ist nach Tabelle 13

ca. 0,225 zu erwarten. Diese Abweichung stammt sicher davon, dass die Messergebnisse von Hori viel weniger genau als die meinigen sind, da er einen Spektrographen von ca. $2\frac{1}{2}$ -Mal kleinerer Dispersion benutzt hat. Wahrscheinlich deshalb ist ihm die Feststellung der gewissen Anormalität des $^1\Sigma^*$ -Zustandes entgangen. Die kleine Genauigkeit der Messergebnisse von Hori beweist auch der Umstand, dass Hori die Krümmung der entsprechenden Kurven $\frac{\Delta F'(J)}{4J+2}$ und $\frac{\Delta F''(J)}{4J+2}$ nicht bemerkt hat, obwohl sie viel stärker sein muss, als im Fall des HgD^+ -Moleküls (D_e soll ca. $-3 \cdot 10^{-4}$ betragen). Was die Schwingungskonstanten betrifft, so stimmen die ω'_e , ω''_e und $x''_e \omega''_e$ -Werte recht gut überein, der $x'_e \omega'_e$ -Wert ist dagegen sicher zu hoch. Eine starke Differenz tritt im Fall der $y'_e \omega'_e$ und $y''_e \omega''_e$ -Konstanten hervor, weil Hori gerade umgekehrt für den $^1\Sigma^*$ -Zustand $y'_e \omega'_e$ gleich Null, und für $^1\Sigma$ $y''_e \omega''_e = 2,66$ gefunden hat. Damit hängt auch die Erscheinung zusammen, dass aus Hori's Angaben für den $^1\Sigma$ -Zustand eine Dissoziationsenergie von 1,49 Volt erhalten wird, während die Zahlenwerte der Tabelle 13 die viel höhere Dissoziationsenergie von 2,96 Volt ergeben. Für die Dissoziationsenergie des $^1\Sigma^*$ -Zustandes ergeben Hori's und meine Konstanten angenähert denselben Wert. Wenn der $^1\Sigma^*$ -Zustand aus dem Term $^2D_{3/2}$ des Hg^+ -Atoms gebildet wird, dann kann man sich leicht überzeugen, dass die wahre Dissoziationsenergie zwischen den Werten von Hori und dem meinigen liegen muss.

Die Grundlinie des HgH^+ -Systems liegt nach Hori bei 44300 cm^{-1} . Die Differenz von 8 cm^{-1} ist aber nicht reell, weil, wie ich mich auf Grund der Ausmessung einiger HgH^+ -Linien überzeugt habe, in der Mehrzahl der Fälle die Wellenlängenangaben von Hori um ca. 0,10 bis 0,13 Å zu gross sind (es gibt Stellen, wo sie zu klein, andere dagegen, wo sie um 0,25 Å zu gross sind); wenn man diese Korrektur einführt, dann wird die Differenz verkleinert. Der Rest kann aber von der Ungenauigkeit der Nulllinienbestimmung von Hori stammen, da z. B. nach provisorischen Messungen die Lagen der Nulllinien für die (0,0), (0,1) und (1,2) HgH^+ -Banden von mir auf ca. 44111, 42166,5, 41812,6 cm^{-1} (im Vergleich zu Hori's Werten 44108, 42168, 41810) bestimmt wurden. Mit dieser Ungenauigkeit ist wahrscheinlich die Diskrepanz der $x'_e \omega'_e$, $y'_e \omega'_e$ und $y''_e \omega''_e$ -Werte direkt verbunden. Wenn man den Wert von 44308 cm^{-1} für die Lage der Grundlinie annimmt, so kann man aus den Lagen der Nulllinien der HgH^+ - und HgD^+ -Banden die ρ -Werte auf Grund der Isotopenschwingungsformeln (bei Berücksichtigung der $x_e \omega_e$ und $y_e \omega_e$ -Glieder) berechnen. Es ergibt sich, dass man für ρ schwankende Zahlenwerte erhält, die aber

stets kleiner als der nach den Angaben von Aston¹⁾ berechnete Wert ($\rho = 1,41$) sind. Dies stellt eine Abweichung von der Isotopenformel in derselben Richtung, die im Fall des oben besprochenen Vergleichs der Schwingungskonstanten hervortritt, dar. Die stärkste Abweichung tritt im Fall der (0,0)-Bande hervor. Diese Abweichungen von den Isotopenformeln sind sicher reell, weil man sie durch die Verschiebung der Grundlinie des Systems nicht zum Verschwinden bringen kann. Wenn man z. B. die Lage der Grundlinie zu ca. 44290 cm^{-1} annimmt, erhält man aus allen Banden zwar fast denselben ρ -Wert, der aber angenähert 1,407 gleich, also wieder zu klein, ist. Ähnliche Abweichungen von den Isotopenformeln sind in den letzten Jahren in vielen Hydrid- und Deutridspektren beobachtet worden²⁾, in dem vorliegenden Fall sind aber die Abweichungen besonders gross. Die genaue Grösse dieser Abweichungen und die ev. Realität der Abweichungen im Fall der Rotationskonstanten kann aber so lange nicht festgestellt werden, bis nicht genauere Messungen am HgH^+ -Spektrum vorliegen.

Dem Direktor des Instituts Herrn Prof. C. Białobrzęski danke ich für das liebenswürdige Interesse an dieser Arbeit herzlichst.

*Warschau, Institut für theoretische Physik
der Josef Pilsudski Universität.*

Eingegangen am 31 Januar 1936.

1) F. W. Aston, *Nature* 135, 541, 1935.

2) S. z. B. W. Holst und E. Hulthén, *ZS. f. Phys.* 90, 712, 1934 oder R. Rydberg, Über Neubildung und Zerfall zweiatomiger Moleküle vom spektroskopischen Standpunkte aus. Inaugural-Dissertation, Stockholm 1934. S. 75.

B. Matula.

Die Rekursionsformeln der verallgemeinerten Kugelfunktionen.

Wzory rekurencyjne uogólnionych funkcij kulistych.

Streszczenie.

W ślad za pracą P. A. M. Diraca¹⁾, dotyczącą równania ruchu elektronu w polu pojedynczego bieguna magnetycznego, ukazała się praca I. G. Tamm'a²⁾, podająca rozwiązanie tego problemu przy pomocy uogólnionych funkcij kulistych — według równania Schrödingera. Przy rozpatrywaniu powyższego problemu na podstawie równań Diraca okazała się potrzeba wyprowadzenia wzorów rekurencyjnych dla uogólnionych funkcij kulistych — analogicznych do znanych wzorów dla zwykłych funkcij kulistych³⁾. Wzory takie, wykazujące duże podobieństwo do wzorów dla zwykłych funkcij kulistych, otrzymano przez zastosowanie twierdzenia Cauchy'ego. Wyprowadzono również szereg wzorów na pochodne uogólnionych funkcij sferycznych względem spórzędnych kartezyjskich.

Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.

Rękopis otrzymany dn. 1 lutego 1936.

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 133, 60, 1928.

²⁾ I. G. Tamm, ZS. f. Phys. 71, 141, 1931.

³⁾ Whittaker and Watson, Modern Analysis, p. 307.

Die Auflösung der von Dirac¹⁾ angegebenen Schrödingerschen Bewegungsgleichung des Elektrons im Felde eines isolierten Magnetpols gelang I. Tamm²⁾ mittels der verallgemeinerten Kugelfunktionen (V. K. F.). In seiner Arbeit werden zuerst die V. K. F. ${}^nV_l^m(x)$ durch folgende Beziehung definiert

$${}^nV_l^m(x) = \frac{1}{2^l(l+s)!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^{l+s+M} (x-1)^{l+s} (x+1)^{l+M}, \quad (1)$$

wobei 1) $s = |n+m|$, $|m| = M$ ist. Ausserdem wurde dort die Definition der zugeordneten unnormierten V. K. F. ${}^n\mathcal{P}_l^m(x)$ durch den Ausdruck

$${}^n\mathcal{P}_l^m(x) = \left(\frac{1+x}{2} \right)^{\frac{s}{2}} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{\frac{M}{2}} {}^nV_l^m(x), \quad (2)$$

sowie die Definition der verallgemeinerten Kugelflächenfunktionen ${}^nY_l^m(\vartheta, \varphi)$ mittels der Beziehung

$${}^nY_l^m(\vartheta, \varphi) = e^{im\varphi} \left(\cos \frac{\vartheta}{2} \right)^s \left(\sin \frac{\vartheta}{2} \right)^M {}^nV_l^m(\cos \vartheta) \quad (3)$$

gegeben.

In den nun folgenden Betrachtungen benutzen wir ausserdem normierte zugeordnete V. K. F. ${}^nP_l^m(x)$, die wir folgendermassen definieren:

$${}^nP_l^m(x) = \sqrt{\frac{(2l+s+M+1)(l+s)!l!}{2(l+s+M)!(l+M)!}} \left(\frac{1+x}{2} \right)^{\frac{s}{2}} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{\frac{M}{2}} {}^nV_l^m(x) \quad (4)$$

wobei der Normierungsfaktor ebenfalls von Tamm angegeben wurde. In der eingangs erwähnten Arbeit gab Tamm keine Rekursionsformeln für die V. K. F. an. Da bisher solche Formeln nirgends mitgeteilt wurden und, weil sie bisweilen von Nutzen sein können, mögen sie in dieser Notiz abgeleitet werden. Diese Formeln sind den bekannten Rekursionsformeln für die gewöhnlichen K. F. analog.

Mit Hilfe des bekannten Cauchy'schen Satzes für die analytischen Funktionen:

$$f^{(n)}(z) = \frac{n!}{2\pi i} \int_C \frac{f(x) dx}{(x-z)^{n+1}} \quad (5)$$

können wir ${}^nV_l^m(x)$, die durch (1) definiert ist, folgendermassen umformen:

$${}^nV_l^m(x) = \frac{(l+s+M)!}{2^l(l+s)!} \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{(x-1)^{l+s} (x+1)^{l+M}}{(x-z)^{l+s+M+1}} dx. \quad (6)$$

Wir beschränken uns hier auf den Fall von $n=1$. Ausserdem wollen wir $s=m+1$ setzen, d. h. wir müssen $m \geq 2$ annehmen, weil in unseren Rekursionsformeln noch der obere Index $m-2$ auftritt (vgl. Tamm, l. c.). Für andere Werte von m kann man ähnliche Rekursionsformeln in ganz analoger Weise bekommen.

Gehen wir vom Differentialquotient:

$$\frac{d}{dx} \frac{(x-1)^{l+m+2}(x+1)^{l+m+1}}{(x-z)^{l+2m+1}} = (2l+2m+3)x \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m+1}} +$$

$$+ \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m+1}} - (l+2m+1) \frac{(x-1)^{l+m+2}(x+1)^{l+m+1}}{(x-z)^{l+2m+2}} \text{ aus. (7)}$$

Setzt man in (7) $[(x-z)+z]$ statt x ein, so erhält man daraus:

$$\frac{d}{dx} \frac{(x-1)^{l+m+2}(x+1)^{l+m+1}}{(x-z)^{l+2m+1}} \Big| = (2l+2m+3) \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m}} +$$

$$+ z(2l+2m+3) \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m+1}} + \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m+1}} -$$

$$- (l+2m+1) \frac{(x-1)^{l+m+2}(x+1)^{l+m+1}}{(x-z)^{l+2m+2}}. \quad (8)$$

Integriert man (8) über eine geschlossene Kurve, so ergibt sich hieraus:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d}{dx} \frac{(x-1)^{l+m+2}(x+1)^{l+m+1}}{(x-z)^{l+2m+1}} dx =$$

$$(2l+2m+3) \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m}} dx +$$

$$+ z(2l+2m+3) \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m+1}} dx +$$

$$+ \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{(x-1)^{l+m+1}(x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m+1}} dx -$$

$$- (l+2m+1) \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{(x-1)^{l+m+2}(x+1)^{l+m+1}}{(x-z)^{l+2m+2}} dx = 0, \text{ oder unter}$$

Berücksichtigung von (6):

$$\begin{aligned} & 2(2l+2m+3) {}^1V_{l+2}^{m-2}(x) + \frac{(2l+2m+3)}{l+2m} z {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) + \\ & \frac{1}{l+2m} {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) - \frac{2(l+m+2)}{l+2m} {}^1V_{l+2}^{m-1}(x) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Ganz analog folgt aus:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} \left(x \cdot \frac{(x-1)^{l+m+1} (x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m}} \right) = (l+2) \frac{(x-1)^{l+m+1} (x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m}} + \\ & + (2l+2m+1) \frac{(x-1)^{l+m} (x+1)^{l+m-1}}{(x-z)^{l+2m}} + \frac{(x-1)^{l+m} (x+1)^{l+m-1}}{(x-z)^{l+2m-1}} + \\ & + z \frac{(x-1)^{l+m} (x+1)^{l+m-1}}{(x-z)^{l+2m}} - (l+2m) z \frac{(x-1)^{l+m+1} (x+1)^{l+m}}{(x-z)^{l+2m+1}} \text{ unter} \end{aligned}$$

Berücksichtigung von (6) — die Beziehung:

$$\begin{aligned} & 2(l+2) {}^1V_{l+2}^{m-2}(x) + \frac{2l+2m+1}{2(l+m+1)} {}^1V_l^{m-1}(x) + \frac{z}{2(l+m+1)} {}^1V_l^{m-1}(x) + \\ & \frac{(l+2m-1)}{(l+m+1)} {}^1V_{l+1}^{m-2}(x) - z {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Aus (9) und (10) erhalten wir nach einfachen Umformungen:

$$\begin{aligned} & z {}^1V_l^m(x) = \frac{(l+1)(l+m+2)}{(l+m+1)(2l+2m+3)} {}^1V_{l+1}^m(x) + \\ & + \frac{2m+1}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1V_l^m(x) + \frac{(l+m)(l+2m+1)}{(l+m+1)(2l+2m+1)} {}^1V_{l-1}^m(x) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{und:} \quad & {}^1V_l^m(x) = \frac{(l+m+2)}{2(l+m+1)(2l+2m+3)} {}^1V_l^{m+1}(x) - \\ & - \frac{1}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1V_{l-1}^{m+1}(x) - \frac{(l+m)}{2(l+m+1)(2l+2m+1)} {}^1V_{l-2}^{m+1}(x). \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{Aus (9) folgt:} \quad & {}^1V_l^{m-1}(x) = \frac{\frac{2(l+m+1)}{2l+2m+1} {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) - 2(l+2m-1) {}^1V_{l+1}^{m-2}(x)}{z + \frac{1}{2l+2m+1}}. \end{aligned} \quad (13)$$

Setzt man (13) in (10) ein, so erhalten wir:

$$(1 - z^2) {}^1V_l^m(x) + 2z(l+1) {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) + \frac{2(l+1)}{2l+2m+1} {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) - \frac{2(l+2m)(2l+2m)}{(2l+2m+1)} {}^1V_l^{m-1}(x) = 0. \quad (14)$$

Durch Elimination von ${}^1V_{l+1}^{m-2}(x)$ aus (9) und (10) ergibt sich eine Gleichung, welche mit $l+2m$ multipliziert und zu (14) addiert, die Beziehung:

$$(1 - z^2) {}^1V_l^m(x) = 2(1 - 2m) {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) - 2 {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) - 4(l+2)(l+2m) {}^1V_{l+2}^{m-2}(x) \text{ liefert.} \quad (15)$$

Aus (14) und (11) folgt endlich:

$$(1 - z^2) {}^1V_l^m(x) = \frac{2(l+m)(l+2m)(l+2m+1)}{(2l+2m+1)(l+m+1)} {}^1V_l^{m-1}(x) - \frac{4(l+1)(l+2m+1)}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1V_{l+1}^{m-1}(x) - \frac{2(l+1)(l+2)(l+m+2)}{(l+m+1)(2l+2m+3)} {}^1V_{l+2}^{m-1}(x). \quad (16)$$

Wir gehen jetzt zu den normierten zugeordneten V. K. F., die durch (4) definiert wurden, über.

Aus (11), (12), (16) und (15) erhalten wir der Reihe nach, indem wir $z = \cos \vartheta$ setzen:

$$\cos \vartheta {}^1P_l^m(\cos \vartheta) = \frac{\sqrt{(l+1)(l+2m+2)}}{2l+2m+3} {}^1P_{l+1}^m + \frac{2m+1}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1P_l^m + \frac{\sqrt{l(l+2m+1)}}{2l+2m+1} {}^1P_{l-1}^m, \quad (17)$$

$$\sin \vartheta {}^1P_l^m(\cos \vartheta) = \frac{\sqrt{(l+2m+3)(l+2m+2)}}{2l+2m+3} {}^1P_l^{m+1} - \frac{2\sqrt{(l+1)(l+2m+2)}}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1P_{l-1}^{m+1} - \frac{\sqrt{l(l-1)}}{2l+2m+1} {}^1P_{l-2}^{m+1}, \quad (18)$$

$$\sin \vartheta {}^1P_l^m(\cos \vartheta) = \frac{\sqrt{(l+2m)(l+2m+1)}}{2l+2m+1} {}^1P_l^{m-1} -$$

$$-\frac{2\sqrt{(l+1)(l+2m+1)}}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1P_{l+1}^{m-1} - \frac{\sqrt{(l+1)(l+2)}}{(2l+2m+3)} {}^1P_{l+2}^{m-1}. \quad (19)$$

$$P_{l-1}^{m+1} = (2m+1) \cotg \vartheta {}^1P_l^m - \frac{{}^1P_l^m}{\sin \vartheta} - \sqrt{(l+1)(l+2m+1)} {}^1P_{l+1}^{m-1}. \quad (20)$$

Berechnen wir nun die Ableitung von ${}^1P_l^m(\cos \vartheta)$ nach ϑ . Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} {}^1P_l^m(\cos \vartheta) &= -\sin \vartheta \frac{d}{dx} {}^1P_l^m(x) = \\ &= -2 \left(\frac{1+x}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{m+1}{4} \cdot \left(\frac{1+x}{2} \right)^{\frac{m-1}{2}} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{\frac{m}{2}} {}^1V_l^m(x) - \right. \\ &- \left. \frac{m}{4} \left(\frac{1+x}{2} \right)^{\frac{m+1}{2}} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{\frac{m-2}{2}} {}^1V_l^m(x) + \left(\frac{1+x}{2} \right)^{\frac{m+1}{2}} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{\frac{m}{2}} {}^1V_l^m(x)^1 \right\} = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{{}^1P_l^m}{\sin \vartheta} + \frac{(2m+1)}{2} \cotg \vartheta {}^1P_l^m - \sqrt{l(l+2m+2)} {}^1P_{l-1}^{m+1}, \quad (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{oder: } -\frac{d}{d\vartheta} {}^1P_l^m(\cos \vartheta) &= -\frac{1}{2} (2m+1) \cotg \vartheta {}^1P_l^m + \frac{1}{2} \frac{{}^1P_l^m}{\sin \vartheta} + \\ &+ \sqrt{l(l+2m+2)} {}^1P_{l-1}^{m+1}. \quad (22) \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von (21) und (20), erhalten wir aus (22):

$$\begin{aligned} -\frac{d}{d\vartheta} {}^1P_l^m(\cos \vartheta) &= \frac{1}{2} (2m+1) \cotg \vartheta {}^1P_l^m - \frac{1}{2} \frac{{}^1P_l^m}{\sin \vartheta} - \\ &- \sqrt{(l+1)(l+2m+1)} {}^1P_{l+1}^{m-1}. \quad (23) \end{aligned}$$

In den Diracschen Gleichungen treten die Operatoren: $\frac{\partial}{\partial z}$, $\left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right)$ und $\left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right)$ auf, welche auf die Funktionen von der Form: $\left(\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \sin \vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)$, $\left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} e^{-i\varphi} + \cos \vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} e^{-i\varphi} - i \frac{1}{r \sin \vartheta} e^{-i\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$ und $\left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} e^{i\varphi} + \cos \vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} e^{i\varphi} + i \frac{1}{r \sin \vartheta} e^{i\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$ wirken sollen. Zum

$$^1) {}^1V_l^m(x) = \frac{d}{dx} {}^1V_l^m(x) = \frac{1}{2} {}^1V_{l-1}^{m+1}(x).$$

Schluss werden wir noch mit Hilfe der hier gewonnenen Formeln diese Operatoren ausrechnen. Man bekommt in dieser Weise:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left({}^1Y_l^m(\vartheta, \varphi) f(r) \right) &= e^{im\varphi} \left\{ \cos \vartheta \cdot {}^1P_l^m(\cos \vartheta) \frac{df(r)}{dr} - \sin \vartheta \frac{f(r)}{r} \frac{d}{d\vartheta} {}^1P_l^m(\cos \vartheta) \right\} = \\ &= e^{im\varphi} \left\{ \cos \vartheta \cdot {}^1P_l^m(\cos \vartheta) \frac{df(r)}{dr} - \frac{f(r)}{r} \left[\frac{1}{2}(2m+1) \cos \vartheta \cdot {}^1P_l^m(\cos \vartheta) - \frac{1}{2} {}^1P_l^m - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sqrt{l(l+2m+2)} \sin \vartheta \cdot {}^1P_{l-1}^{m+1}(\cos \vartheta) \right] \right\} = e^{im\varphi} \left\{ \left[\frac{df(r)}{dr} - \frac{(2l+2m+1)f(r)}{2r} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{(l+1)(l+2m+2)}}{2l+2m+3} {}^1P_{l+1}^m + \left[\frac{df(r)}{dr} + \frac{f(r)}{r} \right] \frac{2m+1}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1P_{l+1}^m + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{df(r)}{dr} + \frac{(2l+2m+3)f(r)}{2r} \right] \frac{\sqrt{l(l+2m+1)}}{2l+2m+1} {}^1P_{l-1}^{m+1} \right\}. \quad (24) \end{aligned}$$

Analog hat man:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \left({}^1Y_l^m(\vartheta, \varphi) f(r) \right) &= \left\{ \sin \vartheta \cdot {}^1P_l^m(\cos \vartheta) \frac{df(r)}{dr} e^{-i\varphi} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{f(r)}{r} \cdot \cos \vartheta \cdot \frac{d}{d\vartheta} {}^1P_l^m(\cos \vartheta) e^{-i\varphi} - \frac{if(r)}{r \cdot \sin \vartheta} {}^1P_l^m e^{-i\varphi} \cdot \frac{d}{d\varphi} \right\} e^{im\varphi} = \\ &= e^{i(m-1)\varphi} \left\{ \frac{df(r)}{dr} \sin \vartheta \cdot {}^1P_l^m(\cos \vartheta) + \frac{f(r)}{r} \left[\frac{1}{2} \cotg \vartheta \cdot {}^1P_l^m(\cos \vartheta) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{(2m+1)}{2} \cdot \frac{(i - \sin^2 \vartheta)}{\sin \vartheta} {}^1P_l^m(\cos \vartheta) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{(l+1)(l+2m+1)} \cos \vartheta \cdot {}^1P_{l+1}^{m-1}(\cos \vartheta) \right] \right\} = \\ &= e^{i(m-1)\varphi} \left\{ - \left[\frac{df(r)}{dr} - \frac{(2l+2m+1)f(r)}{2r} \right] \cdot \frac{\sqrt{(l+1)(l+2)}}{2l+2m+3} {}^1P_{l+2}^{m-1} - \right. \\ &\quad \left. - \left[\frac{df(r)}{dr} + \frac{f(r)}{r} \right] \frac{2\sqrt{(l+1)(l+2m+1)}}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1P_{l+1}^{m-1} + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{df(r)}{dr} + \frac{(2l+2m+3)f(r)}{2r} \right] \frac{\sqrt{(l+2m)(l+2m+1)}}{2l+2m+1} {}^1P_l^{m-1} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{f(r)}{r} \frac{1}{2} \frac{(1 - \cos \vartheta)}{\sin \vartheta} {}^1P_l^m(\cos \vartheta) \right\}. \quad (25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \left({}^1Y_l^m(\vartheta, \varphi) f(r) \right) = e^{i(m+1)\varphi} \left\{ \left[\frac{df(r)}{dr} - \right. \right. \\
 - \left. \frac{(2l+2m+1)f(r)}{2r} \right] \cdot \frac{\sqrt{(l+2m+3)(l+2m+2)}}{2l+2m+3} {}^1P_l^{m+1} - \\
 - \left[\frac{df(r)}{dr} + \frac{f(r)}{r} \right] \frac{2\sqrt{l(l+2m+2)}}{(2l+2m+3)(2l+2m+1)} {}^1P_{l-1}^{m+1} - \\
 - \left[\frac{df(r)}{dr} + \frac{(2l+2m+3)f(r)}{2r} \right] \frac{\sqrt{l(l-1)}}{2l+2m+1} {}^1P_{l-2}^{m+1} + \\
 \left. + \frac{f(r)}{r} \cdot \frac{1(1-\cos\vartheta)}{2\sin\vartheta} {}^1P_l^m(\cos\vartheta) \right\}.
 \end{aligned}$$

Endlich sei es mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. S. E. Szczeniowski für die Anregung zu dieser Notiz und für die wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Institut für Theoretische Physik der Universität Lwów.

Eingegangen am 1 Februar 1936.

Ignacy Adamczewski

Über die Elektrizitätsleitung der durch Röntgenstrahlen ionisierten dielektrischen Flüssigkeiten. II.

O przewodnictwie cieczy dielektrycznych, jonizowanych promieniami Röntgena. II.

Streszczenie.

W pierwszej części pracy¹⁾ autor zbadał szereg własności charakterystyki zależności prądu jonizacyjnego od napięcia w heksanie (C_6H_{14}), określając między innymi pewne stałe charakterystyczne dla przewodnictwa danej cieczy, a mianowicie: α' — wyrażającą liczbę jonów, wytworzonych przez czynnik jonizacyjny w 1 cm^3 cieczy na sek. i β' — wyrażającą stopień nachylenia prostych $i=f(E)$ powyżej obszaru nasycenia.

Obecnie autor przeprowadził analogiczne badania w czterech sąsiednich związkach tej samej grupy węglowodorów nasyconych typu C_nH_{2n+2} i ustalił, że pierwsza w tych dwu stałych wzrasta systematycznie ze wzrostem liczby elektronów w 1 cm^3 cieczy, druga w zakresie dokładności pomiarów doświadczalnych nie zmienia się.

Wyniki te pozwalają oszacować wielkość efektu jonizacyjnego promieni Röntgena w innych cieczach, zbudowanych z analogicznych atomów.

*Zakład Fizyki Teoretycznej
Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie.*

Rękopis otrzymany dn. 3 lutego 1936.

¹⁾ I. Adamczewski: Acta Physica Polonica 3, 235, 1934.

Im ersten Teil der Arbeit ¹⁾ wurde vom Verfasser die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Spannung im sorgfältig getrockneten und gereinigten Hexan (C_6H_{14}), dessen selbständige Elektrizitätsleitung von der Grössenordnung $10^{-19} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ war, bestimmt. Der überaus starke Ionisationseffekt der Röntgenstrahlen, welcher die Elektrizitätsleitung vieltausend Mal vergrössert, erlaubte dem Verfasser die Strom-Spannungscharakteristik, in Abhängigkeit von der Elektrodenentfernung und der Intensität der ionisierenden Strahlung quantitativ zu erfassen.

Die quantitativen Messungen dieser Funktionen dienten dem Verfasser zur Prüfung der theoretischen Erwägungen, die sich auf der Anwendung der Ähnlichkeitstheorie auf den Fall der auf mehrere verschiedene Ionenarten verallgemeinerten Differentialgleichungen der Gasionentheorie gründeten. Die theoretischen Schlussfolgerungen waren im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Ausserdem hat der Verfasser die Stromspannungscharakteristik eingehend untersucht, indem er die fundamentalen Koeffizienten dieser Gleichung und die konstanten Zahlenwerte für Hexan bestimmt hat.

Die Charakteristik einer dielektrischen Flüssigkeit lässt sich in allgemeiner Form folgendermassen schreiben (I — 237):

$$i = f(E) + cE \quad (1)$$

wobei $f(E)$ für bestimmte endliche Werte E den konstanten Wert a annimmt, so dass man oberhalb dieser Werte (1) in der Form schreiben kann

$$i = a + c \cdot E. \quad (1a)$$

Die Koeffizienten a und c sind von der Intensität der ionisierenden Strahlung und von der Elektrodenentfernung abhängig und man kann sie auf folgende Weise niederschreiben:

$$a = \alpha \zeta q d ; \quad c = \beta \zeta q d^2. \quad (2)$$

Gleichung (1a) nimmt dann die Form an:

$$i = a(1 + \gamma U) = \alpha \zeta q d(1 + \gamma U), \quad (1b)$$

wobei d die Elektrodenentfernung des Plattenkondensators in cm, q — die durch die Ionisationsquelle bei 30 kV — 5 mA pro Zeit- und Volu-

¹⁾ I. Adamc z e w s k i: Acta Physica Polonica 3, 235, 1934.

meneinheit gebildete Ionenanzahl, $\zeta = \frac{q'}{q}$ das Intensitätsverhältnis verschiedener Ionisationsquellen, α , β und $\gamma = \frac{\beta}{\alpha}$ die für die untersuchte Substanz charakteristischen Konstanten bedeutet. Als Einheit wurde die Intensität der Ionisationsstrahlung bei 30 kV — 5 mA angenommen, bei der hauptsächlich gearbeitet wurde. Aus einer ganzen Reihe von Messungen bei verschiedenen Intensitäten der ionisierenden Strahlung und verschiedenen Elektrodenabständen wurden für Hexan folgende Mittelwerte der Konstanten gefunden:

$$\begin{aligned} \alpha' = \alpha q &= 1,09 \cdot 10^{-10} \left[\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2} \right] = 0,327 \text{ El. St. E./cm}^2/\text{Sek} = \\ &= 6,35 \cdot 10^8 \text{ Ionen/cm}^2/\text{Sek}. \end{aligned}$$

für die Ladung ev. die Zahl der pro Sekunde in einem Kubikcentimeter durch die einheitliche Ionisationsquelle gebildeten Ionen:

$$\begin{aligned} \beta &= \beta q = 3,5 \cdot 10^{-14} \left[\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^3} \frac{1}{\text{Volt}} \right] = 0,0315 \left[\frac{1}{\text{cm}^2 \text{Sek}} \right], \\ \gamma &= \frac{\beta'}{\alpha'} = \frac{\beta}{\alpha} = 3,21 \cdot 10^{-4} \left[\frac{1}{\text{Volt}} \right] = 0,0963 \left[\frac{1}{\text{El. St. E.}} \right], \end{aligned}$$

für die in den gegebenen Versuchsbedingungen den Neigungswinkel der Geraden (1a) charakterisierende Grösse.

Die vorliegende Arbeit betrifft die Bestimmung derselben Konstanten α' , β' , γ für die vier übrigen Verbindungen der gesättigten Kohlenwasserstoffreihe vom Typus $C_n H_{2n+2}$ d. h. für Pentan, Heptan, Oktan und Nonan, deren Reinigungsmethode und einige physikalische Eigenschaften schon im I Teil (239—240) angegeben wurden.

Das Schema der Apparaturanordnung und die Messmethode sind unverändert geblieben (I 241—243).

Die vorliegenden Messungen bilden einen zusätzlichen Teil von anderen gleichzeitig ausgeführten Untersuchungen über die Ionenrekombinationskoeffizienten der erwähnten Kohlenwasserstoffreihe und wurden deshalb für die einzelnen Substanzen in mehrwöchentlichen Zeitabständen ausgeführt. Ausserdem wurden die Ionisationsströme nur in einigen Punkten im Sättigungsbereich, wo die Strom-Spannungscharakteristik der linearen Form (1a) entspricht, gemessen. Auch wurden die experimentellen Versuchsbedingungen in einem engeren Bereich, als vorher in

I variiert und zwar schwankte die Elektrodenentfernung von $d = 0,2$ an bis $d = 0,4$ cm, die elektrische Feldstärke von $E = 2200 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bis $8500 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und die Intensität der ionisierenden Strahlung von $30 \text{ kV} - 5 \text{ mA}$ bis $40 \text{ kV} - 5 \text{ mA}$, so dass die Genauigkeit der Messungen etwas kleiner als in I für Hexan war.

Trotzdem hat sich der allgemeine Charakter der Funktionen (1a) für alle Substanzen als derselbe wie für Hexan in I erwiesen (245 — 252). Aus diesen Funktionen wurden die Koeffizienten a und c bestimmt und analog wie in I (251—252) die Mittelwerte der Konstanten α' , β' , γ berechnet. Nur wurden im Hinblick auf die kleinen Elektrodenabstände in den Rechnungen für die durch Oberflächeneffekte bedingten Störungen wie Diffusion und Absorption der Ionen, Korrekturen eingeführt.

Die Endresultate für alle fünf Substanzen sind in Tabelle I zusammengestellt, wo ausserdem einige physikalisch-chemische Konstanten der untersuchten Verbindungen, wie chemische Formel, Siedepunkt, Dichte, Molekulargewicht und die daraus berechneten Molekül- und Elektronenzahl pro 1 cm^3 Flüssigkeit angegeben sind.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, verändern sich die angeführten Konstanten linear mit der Zunahme der Zahl der CH_2 -Gruppen im Molekül, was auf eine systematische Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften beim Übergang von einer Verbindung zur benachbarten hinweist.

Fast ebenso systematisch verändert sich der Wert der Konstanten α' , welche die durch die gegebene Ionenquelle ($30 \text{ kV} - 5 \text{ mA}$) pro 1 cm^3 in einer Sekunde gebildete Ionenladung ausdrückt. α' wächst vom Wert $0,316$ El. stat. Einh. pro cm^3 pro Sek. für Pentan bis $0,35$ El. st. Einh. pro cm^3 pro Sek. für Nonan, also rund um 11% , wobei die Genauigkeit der α' -Bestimmung für die einzelnen Substanzen von 2 bis 3% schwankt.

Die gegebenen Mittelwerte sind für jede Substanz aus $6 - 10$ Messungen bei unveränderlicher Intensität der ionisierenden Strahlung $30 \text{ kV} - 5 \text{ mA}$ berechnet.

Bei grösseren Intensitäten der ionisierenden Strahlung konnten die für die einzelnen Substanzen erhaltenen Werte nicht immer miteinander verglichen werden, da bei den Messungen der Ionenrekombination teilweise zusätzliche Absorptionsplatten zur Herabdrückung der Strahlenintensität angewendet werden mussten.

Um den durch die Röntgenstrahlen bedingten Ionisationseffekt mit einer besser definierbaren und konstanteren Ionenquelle vergleichen zu

können, wurden für einige der untersuchten Substanzen Messungen mit ionisierenden Radium γ - Strahlen durchgeführt.

Ein Radiumpräparat von 11,95 mg war in einem Glasröhrchen eingeschlossen und mit einem Bleipanzern umgeben. Die Strahlung trat nur durch einen 2 mm breiten Spalt in der Umhüllung heraus und passierte dann einen analogen Weg wie die Röntgenstrahlen (I 242).

Die Messgenauigkeit war eine viel kleinere als im vorher beschriebenen Fall, weil mit Hinsicht auf den kleinen Querschnitt des ionisierenden Strahlenbündels kleine Elektrodenabstände angewandt werden mussten. Die dabei auftretenden Diffusionserscheinungen bedingten ziemlich grosse Störungen, was bei gleichzeitig vielhundert Mal kleineren Stromintensitäten die Messgenauigkeit bedeutend herabsetzte.

Die α' - Werte wiesen innerhalb der Fehlergrenzen keine Veränderung beim Übergang von einer Verbindung der untersuchten Kohlenwasserstoffgruppe zur anderen auf.

Der Mittelwert von α' betrug für einige Substanzen 0,011 El. stat. Einh., was für ein Milligramm Radium dem Wert $1,93 \cdot 10^6$ Ionen/cm³ Sek. entspricht.

Die Intensität der ionisierenden Röntgenstrahlung bei 30 kV — 5 mA würde also ungefähr 380 mg Radium entsprechen.

Die Werte der Konstanten γ , die den Neigungswinkel den Geraden (1 — b) gegen die Spannungsachse ausdrücken, sind Mittelwerte aus mehr als zehn Messungen für jede Substanz bei verschiedenen Intensitäten der ionisierenden Strahlung, da in diesem Fall die Intensitätsänderung des Strahlenbündels keine Rolle spielt.

Tafel I.

Substanz	Chem. Formel	Dichte ρ	Siedepunkt	Molekulargewicht	Moleküllzahl pro cm ³	Elektr. zahl pro cm ³	α'		$\gamma \cdot 10^{-4}$ [Volt]	β'
							pro cm ³ El. St. E.	pro sek Ionen El		
Pentan	C ₅ H ₁₂	0,63	35° — 37,5°	72	5,28	2,22	0,316	6,66	3,19	0,0302
Hexan	C ₆ H ₁₄	0,663	68,5 — 69,6	86	4,64	2,32	0,327	6,86	3,21	0,0315
Heptan	C ₇ H ₁₆	0,700	96 — 98	100	4,26	2,47	0,335	7,04	3,14	0,0316
Oktan	C ₈ H ₁₈	0,725	122 — 123,5	114	3,84	2,54	0,34	7,14	2,88	0,0294
Nonan	C ₉ H ₂₀	0,75	150 — 151	128	3,52	2,61	0,35	7,35	2,97	0,0312

Wie man aus der Tabelle ersieht, nehmen diese Werte beim Übergang vom Pentan bis zum Nonan um 7% ab, jedoch sind die Schwankungen sehr gross und die Abweichungen vom Mittelwert betragen für eine

Substanz in einigen Fällen bis 10%, so dass es nicht ausgeschlossen er scheint, dass der γ - Wert für alle Substanzen konstant sein kann.

Ähnlich kann man keinen deutlichen Gang der Konstanten β' die im Koeffizienten c (2) auftritt, feststellen. Aus den in der Tabelle angegebenen Werten folgt, dass β' für alle Substanzen konstant ist und im Mittel $0,0308 \left(\frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{sek}} \right)$ beträgt. Infolgedessen kann die Abnahme des γ - Wertes nur der Zunahme von α' zugeschrieben werden.

In Fig. 1 sind die zwei erwähnten Konstanten α' und γ in Abhängigkeit von der Dichte des Moleküls eingezeichnet. In Fig. 1 sind auch noch zwei andere Konstanten, nämlich die Molekülzahl und die Elektrodenzahl pro 1 cm³ Flüssigkeitsvolumen eingetragen.

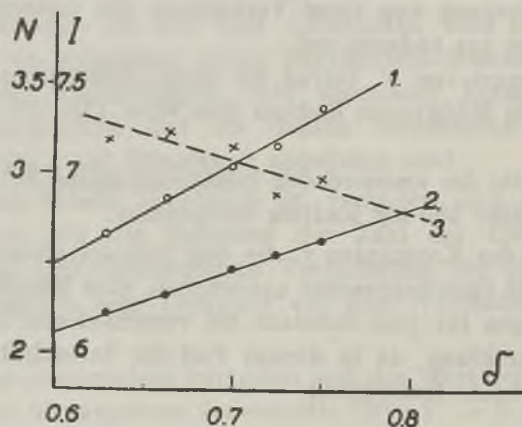


Fig. 1.

Funktion: 1. — $I = f(\delta)$ 2. — $N_{El} = f(\delta)$ 3. — $\gamma = f(\delta)$.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, verläuft die Funktion $\alpha' = f(\delta)$ linear, ähnlich wie die Funktion $N_{El} = f(\delta)$. Da letztere den Anfangspunkt des Koordinatensystems schneidet, kann man die Konstante also auch die Zahl der pro Volumen- und Zeiteinheit gebildeten elementaren Ionen in Gestalt einer linearen Funktion schreiben:

$$I = A \cdot N_{El} + B. \quad (3)$$

Der Wert der Konstanten B beträgt ungefähr $2,95 \cdot 10^8$ I/cm³/sek den Wert von A beträgt — $1,77 \cdot 10^{-15}$ Ionen pro 1 El. pro Sek.

Die Zahl der in einem cm^3 pro Sek. gebildeten elementaren Ionen wächst also langsamer als proportional mit der Zahl der Elektronen pro cm^3 an und scheint unabhängig von der Atomverteilung im Molekül zu sein.

Diese Tatsache erlaubt es, den Ionisationseffekt derjenigen dielektrischen Flüssigkeiten zu errechnen, deren Moleküle aus analogen Atomen zusammengesetzt sind, z. B. der nur aus Kohlen- und Wasserstoffatomen bestehenden Verbindungen der Kohlenstoff-Polymethylenkette ($C_n H_{2n}$) oder der Kohlenwasserstoffen aromatischer Reihe.

Auf Grund der Funktion (3) hat der Verfasser errechnet, dass z. B. für Benzol die Konstante α' gleich $7,8 \cdot 10^8$ Ionen pro cm^3 pro Sek. ist, also der Ionisationseffekt noch grösser als im Nonan sein sollte.

Natürlich muss betont werden, dass der Reinheitsgrad der untersuchten Flüssigkeiten eine sehr wichtige Rolle spielt, mit Hinsicht auf die mögliche Anwesenheit von anderen Atomarten mit verschiedenen absorbierenden und ionisierenden Eigenschaften.

Was die Konstanten β' und γ anlangt, so kann man innerhalb der verwandten Messgenauigkeit nicht genau entscheiden, ob und wie sie in sich in Abhängigkeit von den charakteristischen Konstanten des Flüssigkeitsmoleküls verändern.

Wahrscheinlich behält β' denselben Wert für alle Substanzen der untersuchten Gruppe bei und infolgedessen nimmt γ ab mit Hinsicht auf die Zunahme von α' .

In nächster Zeit beabsichtigt der Verfasser eine genauere Analyse der angeführten experimentellen Ergebnisse auf Grund von theoretischen Erwägungen, insbesondere der Kolonnenionisation, durchzuführen.

Herrn Prof. C. Białobrzęski möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und für das fördernde Interesse während des ganzen Verlaufes dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dem Nationalkulturfond habe ich für die Ermöglichung der Ausführung der vorliegenden Arbeit zu danken.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Josef Piłsudski Universität.

Eingegangen am 3. Februar 1936.

Zur Methodik der Messung von Fluoreszenzabklingzeiten.

In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten¹⁾ berichtet W. Szymanski über eine interessante Abänderung des Gaviola'schen Fluorometers. Die von ihm ausgearbeitete Methode dürfte es ermöglichen, gleichzeitig vorhandene verschiedene Abklingzeiten nachzuweisen, bezw. abzuschätzen. Hierüber soll in orientierender Weise kurz berichtet werden. Vorher ist es jedoch nötig, zu der Methode selbst einige ergänzende und präzisierende Bemerkungen zu machen.

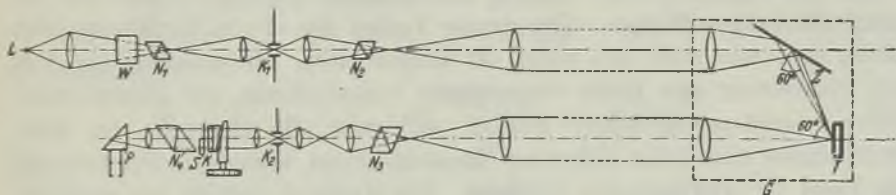


Fig. 1. Verbesserte Fluorometeranordnung. *L* Lichtquelle; *N*₁, *N*₂, *N*₃, *N*₄ paarweise gekreuzte Nicols; *K*₁, *K*₂ Kerr-Zellen; *Z* Spiegel; *T* Trog; *G* Fahrgestell; *K* Babinet-Soleil-Kompensator; *S* Szivessi-Platte; *P* Totalreflektierendes Prisma.

1. Bemerkungen zu der Methode von Szymanski.

a) Zur Phasenverschiebung zwischen „Sende“- und „Ausstrahlungsfunktion“.

Fig. 1 ist der Arbeit I von Szymanski entnommen und zeigt das Schema der Apparatur. Eine Lichtquelle *L* wird durch den elektropoptischen Verschluss (Kerrzelle *K*₁ zwischen gekreuzten Nicols *N*₁ und *N*₂) im hochfrequenten Takt periodisch unterbrochen und sendet ihr so modulierte Licht über den Spiegel *Z* nach *T*. Hier kann man nun wahlweise das zu untersuchende fluoreszierende Material oder einen diffus reflektie-

renden Gegenstand (Stück Papier) anbringen. Das von T ausgehende Licht gelangt, wieder nach Zurücklegung eines bestimmten Weges, zu einem zweiten, synchron arbeitenden, elektrooptischen Verschluss. Zwischen der Kerrzelle und dem 4. Nicol befindet sich ein Babinet-Soleilscher Kompensator K . Eine Szive'ssche Platte S teilt das Gesichtsfeld in zwei scharf aneinandergrenzende Hälften, deren eine gegen die andere eine konstante Phasenverschiebungsdifferenz besitzt. Man stellt auf gleiche Helligkeit der beiden Gesichtshälften ein, und die Kompensatorstellung ist — wie sich zeigt — eine bestimmte periodische Funktion der Entfernung zwischen T und den Kerrzellen, die ein Minimum hat. Dieses liegt bei Reflexion an T in einer nur von der Lichtgeschwindigkeit abhängigen Entfernung, bei Fluoreszenz in einer Entfernung, die ausserdem noch von deren Abklingzeit abhängt. Die beiden Kurven heissen resp. „Haupt-“ und „Fluoreszenzkurve“. Aus der Differenz der Entfernungen der beiden Minima im Fall von Reflexion und Fluoreszenz wird auf die Abklingzeit geschlossen. Die bisher angewandte Methode unterschied sich darin von dieser, dass die zu untersuchende Substanz unmittelbar vor den ersten Verschluss gestellt wurde. Um im Falle von Reflexion dieselbe Kompensatoreinstellung²⁾ zu erhalten, musste hingegen der reflektierende Spiegel in eine gewisse Entfernung vom Verschluss gebracht werden. Diese Entfernung spielte dieselbe Rolle wie hier der Abstand der beiden Minima. Der grosse Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, dass man statt des einen, oft wiederholten, Messpunktes im Fall der Fluoreszenz eine Reihe voneinander verschiedener, zur „Fluoreszenzkurve“ aneinandergereichter Punkte aufnimmt, die einerseits ein übersichtlicheres und daher sichereres Resultat bilden, andererseits Schlüsse auf die Form der Abklingkurve zulassen. Ein Nachteil sind die mit wachsender Entfernung von T notwendig wachsenden Intensitätsverluste, die die Anwendbarkeit der Methode auf nicht allzu schwach fluoreszierende Substanzen einschränken dürften.

Szymanski ist sich nicht im klaren, ob er die für andere Bedingungen³⁾ geltende Formel⁴⁾;

$$\operatorname{tg} \gamma_m = m \Omega \tau \quad (1)$$

auf seinen Fall der Fluoreszenz von Flüssigkeiten anwenden darf und er hilft sich daher mit einer plausiblen Näherungsformel. Für Fluoreszenz von Flüssigkeiten gilt jedoch Gaviola's Formel⁵⁾,

$$K(t^*) = \int_{-\infty}^{t^*} \frac{d^2(t)}{\tau} \cdot e^{-\frac{t^*-t}{\tau}} dt, \quad (1a)$$

die unter der einzigen Voraussetzung exponentiellen Abklingens und hinreichender Frequenzbreite des Fluoreszenzlichtes abgeleitet wurde, $d^2(t)$ bedeutet die eingestrahlte Intensität als Funktion der Zeit, $K(t^*)$ die Fluoreszenzintensität, gleichfalls als Funktion der Zeit. Setzt man für $d^2(t)$ die „Sendefunktion“ ein, d. i. der als Fourierreihe geschriebene Intensitätsverlauf des durch den ersten elektrooptischen Verschluss durchgelassenen Lichtes, so erhält man für die „Ausstrahlungsfunktion“

$$A = S_0 + \sum_1^{\infty} \frac{S_m}{1 + (m \Omega \tau)^2} \cos(m \Omega t - \operatorname{arctg} m \Omega \tau), \quad (2)$$

wobei S_m die Fourierkoeffizienten der Sendefunktion sind. Die Phasenverschiebungen γ_m zwischen den beiden Reihen sind also genau dieselben wie für den in III abgeleiteten Fall der Resonanzstrahlung. Auch der Zusammenhang zwischen den Koeffizienten der beiden Reihen ist ähnlich. (1) ist also sicher anwendbar für Fluoreszenz von Flüssigkeiten. Der Unterschied gegenüber der von S z y m a n o w s k i angewandten Formel ist klein, überschreitet aber doch die erreichte hohe Messgenauigkeit. Es sind also auch bei der neuen Methode — entgegen der Ansicht von S z y m a n o w s k i — theoretische Überlegungen nicht zu vermeiden. Dies wird sich im weiteren noch deutlicher zeigen.

b) Zur Lage der Minima von „Haupt“- und „Fluoreszenzkurve“.

Wir nehmen an, wir hätten aus „Haupt“- und „Fluoreszenzkurve“ die Funktionen

$$f(t_l) = S_0 E_0 + \sum_1^{\infty} \frac{S_m E_m}{2} \cos m \Omega t_l \quad (3)$$

und

$$g(t_l) = A_0 E_0 + \sum_1^{\infty} \frac{A_m E_m}{2} \cos(m \Omega t_l + \gamma_m) \quad (4)$$

bestimmt (II (5) u. (6)). Man sieht, dass $\frac{df}{dt_l}$ für $\Omega t_l = \pi$ immer verschwindet, dass also $f(t_l)$ an der Stelle des Minimums der Grundperiode immer ein Minimum (oder Maximum) hat, ganz unabhängig von Zahl und Stärke der Harmonischen. Dies ist für $g(t_l)$ nur noch solange der Fall als man $\operatorname{tg} m \Omega \tau = m \Omega \tau$ setzen darf, d. h. solange das Verhältnis von Abklingzeit τ zur Unterbrechungsperiode T hinreichend klein ist.

Wie man durch Bildung von $\frac{dg}{dt_l}$ sieht, haben die Harmonischen auf die Lage des Minimums einen grösseren Einfluss als auf die Form der Funktion g selbst. Um zu sehen, wie gross die zu erwartenden Abweichungen der Lage des Minimums der Funktion $g(t_l)$ von der Lage des Minimums

der Grundperiode von $g(t_l)$ sein können, wurde ein Zahlenbeispiel durchgerechnet. In $g(t_l)$ wurden die Koeffizienten eingesetzt, die dem Betrieb mit Kerrzellen unter normalen Bedingungen entsprechen (d. h. $S(t)$ und $E(t)$ mit den in IV (23) ^o) angegebenen Fourierkoeffizienten).

Es sei weiter $\Omega\tau = 1$ d. h. $\frac{\tau}{T} \approx \frac{1}{6}$, was ungefähr den Szymanowski'schen Messungen mit $\lambda = 9,48$ m entspricht. Mit Berücksichtigung nur einer Harmonischen und mit der Abkürzung $\Omega t_l = l$ wird g bzw. $\frac{dg}{dl}$:

$$g = \frac{0,296}{2} \cos(l + \arctg 1) + \frac{0,031}{5} \cos(2l + \arctg 2),$$

$$\frac{dg}{dl} = -0,148 \sin(l + 45^\circ) - 0,0124 \sin(2l + 63^\circ).$$

Numerische Auflösung von $\frac{dg}{dl} = 0$ ergibt das Minimum bei $l = 132^\circ$ statt bei 135° (wie es $\arctg 1$ entspräche). Der Fehler, der durch Nichtberücksichtigung der Minimumsverlagerung durch die erste Harmonische entsteht, beträgt also etwa $6\frac{1}{2}\%$, liegt also schon ausserhalb der Messfehlergrenze. Dies beschränkt indessen nicht die Brauchbarkeit der Minimummethode (selbst für noch grössere Werte von $\frac{\tau}{T}$), denn die Minimumsverlagerung lässt sich bei Kenntnis der Fourierkoeffizienten der Funktion $f(t_l)$ leicht korrigieren, und diese lassen sich bekanntlich experimentell bestimmen.

c) Zur Verwendung des Babinet-Soleil'schen Kompensators.

Das aus der zweiten Kerrzelle K_2 austretende Licht hat bei Betrieb mit Hochfrequenz eine „mittlere Elliptizität“, die vom Abstand $K_2 - T$ und der Abklingzeit der zu untersuchenden Substanz abhängt. Jede Vorrichtung, die zum Messen von Elliptizität oder partieller Polarisation verwendbar ist, wird also auch hier mehr oder weniger brauchbar sein. Es ist jedoch zu beachten, dass der Begriff „mittlere Elliptizität“ in verschiedener Weise definiert werden kann, je nach der Art, wie man diese messen will. Dementsprechend zeigen verschiedene Vorrichtungen, die gleiche konstante Elliptizitäten anzeigen würden, auf ein und denselben Vorgang rasch wechselnder Elliptizität angewandt Verschiedenes an. Ein solcher Fall liegt vor, wenn man die mittlere Elliptizität hinter der zweiten Kerrzelle einmal auf die bisher übliche Weise durch Vergleich der Intensitäten der beiden Bilder eines Wollastonprismas misst, ein andermal— wie es Szymanowski tut — mit dem Babinet-Soleil'schen Kompensator. Man kann hier nicht ohne weiteres die für die eine Art

von Elliptizität geeignete Behandlungsweise für die andere Art übernehmen. Formel (9) in II, in der $I = \sin^2 \frac{\alpha}{2}$ gesetzt wird, ist daher gar nicht selbstverständlich. Nehmen wir einmal den einfachen Fall an, T in Fig. 1 sei eine konstante Lichtquelle. Die Szivessy'sche Platte habe ferner (dies ist die einfachste Möglichkeit) ihr Azimut parallel zu dem des Kompensators und bringe in die durch sie entstehende Gesichtshälfte die Phasenverschiebung π (zwischen ordentlichem und ausserordentlichem Strahl) hinzu. An der Kerrzelle K_2 liege zunächst einmal eine Gleichspannung, die eine Phasenverschiebung φ bewirke. Dann hat man den Kompensator so einzustellen, dass durch Zufügen der Phasenverschiebung α die Gesichtshälften gleich hell werden. Es ist dann also

$$\begin{aligned} \sin^2 \frac{1}{2} (\varphi + \alpha) &= \sin^2 \frac{1}{2} (\varphi + \alpha + \pi) \equiv \cos^2 \frac{1}{2} (\varphi + \alpha), \\ \frac{\sin^2 \frac{1}{2} (\varphi + \alpha)}{\cos^2 \frac{1}{2} (\varphi + \alpha)} &\equiv \operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} (\varphi + \alpha) = 1, \quad \varphi = \pm \frac{\pi}{2} - \alpha. \end{aligned} \quad (5)$$

Die bei Weglassen des Kompensators beobachtbare Intensität I wäre daher

$$I = \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{1}{2} (1 \mp \sin \alpha).$$

Dieser direkte Rückschluss von der Kompensatoreinstellung auf die Intensität, oder umgekehrt, von der Intensität auf den Winkel α ist aber auf diese Weise nicht mehr möglich, wenn φ eine Funktion der Zeit ist und man die Mittelwerte der Intensität beobachtet. Es ist dann

$$\frac{\overline{\sin^2 (\varphi + \alpha)}}{\overline{\cos^2 (\varphi + \alpha)}} = 1,$$

aber nicht notwendig wie vorher

$$\operatorname{tg}^2 (\overline{\varphi} + \alpha) = 1.$$

Wenn das Experiment trotz des noch komplizierteren Falles variabler Intensität bei T nach der Szymanski'schen Auswertung mittels seiner Formel (9) in II annähernd die gleiche Kurve für $f(t_1)$ liefert wie

bei Verwendung des Wollastonprismas, so muss das durch einen äusserst komplizierten und schwer übersehbaren Mechanismus zustande kommen. Solange man keine Einsicht in diesen hat, ist man nicht sicher, wie weit diese Übereinstimmung notwendig oder zufällig, z. B. durch die gerade vorliegende Form der Hochfrequenzspannung bedingt, ist. Eine theoretische Klarstellung der Wirkungs- und Anwendungsweise des Kompensators wäre daher sehr erwünscht. Im folgenden soll ein möglicher Weg, zu einer solchen zu gelangen, skizziert werden.

Die von einer Kerrzelle in „normaler“ Einstellung beim Anlegen einer vorgespannten Wechselfrequenzspannung gelieferte Intensität hat den Verlauf IV (22):

$$E(t) = \sin^2 \left[p \left(1 + \cos 2\pi \frac{t}{T} \right)^2 \right].$$

Der unter der eckigen Klammer stehende Teil ist eine gerade, periodische, stets positive Funktion der Zeit. Wir ersetzen sie durch eine allgemeinere solche Funktion mit denselben Eigenschaften: $\frac{P}{2}(t)$. Die durch den Kompensator hinzugefügte konstante Phasenverschiebung sei α . Dann liefert die Kerrzelle die Intensitätsmodulation:

$$E'(t) = \sin^2 \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{P}{2}(t) \right] \equiv \sin^2 \frac{P}{2} \cos \alpha + \frac{1}{2} \sin P \sin \alpha + \frac{1}{2} (1 - \cos \alpha). \quad (6)$$

$\sin^2 \frac{P}{2}$ wäre die Kurvenform, die die Zelle ohne Babinet-Soleilschen Kompensator liefern würde. Wir entwickeln sie in gewohnter Weise in eine Cosinusreihe und tun das Gleiche mit der ebenfalls geraden Funktion $\frac{1}{2} \sin P$:

$$\left. \begin{aligned} \sin^2 \frac{P}{2} = E = E_0 + \sum E_m \cos m \Omega t, \\ \frac{1}{2} \sin P = E^* = E_0^* + \sum E_m^* \cos m \Omega t. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Dann wird:

$$E' = E \cos \alpha + E^* \sin \alpha + \frac{1}{2} (1 - \cos \alpha). \quad (8)$$

Dies ist eine reine Cosinusreihe und man erkennt, dass die Wirkung des Kompensators keineswegs darin besteht, den Verlauf der Intensitätsmodulation sozusagen zeitlich parallel zu sich selbst zu verschieben, aus $E(t)$ also etwas ähnliches zu machen wie $E(t - t_0)$. Der Kompensator bewirkt vielmehr eine stetige Änderung sämtlicher Fourierkoeffizienten, während die ganze Reihe symmetrisch um $\Omega t = 0, \pi$ etc. bleibt. Man erhält etwas ganz ähnliches wie bei Änderung der Vorspannung der Kerrzelle. In der Tat gibt es einen Wert für α , der eine Art Kompensation der Vorspannung und daher den Effekt der Frequenzverdopplung bewirkt.

Wir betrachten, was geschieht, wenn man den Kompensator auf Gleichheit der beiden Gesichtsfelder einstellt. Ist $S(t)$ die „Sendefunktion“ d. h. der durch die erste Zelle hergestellte Intensitätsverlauf, so trifft auf die zweite Zelle im Fall von Reflexion bei T (Fig. 1) die Intensität $S(t - t_1)$ auf und man beobachtet in der einen Gesichtshälfte eine Intensität, die proportional ist zu $S(t - t_1) \cdot \sin^2 \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{P}{2} \right]$, in der anderen

nach (5) zu $S(t - t_1) \cos^2 \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{P}{2} \right]$.

Durch Gleichsetzung erhalten wir:

$$S(t - t_1) \sin^2 \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{P}{2} \right] = S(t - t_1) - S(t - t_1) \sin^2 \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{P}{2} \right] \quad (9)$$

und daher als Bestimmungsgleichung für den Zusammenhang zwischen t_1 und α

$$f'(t_1) \equiv S(t - t_1) \cdot \sin^2 \left[\frac{\alpha}{2} + \frac{P}{2} \right] = \frac{1}{2} S_0. \quad (10)$$

Nun ist (II, 5) wenn wir $S(t) = E(t)$ annehmen:

$$\begin{aligned} f'(t_1) &= E_0 E'_0 + \sum \frac{E_m E'_m}{2} \cos m \Omega t_1 = & (11) \\ &= E_0^2 \cos \alpha + E_0 E^*_0 \sin \alpha + \frac{E_0}{2} (1 - \cos \alpha) + \\ &+ \cos \alpha \sum \frac{E_m^2}{2} \cos m \Omega t_1 + \sin \alpha \sum \frac{E^*_m E_m}{2} \cos m \Omega t. \end{aligned}$$

Mit (10), und wenn man berücksichtigt, dass $S_0 = E_0$, erhält man schliesslich:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\frac{E_0}{2} - E_0^2 - \sum \frac{E_m^2}{2} \cos m \Omega t_1}{E_0 E_0^* + \sum \frac{E_m^* E_m}{2} \cos m \Omega t_1} \quad (12)$$

Dies ist also die Einstellung des Kompensators, wenn die Zeit des Lichtumweges t_1 beträgt. Wenn wir hieraus α in (11) einsetzen, erhalten wir den wahren Verlauf von $f'(t_1)$, der ungemein viel komplizierter ist als es Szymanski annahm⁷⁾. Es dürfte möglich sein, den eingeschlagenen Weg weiterzuverfolgen für den Fall der Fluoreszenz bei T . Das Resultat dürfte dann eine einwandfreie Korrektur der unter (b) besprochenen Minimumsverlagerung ermöglichen, wobei es scheint, dass man auch hier (wie es bei dem Fluorometer in der früheren Form der Fall war — s. IV, S. 31, Zeile 22), die neu auftretenden Fourierkoeffizienten E_m^* nicht explicite zu kennen braucht, sondern, dass man alles, was man benötigt, experimentell ermitteln kann. Setzt man nämlich in (11) $\alpha = \frac{\pi}{2}$, so erhält man einen Verlauf von $f'(t_1)$ als ob im grossen ganzen (bei Aufnahme der Kurve nach der alten Methode mit Wollastonprisma) als Sendefunktion $E(t)$ und als Empfangsfunktion $E^*(t)$ vorhanden wäre.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass es sehr schwer zu beurteilen ist, was die Figuren 2, 4 und 5 von II in Wirklichkeit aussagen. Es wäre nötig, festzustellen, unter welchen Bedingungen man Übereinstimmung mit der Wollastonmethode erhält und wie weit diese Übereinstimmung reicht. Was speziell die Figur 5 betrifft, ist das Auftreten der Nebenmaxima vielleicht z. T. dadurch bedingt, dass die Kurvenform der Empfangsfunktion ja in der Tat durch den Kompensator stark verzerrt wird. Analysiert man nun so, als ob die Fourierkoeffizienten sich nicht änderten, wie es Szymanski tut, so ist anzunehmen, dass man als Resultat der so durchgeführten harmonischen Analyse so etwas wie „mittlere Werte“ der Fourierkoeffizienten erhält, die die erste Harmonische ausgesprochen zeigen müssen.

2. Anwendung der Szymanski'schen Methode auf die Analyse komplexer Abklingkurven.

Wir setzen im folgenden voraus, dass die Kurven $f(t_1)$ und $g(t_1)$ (s. (3) u. (4)) mittels Wollastonprismas aufgenommen werden, die Fourierkoeffizienten also konstant bleiben. Weiter machen wir für das Folgende die vereinfachende Annahme rein sinusförmiger Sende- und Empfangs-

funktion und nehmen ferner an, dass man die Fluoreszenzintensität darstellen kann als Überlagerung nur zweier Exponentialfunktionen.

Wir setzen $S(t) = E(t) = \frac{1}{2} (1 + \cos \Omega t)$. Dann gibt Anwendung der Integralformel (1a) auf zwei übereinandergelagerte Exponentialfunktionen verschiedener „Amplitude“ und „Phase“ die Ausstrahlungsfunktion

$$A = \frac{1}{2} (C_1 + C_2) + \frac{1}{2} \frac{C_1}{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi} \cos(\Omega t - \varphi) + \frac{1}{2} \frac{C_2}{1 + \operatorname{tg}^2 \psi} \cos(\Omega t - \psi) \quad (13)$$

$$\text{mit} \quad \operatorname{tg} \varphi = \Omega \tau_1, \quad \operatorname{tg} \psi = \Omega \tau_2. \quad (14)$$

Wegen der nach IV (6) ff. nötigen Normierung $A_0 = S_0$ gilt die Nebenbedingung

$$C_1 + C_2 = 1. \quad (15)$$

Nach (4) wird

$$\begin{aligned} g(t_i) &= \frac{1}{4} + \frac{1}{8} \left[\frac{C_1}{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi} (\cos \Omega t_i + \varphi) + \frac{C_2}{1 + \operatorname{tg}^2 \psi} \cos(\Omega t_i + \psi) \right] \quad (16) \\ &\equiv \frac{1}{4} + \frac{1}{8} N \cos(\Omega t_i + \gamma) \end{aligned}$$

mit

$$N = \sqrt{(C_1 \cos^3 \varphi + C_2 \cos^3 \psi)^2 + (C_1 \cos^2 \varphi \sin \varphi + C_2 \cos^2 \psi \sin \psi)^2} \quad (17)$$

$$= \sqrt{C_1^2 \cos^4 \varphi + C_2^2 \cos^4 \psi + 2 C_1 C_2 \cos^2 \varphi \cos^2 \psi \cdot \cos(\varphi - \psi)},$$

$$\cos \gamma = \frac{C_1 \cos^3 \varphi + C_2 \cos^3 \psi}{N} \quad (18)$$

Man sieht, dass bei harmonischer Sende- und Empfangsfunktion die „Fluoreszenzkurve“ unter allen Umständen ebenfalls rein harmonisch wird, ganz unabhängig von der Art des Abklingens der Fluoreszenz, denn auch beliebig viele gleichzeitig vorhandene Exponentialfunktionen würden an diesem Resultat nichts ändern. Aus diesem Grund und dem in (c) Dargelegten ist die Schlussweise Szymanskis (II) auf das Abklinggesetz der von ihm untersuchten Fluoreszenzstrahlung wohl kaum erlaubt. Trotzdem lässt sich, wie wir sehen werden, einiges hierüber aussagen.

Die Grössen N und γ sind experimentell bestimmbar durch Aufnahme der „Fluoreszenzkurve“ im Sinne von Szymanski. N ist ein Mass für deren „Einebnung“ und γ hat die schon bekannte Bedeutung.

Die Gleichungen (17) und (18) enthalten die *drei* zu bestimmenden Unbekannten τ_1 , τ_2 und eines der C . Es fehlt also noch eine Gleichung. Diese ist leicht zu gewinnen durch Aufnahme einer neuen Kurve $g(t_i)$ mit einem anderen Wert des einzigen vorhandenen Parameters Ω . Theoretisch dürfte dann das neu gewonnene N oder γ in Verbindung mit den vorherigen Werten von N und γ zur Bestimmung der Unbekannten ausreichen. Eine eingehende Untersuchung müsste zeigen wie weit dies praktisch tatsächlich der Fall wäre. Wegen der Transzedenz der vorkommenden Formeln müsste man hierzu graphische oder numerische Tafeln anlegen. Es soll hier nur noch gezeigt werden, dass es auf verhältnismässig einfache Art möglich ist, wenigstens über die Grenzfälle etwas auszusagen. Die Beziehung zwischen N und γ ist hierzu am geeignetsten. Ist die Form des Abklingens rein exponentiell, so ist

$$N = \cos^2 \gamma$$

Tabelle 1.

	1.	2.	
$\frac{\tau_1}{\tau_2}$	gross	gross	a) $\int \varphi = \Omega \tau_1$ normal $\int \psi = \Omega \tau_2 \approx 0$
$\frac{C_1}{C_2}$	gross	klein	b) $\int \varphi' = \Omega' \tau_1$ gross ($\cos \varphi' \approx 0$) $\int \psi' = \Omega' \tau_2$ normal

wie aus (17) und (18) mit $C_2 = 0$ hervorgeht. Wir betrachten die beiden Fälle der Tab. 1. Für jeden von ihnen wählen wir einmal (a) die Unterbrechungsfrequenz so, dass φ „normal“ wird, das heisst $\frac{T}{\tau} \approx 10$, das andere Mal so dass ψ normal wird (b). Es ergeben sich die Resultate:

$$1. a): \quad \sqrt{N} \approx \sqrt{C_1} \left(\cos \varphi + \frac{C_2}{2 C_1} \right),$$

$$\cos \gamma \approx \cos \varphi + \frac{\alpha_2}{\alpha_1 \cos^2 \varphi} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

$$2. a): \quad \sqrt{N} \approx \sqrt{C_2} \left(1 + \frac{\alpha_1}{2 \alpha_2} \cos^2 \varphi \right),$$

$$\cos \gamma \approx 1 + \frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} \left(\frac{3}{4} \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \cos^4 \varphi \right).$$

$$\begin{array}{l} 1. b) \quad \left\{ \begin{array}{l} N = C_2 \cos^2 \psi, \\ 2. b) \quad \left\{ \cos \gamma = \cos \psi. \end{array} \right. \end{array}$$

Tabelle 2.

	<i>a</i>	<i>b</i>
1.	$N \geq \cos^2 \gamma$	$N \ll \cos^2 \gamma$
2.	$N > \cos^2 \gamma$	$N < \cos^2 \gamma$

Tab. 2 zeigt, dass es leicht ist, zu entscheiden, ob Fall 1 oder 2 vorliegt. Wie gesagt, dürfte es auch möglich sein, Quantitatives auszusagen, für die betrachteten zwei Grenzfälle z. B. mittels vorstehender Formeln. Der Zweck dieser Bemerkungen sollte indessen nur sein, auf diese Möglichkeiten hinzuweisen.

Brüssel, 2. Februar 1936.

1. Zs. f. Phys. 95, 440 u. 450, 1935; im folgenden mit I und II zitiert.
2. Dass in Wirklichkeit statt des Babinet-Soleilschen Kompensators eine andere Abgleichmethode verwendet wurde, spielt für diesen Vergleich keine Rolle.
3. Resonanzstrahlung.
4. F. Duschinsky, Zs. f. Physik 81, 7, 1933, im folgenden mit III zitiert.
5. E. Gaviola, Ann. d. Phys. 81, 700, 1926 (Formel 14).
6. F. Duschinsky, Zs. f. Phys., 81, 23, 1933; im Folgenden mit IV zitiert.
7. Diese Formeln sind natürlich nur dann unmittelbar auf die Ergebnisse von Szymanski anwendbar, wenn die vorausgesetzten (der Durchsichtigkeit wegen der einfachst möglichen Justierung entsprechenden) Daten der Szivessy-schen Platte für dessen Kompensator zutreffen. Dies scheint indessen — nach den reproduzierten Kurven zu urteilen — nicht der Fall zu sein.

Eingegangen am 4. Februar 1936.

Anmerkung bei der Korrektur.

Das Erscheinen dieser Arbeit hat sich durch Herausgabe des dem Warschauer Lumineszenzkongress gewidmeten Bandes der Acta Phys. Pol. stark verzögert. Die dort in dem Vortrag des Verfassers inzwischen vorgeschlagene, auf eine Formel von A. Jabłoński gegründete, Methode zur Ermittlung des Verlaufs des Abklingvorgangs dürfte — ausser in Fällen, in denen es sich um eine rasche Orientierung handelt, — wegen ihrer Exaktheit der hier skizzierten überlegen sein.

Jerzy Starkiewicz.

Sur une méthode nouvelle d'enregistrement de coïncidences avec deux compteurs Geiger-Müller.

*O nowej metodzie liczenia koincydencji impulsów liczników
Geigera-Müllera.*

Streszczenie.

Hummel¹⁾ zastosował do liczenia koincydencji układ liczników połączonych szeregowo; przy odpowiednim doborze wartości przyłożonych napięć i zastosowanych w obwodzie oporów i pojemności może przez ten układ przejść silne rozładowanie tylko wtedy, gdy zachodzi koincydencja rozładowań w licznikach.

Metoda Hummela posiada pewne wady, które zapewne są przyczyną, że pomimo swej prostoty metoda ta tylko rzadko bywa stosowana. Wskażemy tu na: występowanie rozładowań dodatkowych, towarzyszących rzeczywistym koincydencjom; trudność dobrania właściwych wartości napięć i oporów, oraz trudność utrzymania układu w warunkach prawidłowego działania; zmiany zdolności rozdzielczej związane ze zmianami charakteru impulsów, dostarczanych przez liczniki.

Metoda, którą przedstawiamy w niniejszej pracy, obok prostoty układu połączeń odznacza się jeszcze dużą stałością warunków prawidłowego działania układu. Oprócz tego dobranie odpowiednich napięć oraz oporów i pojemności nie przedstawia żadnych trudności ze względu na dużą szerokość obszarów dopuszczalnych odchyień od wartości optymalnych.

Jeżeli między elektrodami licznika *B* (fig. 1) istnieje napięcie niższe, niż wartość najniższego napięcia rozładowań, to przejście cząsteczki joni-

¹⁾ N. Hummel, ZS. f. Phys., 70, 765, 1931.

zującej wytwarza w liczniku pewną liczbę par jonów, które, dzięki zderzeniom, powodują chwilowy przepływ dość znacznego ładunku. Wielkość ładunku jest proporcjonalna do liczby pierwotnie wytworzonych par jonów, licznik pracuje w dziedzinie wzmocnienia proporcjonalnego. W tych warunkach nie może nastąpić zapalenie się rozładowania w liczniku. Okazało się, że nagły wzrost napięcia ponad najniższą wartość napięcia rozładowań może wywołać rozładowanie, o ile ten impuls napięciowy zostanie wytworzony bezpośrednio po przejściu cząsteczki jonizującej przez licznik. Jeżeli impulsy napięciowe, nakładane na licznik *B*, wytwarzane będą (jak to jest przedstawione na fig. 1) przez wzmocnienie impulsów licznika *A*, to każde zarejestrowane rozładowanie w liczniku *B* będzie odpowiadało jednoczesnemu przejściu cząsteczki jonizującej przez obydwa liczniki.

Warunkiem liczenia koincydencji jest zatem w danym układzie zastosowanie na liczniku *B* napięcia niższego, niż wartość początkowego napięcia rozładowań, oraz na liczniku *A* napięcia wyższego od analogicznej wartości. Napięcie te mogą pozatem być zmieniane w szerokich granicach (por. krzywe na fig. 3, 4, 5), co umożliwiałoby łatwy dobór warunków prawidłowego działania układu.

Wobec krótkotrwałości impulsów pochodzących z licznika *A*, zdolność rozdzielcza układu zależy prawie wyłącznie od wielkości czasu, w ciągu którego rozładowanie w liczniku *B* może być zapalone po przejściu cząsteczki jonizującej przez ten licznik. Przeprowadzone pomiary wykazały, że czas ten jest rzędu 10^{-3} sek. i, odpowiednio do tego, zdolność rozdzielcza układu dochodzi do $5 \cdot 10^{-4}$ sek.

Zauważymy jeszcze, że przedstawiona metoda nadaje się specjalnie w warunkach doświadczalnych tego rodzaju, że jeden z liczników pracuje ze stosunkowo niewielką częstością impulsów, podczas gdy drugi poddany jest silnemu działaniu cząsteczek jonizujących. Przeprowadzone obserwacje wykazały, że nawet przy 600 impulsach na minutę w liczniku *B*, wszystkie koincydencje rzeczywiste są liczone, obok pewnej liczby koincydencji czysto przypadkowych.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego
w Warszawie.*

Rękopis otrzymany dn. 10 lutego 1936.

Au cours de nos recherches sur le mécanisme de l'allumage des décharges dans les compteurs (ce sujet est traité d'une manière plus détaillée dans l'article qui va paraître sous peu) nous avons étudié la possibilité de l'allumage des décharges dans un compteur lorsque la tension appliquée à celui-ci présente des sauts brusques et de la courte durée.

Ces décharges qui nous intéressent se produisent dans les conditions suivantes:

1) Une tension constante V_L doit être appliquée entre les électrodes du compteur. Cette tension, trop basse pour l'allumage des décharges, doit toutefois suffire à la production de paires d'ions en grande quantité, ou bien, à l'excitation optique d'une grande quantité de molécules par les chocs électroniques, chaque fois que dans le compteur se trouve un électron libre. Autrement dit, le compteur doit travailler constamment dans la région d'amplification proportionnelle.

2) L'amplitude des impulsions de la tension superposées à la tension V_L doit être suffisante pour que la tension existant momentanément entre les électrodes du compteur soit supérieure à la valeur V_c de la plus basse tension d'allumage.

3) Cette impulsion de la tension doit être produite immédiatement après le passage d'une particule ionisante dans le compteur. Le retard du moment de l'augmentation de la tension par rapport au moment du passage d'une particule ionisante ne doit pas dépasser la valeur de $1,5 \cdot 10^{-3}$ sec. (pour un compteur de grandeur moyenne). Il n'est cependant pas nécessaire, pour l'allumage des décharges, que la durée des impulsions soit prolongée: des décharges momentanées, complètement développées, peuvent être obtenues même avec des impulsions de 10^{-4} sec.

Un résultat important peut être déduit de ces expériences: l'extraction d'électrons de la cathode par les chocs d'ions positifs ne joue pas un rôle prépondérant dans le développement de la décharge. En effet, vu la petite mobilité des ions positifs, il serait difficile d'expliquer le développement de la décharge dans un temps inférieur à 10^{-4} sec. Il nous semble que c'est seulement par l'effet photoélectrique qu'on peut chercher d'expliquer le mécanisme de l'allumage de la décharge. Par conséquent, le fait qu'une décharge peut s'établir même dans $1,5 \cdot 10^{-3}$ sec. après le moment de l'ionisation primitive, ne saurait être, nous semble-t-il, expliqué que par l'existence d'une grande quantité d'atomes excités aux états métastables.

Les expériences décrites présentent elles mêmes le principe d'une méthode nouvelle pour compter les coïncidences des impulsions de deux (ou plus) compteurs. En effet, il suffit pour cela que les impulsions de tension appliquées à l'un des compteurs (B, fig. 1) soient produites par

l'amplification des impulsions qui résultent des décharges dans l'autre compteur (*A*). Chaque décharge du compteur *B* correspond, dans ces conditions, à une coïncidence. Il est évident que la tension entre les électrodes du compteur *A* doit être plus élevée que la valeur V_C de la plus basse tension des décharges dans ce compteur. Le compteur *A* travaille normalement, tandis que la tension entre les électrodes du compteur *B* ne suffit pas pour l'allumage de la décharge sauf dans le cas d'une coïncidence. L'enregistrement des impulsions du compteur *B* a lieu à l'aide d'un simple amplificateur à un tube. Remarquons également qu'il suffit d'employer un simple système à résistances, à deux tubes, comme amplificateur des impulsions provenant du compteur *A*. Ces impulsions sont transmises sur la cathode du compteur *B* par l'intermédiaire du condensateur C_3 . La simplicité de ce dispositif est évidente, surtout si on tient compte du fait qu'il n'exige aucun arrangement spécial assurant la prolongation de la durée des impulsions, arrangement nécessaire dans tous les autres systèmes à grand pouvoir séparateur.

Remarquons en passant que nous avons employé des résistances particulières (R_1 et R_7 ; fig. 1) dans les circuits des compteurs; ces résistan-

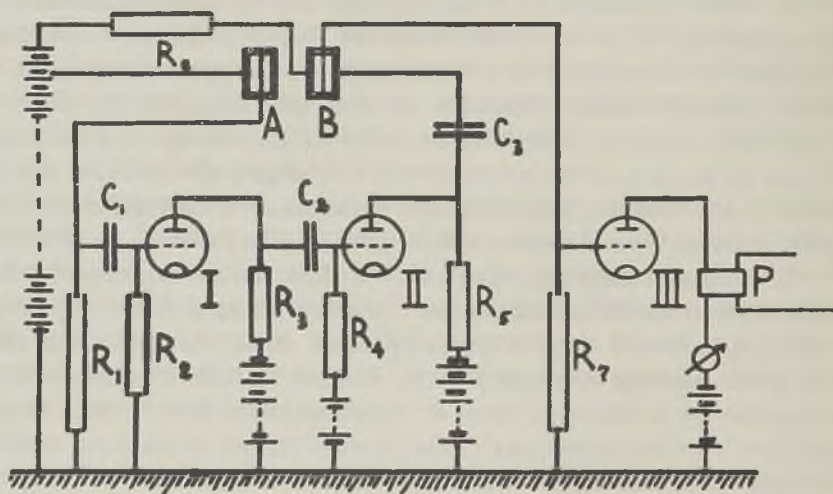


Fig. 1.

L'arrangement des connexions électriques.

$R_1 = 5 \cdot 10^9 \Omega$	$R_6 = 10^7 \Omega$
$R_2 = 10^7, 10^6$ ou $3 \cdot 10^5 \Omega$	$R_7 = 5 \cdot 10^9 \Omega$
$R_3 = 10^6 \Omega$	$C_1 = 20$ ou 10 cm
$R_4 = 10^7 \Omega$	$C_2 = 2000 - 5000$ cm
$R_5 = 0,5 \cdot 10^6 \Omega$	$C_3 = 500$ cm

V_1 — le potentiel du fil du compteur *A*.

V_2 — le potentiel de la grille du tube I.

ces sont constituées par la couche d'air ionisé entourant une petite flamme; la tubulure en métal par laquelle arrive le gaz d'éclairage sert d'une électrode, tandis que l'autre est formée par une pointe métallique pouvant être déplacée à volonté ce qui assure un réglage assez sensible de la résistance (10^8 à $10^{10} \Omega$).

Nous avons employé comme compteur *A* un compteur, dont le fonctionnement sera décrit dans un autre article. Les courbes de la fig. 7 présentent les variations, en fonction du temps, du potentiel V_2 de la grille du tube I (fig. 1) de l'amplificateur, calculées pour différentes conditions du travail de ce compteur. La durée des impulsions amplifiées du compteur *A* peut être facilement déduite d'après ces courbes. Les valeurs des résistances et des capacités sont indiquées dans les figures 1 et 7.

On employait les tubes B - 438 et A - 425 de Philips.

Pour caractériser le fonctionnement d'un tel dispositif nous présentons ci-dessous quelques résultats, les plus importants, que nous avons obtenus jusqu'à maintenant. Nous avons observé seulement les coïncidences produites par le passage des rayons cosmiques par les deux compteurs. Comme notre laboratoire se trouvait dans le sous-sol, les coïncidences pouvaient être observées seulement dans la position *a* des compteurs (fig. 2); ceux-ci placés dans la position *b* ne donnaient qu'une quantité des coïncidences tout à fait négligeable.

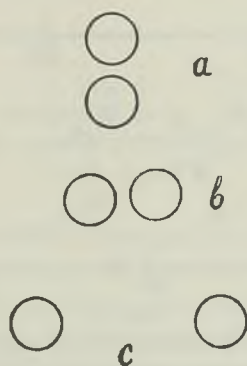


Fig. 2.

Les positions des compteurs.

La variation du nombre N (par heure) de coïncidences en fonction de la tension V_L entre les électrodes du compteur *B*.

Soit V_B la différence entre la plus basse tension V_C de l'allumage des décharges du compteur *B* et la tension constante V_L ($V_L < V_C$) appli-

quée à ce compteur. Il est évident que la grandeur des impulsions transmises sur le compteur B doit être suffisante pour l'augmentation momentanée de la tension jusqu'au dessus de la valeur V_C . V_B ne doit pas, par conséquent, dépasser la valeur de l'amplitude des impulsions transmises, c'est-à-dire 150 V environ (dans nos conditions d'amplification).

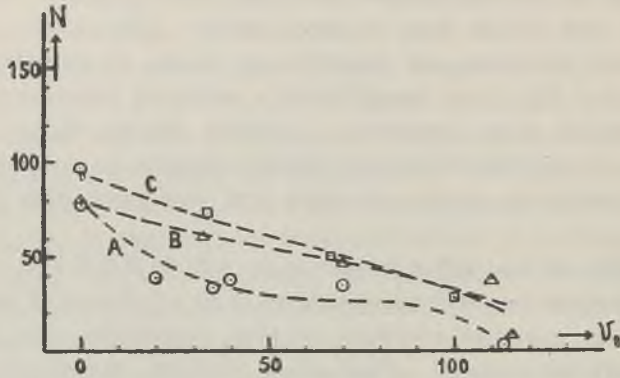


Fig. 3.

La variation du nombre N en fonction de V_B . Le diamètre du fil: 0,08 mm. Les courbes A , B et C correspondent aux pressions de 5, 6 et 8 cm Hg respectivement.

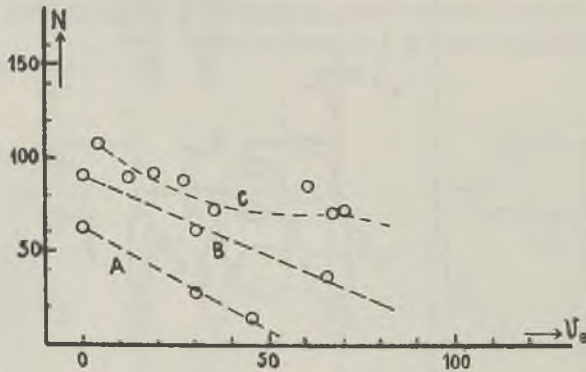


Fig. 4.

Le variation du nombre N en fonction de V_B . Le diamètre du fil: 0,06 mm. Les courbes A , B et C correspondent aux pressions de 5, 7 et 10 cm Hg respectivement.

En général, le nombre N de coïncidences observées diminue quand la tension V_L appliquée au compteur B décroît, c'est-à-dire quand V_B augmente. Les figures 3 et 4 présentent l'allure des courbes caractérisant cette diminution pour différentes valeurs de la pression p dans le compteur B . Dans le cas de la fig. 3, un fil en molybdène de 0,08 mm de diamètre constituait l'électrode centrale du compteur B ; les courbes de la

fig. 4 ont trait à un fil analogue mais de 0,06 mm de diamètre. L'allure de toutes ces courbes indique clairement l'influence du volume dans lequel l'ionisation par choc se produit (ce qui est intimement lié au diamètre du fil), ainsi que l'influence de la pression, sur le rendement de l'enregistrement des coïncidences. Ce rendement s'améliore lorsque la pression dans le compteur B augmente. Il est possible d'obtenir un bon rendement même pour les valeurs de V_B de quelques dizaines de volts.

L'influence de la pression et de la grandeur du champ électrique au voisinage du fil, sur le rendement, semble trouver une explication dans la

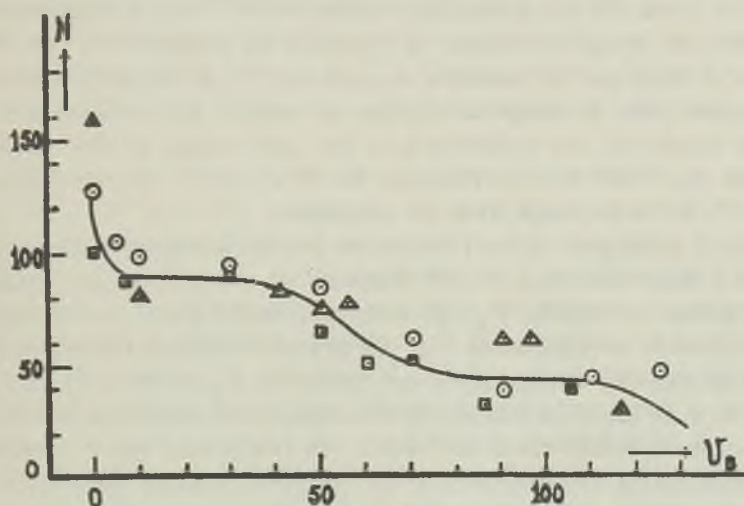


Fig. 5.

La variation du nombre N en fonction de V_B . Le diamètre du fil: 0,06 mm.
La pression: 12,5 cm Hg.

\triangle — $R_2 = 10^7 \Omega$, \circ — $R_2 = 10^6 \Omega$, \square — $R_2 = 3 \cdot 10^5 \Omega$

supposition qu'il existe une limite inférieure de l'ionisation par choc indispensable pour allumer la décharge au moment d'une impulsion de la tension. On pourrait supposer également qu'il suffit pour cela de produire une certaine quantité d'atomes à l'état métastable.

Quand l'intensité du champ électrique et la pression dans le compteur ont des valeurs appropriées il est possible de diminuer considérablement la tension entre les électrodes du compteur B sans que le rendement de l'enregistrement des coïncidences soit diminué. Le nombre N de coïncidentes reste constant dans un vaste domaine des valeurs V_B , et l'allure de la courbe correspondante présente un palier semblable à celui dans les effets de saturation. Une courbe de ce type est donnée dans la fig. 5. Cette courbe a été obtenue dans le cas d'un compteur de 2,5 cm de dia-

mètre avec un fil de 0,06 mm comme électrode centrale. La pression de l'air était de 12,5 cm Hg environ. Chaque point expérimental est le résultat d'une statistique d'au moins 100 coïncidences. Nous avons désigné dans cette figure d'une façon différente les valeurs du nombre N , obtenues pour diverses valeurs de la résistance R_2 (fig. 1 et 6), c'est-à-dire pour les impulsions de différentes grandeurs. La durée des impulsions était à peu près la même pour les trois résistances employées: on voit de la fig. 7 que la durée des impulsions dépend surtout de la valeur de la capacité C (voir fig. 1) et que pour C_1 égal à 20 cm (ce que était le cas dans nos expériences), la durée des impulsions est voisine de 10^{-4} sec. Remarquons que les courbes de la fig. 7, donnant la variation du potentiel V_1 du fil du compteur A ainsi que la variation du potentiel V_2 de la grille du tube I, sont déduites, pour le compteur et pour les valeurs des résistances et des capacités employés, des considérations que nous allons publier sous peu et qui ont pour base les observations de Werner¹⁾ et la théorie de Hippel²⁾ de la décharge dans les compteurs.

Il est à remarquer que la position des points correspondants aux trois valeurs des résistances R_2 (10^7 , 10^6 et $0,3 \cdot 10^6 \Omega$) ne diffèrent pas beaucoup pour les mêmes valeurs de V_B , de sorte qu'il suffit d'une courbe donnant la variation de N en fonction de V_B . Cette courbe indique clairement l'existence d'un domaine de saturation qui s'étend de $V_B = 10$ à $V_B = 40$ V environ, et dans lequel le nombre N de coïncidences observées reste constant (environ 90 coïncidences par heure). Ce fait prouve que le rendement de l'enregistrement des coïncidences est complet dans les conditions suivantes: une pression appropriée du gaz dans le compteur et une tension suffisante entre les électrodes. Toutefois, la différence V_B entre la tension V_C du commencement des décharges et la tension V_L effectivement appliquée ne doit pas dépasser une certaine valeur déterminée (40 Volts dans le cas que nous venons de décrire).

Étant donnée la faible fréquence moyenne des impulsions du compteur A dans notre arrangement expérimental, nous pouvons affirmer qu'elles ne se superposent pas et sont, par conséquent, égales au point de vue de leur amplitude. Dans ces conditions on ne pourrait expliquer la diminution du rendement, qui se produit à partir d'une certaine valeur de V_B , qu'en admettant des différentes valeurs de l'ionisation primitive causée par diverses particules ionisantes. En effet, la tension V_L appliquée entre les électrodes du compteur B ne suffit pas normalement à l'allumage des décharges; néanmoins chaque passage d'une particule ionisante produit une

¹⁾ S. Werner, ZS. f. Ph., 90, 384, 1934; 92, 705, 1934.

²⁾ A. v. Hippel, ZS. f. Ph., 97, 455, 1935.

ou plusieurs générations de cascades d'ions, dont le nombre est rigoureusement proportionnel à la valeur de l'ionisation primitive. D'autre part nous avons remarqué plus haut qu'une ionisation minimum est nécessaire pour le développement des décharges. Il peut arriver que cette condition n'est plus remplie au-dessous d'une certaine valeur de la tension entre les électrodes du compteur B pour des particules ionisantes ne produisant qu'une faible ionisation primitive. Ainsi, cette interprétation de la diminution du nombre N lors V_B croît (fig. 5) nous permet de mettre en évidence l'existence des différentes valeurs de l'ionisation primitive produite par les particules ionisantes dans le compteur. En effet, il suffit pour cela d'examiner les courbes qui donnent les variations du rendement en fonction de V_B jusqu'aux grandes valeurs de V_B . Il nous semble possible de chercher dans cette voie l'explication de l'allure de la courbe, présentée dans la fig. 5.

Il nous reste encore à expliquer la forte augmentation du nombre N qui a lieu pour les petites valeurs de V_B , c'est-à-dire quand la tension appliquée entre les électrodes du compteur B devient voisine de la valeur initiale V_C des décharges. Cette augmentation du nombre N doit être due, croyons-nous, aux décharges plus ou moins spontanées qui accompagnent celles qui sont effectivement produites par les particules ionisantes traversant les deux compteurs. On observe, en effet, assez souvent des groupes de décharges, composées de deux ou trois impulsions, quand la tension du compteur B s'approche trop à la valeur initiale des décharges V_C . Il suffit d'employer une tension diminuée de 5 V au dessous de V_C pour que les décharges supplémentaires disparaissent complètement. Remarquons qu'elles ont été observées également par Hummel¹⁾ à l'aide de son dispositif pour l'enregistrement des coïncidences. Dans ce dispositif deux compteurs sont directement mis en série, de façon, qu'une décharge relativement forte se produit seulement dans le cas d'une coïncidence. La différence essentielle entre la méthode de Hummel et la nôtre consiste dans le fait que la tension appliquée par Hummel sur son compteur I (qui correspond à notre compteur B) suffit, en principe, à l'allumage de faibles décharges, de façon que ce compteur donne des petites impulsions chaque fois qu'il est traversé par une particule ionisante. Dans nos conditions le compteur B travaille dans le domaine de l'amplification proportionnelle et aucune décharge ne peut se produire sauf dans le cas d'une coïncidence. On doit s'attendre à un pouvoir séparateur et à un rendement d'enregistrement des coïncidences meilleur dans nos conditions que dans celles de Hummel. Un avantage réel de notre dispositif consiste, nous semble-t-il,

¹⁾ I. H. Hummel, ZS. f. Ph., 70, 765, 1931; Phys. ZS., 35, 997, 1934.

surtout dans le fait que les valeurs des tensions et des résistances y sont beaucoup plus faciles à fixer grâce à l'amplification des impulsions du compteur A et à la largeur du domaine d'amplification proportionnelle du compteur B . Cet avantage nous permet, p. ex., d'éliminer les décharges supplémentaires par la simple diminution de la tension, tandis que Hummel est obligé à cet effet de remplir le compteur d'un gaz convenable.

La variation du nombre N de coïncidences en fonction de la tension négative de la grille du tube II.

Dans les expériences décrites ci-dessus nous avons examiné les variations du nombre N en fonction de différence V_B entre la tension V_L appliquée au compteur B et la tension initiale des décharges V_C . Dans ces conditions, non seulement la grandeur de l'ionisation primitive diminuait avec la tension V_L , mais aussi l'amplitude effective des impulsions de la tension (responsable de la production des décharges). Pour étudier séparément l'influence de ces deux facteurs nous avons exécuté quelques séries de mesures dans les conditions suivantes: nous avons suivi l'enregistrement des coïncidences en maintenant constante la valeur de V_B et en faisant varier la tension négative V_{II} , appliquée à la grille du tube II de l'amplificateur. L'amplitude des impulsions transmises sur le compteur B diminuait avec les valeurs croissantes de V_{II} .

On n'a pas obtenu la diminution du nombre N jusqu'à la valeur de V_{II} égale à -50 V, quand la valeur de V_B était maintenue égale à 10 V; toutefois déjà pour V_{II} égale à -60 V il n'y avait qu'un très petit nombre de coïncidences enregistrées. Ce résultat montre que l'ionisation primitive produite par chaque particule ionisante est dans ce cas suffisante pour allumer des décharges même lorsque l'amplitude des impulsions atteint des valeurs relativement faibles. D'autre part, il est évident que, déjà après la première amplification (par le tube I), toutes les impulsions peuvent être considérées comme étant d'égale amplitude. Ceci est important au point de vue du bon rendement d'enregistrement des coïncidences.

Nous donnons dans la fig. 6 la variation du nombre N de coïncidences en fonction de V_{II} , la valeur de V_B étant égale à 50 V. Une diminution du nombre de coïncidences se manifeste déjà pour cette valeur de V_B dans la courbe de la figure 5. Malgré cela il existe, même dans ce cas, un domaine où le nombre N reste constant quand le potentiel négatif croît. On en conclut que la diminution de la grandeur des impulsions de la tension n'est pas la cause principale de la diminution du rendement avec les valeurs croissantes de V_B (fig. 5). Ainsi, c'est surtout la diminu-

tion au dessous d'une valeur limite du nombre d'ions (ou d'atomes aux états métastables) qui sont formés par certaines particules ionisantes qui est responsable de la disparition d'une partie des décharges quand V_B croît (V_L diminue).

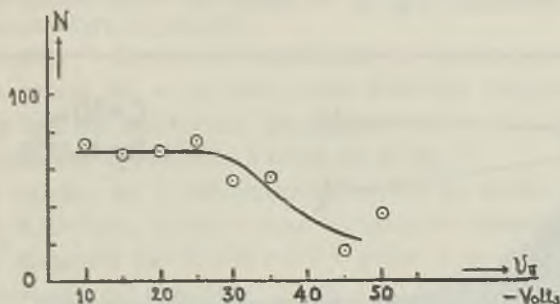


Fig. 6.

La variation du nombre N en fonction de V_L . V_B égale à 50 V.

La détermination du pouvoir séparateur du dispositif.

Une autre série des mesures a été consacrée à l'étude du pouvoir séparateur du dispositif. Nous savons qu'il est facile de déterminer le pouvoir séparateur τ du système d'après le nombre K de coïncidences accidentelles et des nombres N_1 et N_2 d'impulsions simples dans chaque compteur:

$$\tau = \frac{K}{2 N_1 N_2} \quad (1)$$

Soit σ la durée des impulsions amplifiées du compteur A . Supposons qu'une décharge peut être allumée dans le compteur B pendant un temps ω après chaque passage d'une particule ionisante. Le nombre de coïncidences accidentelles est alors:

$$K = (\omega + \sigma) \cdot N_1 \cdot N_2$$

et le pouvoir séparateur est:

$$\tau = \frac{K}{2 N_1 N_2} = \frac{\omega + \sigma}{2} \quad (2)$$

Nous voyons que la détermination expérimentale du pouvoir séparateur nous donne un moyen pour trouver la valeur de ω , à condition de connaître la valeur de σ . Nous pouvons évaluer celle-ci à l'aide des courbes représentées dans la fig. 7. Une fois ω connu, nous pouvons facile-

ment vérifier nos calculs en comparant les valeurs trouvées de σ pour différentes valeurs de la résistance R_2 et de la capacité C_1 (fig. 7).

Les mesures du nombre K de coïncidences accidentelles ont été effectuées avec les compteurs éloignés à une distance de 30 cm l'un de l'autre dans le plan horizontal (fig. 2, c). Dans ces conditions il n'y avait pra-

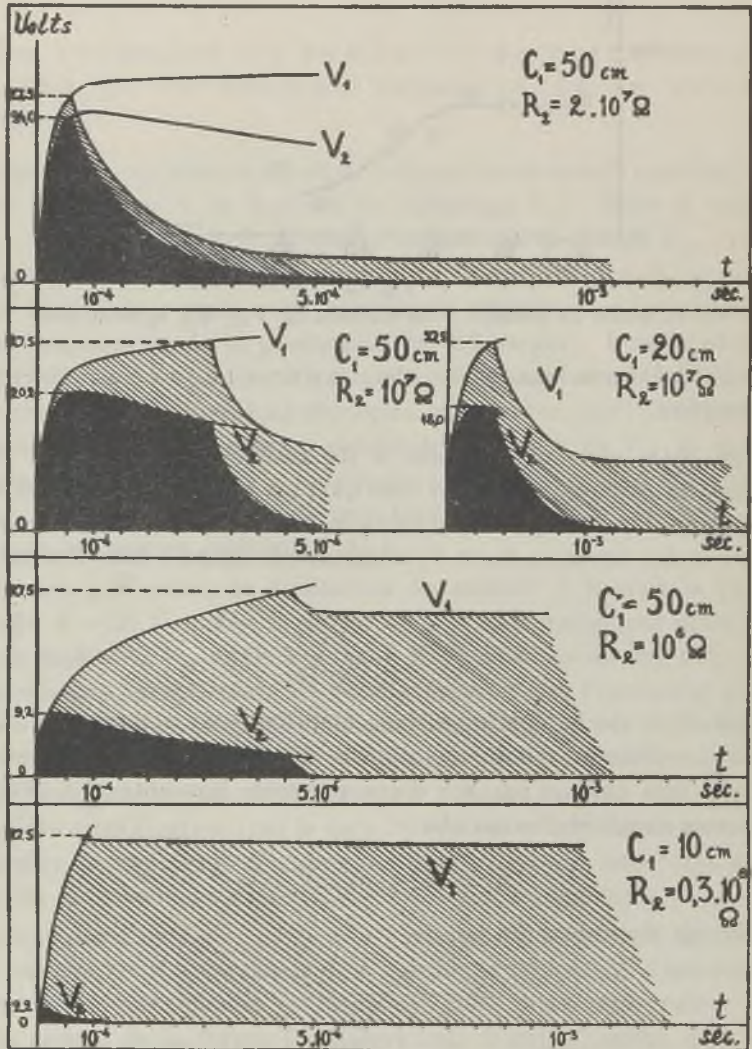


Fig. 7.

Les courbes représentant les variations des potentiels: V_1 (du fil du compteur A) et V_2 (de la grille du tube I), pour les différentes valeurs de la résistance R_2 et de la capacité C_1 .

tiquement pas de coïncidences enregistrées. Il fallait approcher une source de radium et produire de cette manière des quantités d'impulsions suffisantes dans les deux compteurs, pour obtenir un effet mesurable de coïncidences accidentelles. Nous donnons dans le tableau I les résultats de quelques séries d'enregistrement de ces coïncidences. D'après ces mesures nous pouvons conclure ce qui suit:

a) La valeur τ du pouvoir séparateur ne semble pas varier sensiblement avec la valeur de σ ; en effet, nous trouvons l'explication de ce résultat dans le fait que les valeurs déterminées de τ sont grandes par rapport aux valeurs de σ , évaluées d'après de la fig. 7.

b) Les valeurs de τ , déterminées d'après de séries de mesures, varient de 5 à 8.10^{-4} sec. Cette valeur du pouvoir séparateur est meilleure que celle du dispositif de Hummel¹⁾ grâce à la courte durée des impulsions provenant du compteur A. Si l'on voulait améliorer encore le pouvoir séparateur τ , il pourrait être avantageux d'employer un autre gaz pour remplir les compteurs.

c) La valeur moyenne de ω , évaluée d'après la formule (2), est égale à $1,5 \cdot 10^{-3}$ sec. Nous voulons insister sur le fait que cette valeur de ω correspond bien à la valeur moyenne du temps nécessaire pour qu'un ion positif puisse accomplir son trajet du centre du compteur à la cathode. Dans nos conditions expérimentales nous évaluons à 2.10^{-3} sec la valeur moyenne de ce temps. Ainsi nous arrivons à une contradiction difficile à expliquer: d'une part, une décharge peut s'allumer dans un temps très court (inférieur à 10^{-4} sec.), comme si le rôle des ions positifs n'était pas important pour les mécanisme de l'allumage; d'autre part, il semble probable que l'allumage d'une décharge exige l'existence dans le volume du compteur d'ions positifs produits après le passage d'une particule ionisante dans la première génération de cascades d'ions. Nous avons exprimé plus haut la supposition sur le rôle de l'effet photoélectrique dans l'allumage des décharges. Par conséquent, l'hypothèse de l'existence d'une grande quantité d'atomes aux états métastables serait une explication possible de l'apparente contradiction que nous venons de présenter. Remarquons qu'une autre explication pourrait être trouvée en admettant que de nouvelles paires d'ions sont produites par les chocs des ions positifs avec les molécules du gaz.

d) Le plein rendement dans l'enregistrement des coïncidences peut avoir lieu même pour de grands nombres de particules ionisantes qui traversent le compteur B. Par contre, les difficultés de l'amplification peuvent produire une diminution du rendement quand la fréquence moyen-

1) voir p. ex. M. Ackermann, ZS. f. Ph., 94, 303, 1935.

ne des impulsions du compteur *A* devient trop élevée. Il en résulte que la méthode présentée peut être toujours appliquée dans ces cas, où un des compteurs travaille avec un nombre restreint d'impulsions (p. ex. 100—150 par minute), tandis que l'autre est exposé à une forte action des particules ionisantes. L'emploi de cette méthode s'impose, p. ex., pour les recherches des effets secondaires exercés par les rayons cosmiques dans la matière.

Tableau I.

V_B Volts	C_1 cm	R_2 Ω	σ sec.	Le nombre d'impulsions simples (par minute)		Le nombre de coïncidences accidentelles K (par heure)	τ sec.	ω sec.
				Compt. <i>A</i>	Compt. <i>B</i>			
0	20	10^6	$3 \cdot 10^{-4}$	120	120	21	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
0	20	10^6	$3 \cdot 10^{-4}$	75	360	66	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
0	20	10^6	$3 \cdot 10^{-4}$	75	300	31	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
30	20	10^6	$2,5 \cdot 10^{-4}$	75	300	23	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
50	20	10^6	$2,5 \cdot 10^{-4}$	75	300	21	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
0	20	10^7	$2,5 \cdot 10^{-4}$	70	300	32	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
5	20	10^7	$2 \cdot 10^{-4}$	70	300	20	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
0	10	$0,3 \cdot 10^6$	10^{-4}	140	170	64	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
0	10	$0,3 \cdot 10^6$	10^{-4}	110	600	100	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
0	10	$0,3 \cdot 10^6$	10^{-4}	130	600	126	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Pour terminer, nous présentons quelques résultats d'une série de mesures relatives au rendement lorsque les impulsions du compteur *B* sont très fréquentes. Les compteurs étaient disposés de façon que des coïncidences réelles puissent être observées (fig. 2, *a*). Il y avait dans ces conditions environ 90 coïncidences par heure. En approchant une source du radium, nous avons augmenté la fréquence moyenne des impulsions simples dans les compteurs *A* et *B* jusqu'à 130 et 600 par minute respectivement. Le pouvoir séparateur, déterminé d'après les mesures indépendantes, était de $0,8 \cdot 10^{-4}$ sec. On doit s'attendre alors à un nombre de coïncidences accidentelles: $K = 2 N_1 N_2 = 126$ (par heure). Le nombre total de coïncidences observées était: 220 ($\approx 90 + 126$) par heure. Nous trouvons dans ces observations la preuve d'un rendement complet même dans le cas d'une forte intensité de rayons γ qui agissent sur le compteur *B* (600 impulsions par minute).

Nous espérons que le développement de notre méthode pourra fournir des moyens d'investigation nouveaux dans diverses recherches basées sur la méthode des coïncidences. Ce qui nous semble surtout intéressant c'est l'étude de la répartition des valeurs de l'ionisation primitive. Indiquons encore qu'il n'est pas nécessaire d'employer un compteur du type Geiger et Müller comme le détecteur des coïncidences (compteur *B*), ce qui peut présenter un grand avantage dans différentes conditions expérimentales. D'autre part, nous sommes d'accord avec Hummel que les conditions d'apparition des coïncidences peuvent fournir des données importantes relatives au mécanisme de l'allumage des décharges.

Je tiens à exprimer mes remerciements au Directeur de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université Joseph Piłsudski à Varsovie, M. le Prof. S. Pięńkowski, pour sa direction compétente et bienveillante au cours de ces recherches.

*Institut de Physique Expérimentale de l'Université Joseph Piłsudski
à Varsovie.*

Manuscrit reçu le 10 février 1936.

Tadeusz Dryński.

Über die sekundäre Struktur der *K*-Absorptionskante des *Cu* in einigen chemischen Verbindungen.

O wtórnej budowie krawędzi K absorpcji Cu w niektórych związkach chemicznych.

Streszczenie.

Przeprowadzone w ostatnich latach badania absorpcji promieni X w cienkich warstwach ciał o budowie krystalicznej wykazały, że przebieg współczynnika absorpcji po krótkofalowej stronie granicy pochłaniania nie jest jednostajny, lecz podlega okresowym wahaniom. Ten charakter krawędzi pochłaniania nazwano początkowo subtelną, później zaś wtórną budową krawędzi absorpcji. Mikrofotogram fotografii takiego widma absorpcyjnego można przedstawić w przybliżeniu tak, jak to pokazuje fig. 1.

Dotychczasowe doświadczenia poczynione głównie nad budową krawędzi *K* i nieliczne dotyczące krawędzi *L_{III}* pozwalają stwierdzić następujące fakty doświadczalne: 1. Gazy jednoatomowe zupełnie nie wykazują wtórnej budowy. 2. Ciała stałe, występujące w postaci krystalicznej, oraz gazy wieloatomowe wykazują naogół dość wyraźną budowę wtórną, występującą w odległości aż do kilkuset eV. Bardzo dobre teoretyczne ujęcie zjawiska budowy wtórnej podał R. de L. Kronig, który teorię swą rozwinął na zasadach mechaniki falowej. Główny rys tej teorii jest ten, iż uważa ona typ budowy krystalicznej za jedyny czynnik decydujący o wtórnej budowie krawędzi pochłaniania. Odpowiednie badania, wykonane nad pierwiastkami metalicznymi, wykazały uderzającą zgodność teorii Kroniga z doświadczeniem.

Ostatnio jednak przeprowadzono kilka doświadczeń nad absorpcją w krystalicznych siatkach jonowych, których wyniki wydają się być sprzeczne z teorią Kroniga. Tematem pracy niniejszej było zbadanie budowy wtórnej krawędzi *K* miedzi i żelaza występujących w siatkach jonowych następujących związków: CuS , Cu_2S i $CuFeS_2$. W przypadku CuS i Cu_2S , oraz miedzi metalicznej otrzymana budowa wtórna nie wydaje się być sprzeczną z teorią Kroniga, natomiast wyniki odnoszące się do $CuFeS_2$ są w rażącej sprzeczności z tą teorią. Okazało się bowiem, iż krawędź *K* miedzi i żelaza, umieszczonych w tej samej siatce $CuFeS_2$, posiada dla obu tych pierwiastków zupełnie różną budowę wtórną. Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań upoważniają do twierdzenia, iż sam typ siatki krystalicznej nie jest jedynym czynnikiem decydującym o budowie wtórnej krawędzi pochłaniania.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu J. Piłsudskiego w Warszawie.

Rękopis otrzymany dn. 10 lutego 1936.

Einleitung.

Die in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen der Absorption der X-Strahlen in kristallinen Substanzen haben gezeigt, dass der Verlauf des Absorptionskoeffizienten von der Absorptionskante nach kürzeren Wellenlängen hin kein stetiger ist, sondern dass er Schwankungen unterliegt, die sich bis auf einige hundert eV von der Absorptionskante ausdehnen. Als Resultat davon zeigt die Photometerkurve einer mit einem Spektrographen von genügend grosser Dispersion ausgeführten Absorptionenaufnahme, etwa folgendes Bild: (fig. 1). Die Schwärzungsmaxima entsprechen hier den Minima des Absorptionskoeffizienten und umgekehrt. Diese Erscheinung wird die Feinstruktur, oder richtiger die sekundäre Struktur der Absorptionskante genannt.

Es wurden auch Versuche einer theoretischen Deutung dieser Erscheinung gemacht. Eine Erklärung, die mit den experimentellen Befunden am besten im Einklang ist, hat R. de L. Kronig¹⁾ gegeben, dessen Theorie sich auf die Prinzipien der Wellenmechanik stützt. Laut dieser Theorie bewegt sich das zum Beispiel aus dem *K*-Niveau durch ein Rönt-

¹⁾ ZS. f. Phys. 70, 317, 1931; ZS. f. Phys. 75, 191, 1932.

genquantum herausgeschleuderte Elektron im periodisch wechselnden Kraftfelde des Kristallgitters. Es folgt daraus, dass sich das in einer gewissen Richtung herausgeschleuderte Elektron nicht mit jeder gegebenen Geschwindigkeit bewegen kann, sondern dass sein Energiespektrum aus erlaubten und verbotenen Zonen besteht. Wenn wir also die Absorptionskurve für Elektronen, die sich in gegebener Richtung bewegen, zeichnen,

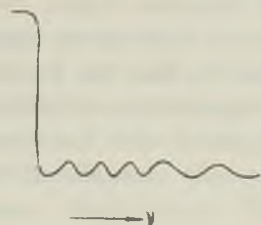


Fig. 1.

so werden wir feststellen, dass der Absorptionskoeffizient bei wachsender Frequenz ν abwechselnd den Wert Null, oder einen endlichen Wert annimmt. Aber für jede Bewegungsrichtung des Elektrons gibt es andere erlaubte und verbotene Energiebereiche. Es sind deshalb verschiedene Absorptionskurven für verschiedene Richtungen der Photoelektronen vorhanden. Um den wahren Verlauf der Absorption in einer gegebenen Substanz zu erhalten, muss man die einzelnen Absorptionskurven, die für verschiedene Bewegungsrichtungen der Elektronen erhalten werden, aufeinanderlegen. Die Integration auf alle Richtungen zeigt, dass sich die einzelnen Bereiche von erlaubten und verbotenen Geschwindigkeiten nicht gegenseitig aufheben, sondern dass im Absorptionskoeffizienten noch Schwankungen übrigbleiben, das heisst, dass sein Verlauf bei wachsendem ν -Wert derart ist, wie es in Fig. 1 gezeigt ist.

Die Absorptionslinien der sekundären Struktur entsprechen den Energiewerten des Elektrons, die er nach dem Auslösen aus dem K -Niveau z. B. annehmen kann. Die **Kronig**sche Theorie ergibt für diese Energiewerte die Formel

$$W_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}, \tag{1}$$

wo: n — eine willkürliche ganze Zahl ist, m — die Masse des Elektrons und a — die Gitterkonstante bedeutet. Es ist hervorzuheben, dass diese Formel bei der vereinfachenden Annahme eines kubischen Kristallgitters abgeleitet worden ist. Wie aus der Formel, sowie auch den gesamten **Kronig**schen Erwägungen hervorgeht, soll die sekundäre Struktur der

Absorptionskante nur von dem Aufbau des absorbierenden Kristallgitters abhängig sein.

Zahlreiche Experimente, die über die Struktur der *K*-Kante an metallischen Elementen mit den Ordnungszahlen 20 bis 32¹⁾ angestellt wurden, stellen eine grosse Analogie in der Struktur der Absorptionskanten solcher Elemente, die dasselbe Kristallgitter besitzen, fest. Die Analogie bezieht sich nicht nur auf dieselben Lagen der Absorptionsminima und -maxima, sondern auch auf ihre individuelle Struktur. Es zeigt sich, übereinstimmend mit der Formel (1), dass das Produkt aus den in Energieeinheiten (z. B. in eVolt) ausgedrückten Abständen jedes Maximums und Minimums der Schwärzungskurve und dem Quadrat der Gitterkonstante für verschiedene Elemente, die dasselbe Kristallgitter besitzen, konstant ist.

Im Falle einer Legierung zweier Metalle, die Mischkristalle bilden, muss die sekundäre Struktur beider Elemente dieselbe sein, weil in diesem Falle die Atome einer Substanz sich in das Kristallgitter der anderen einbauen. Für alle bis jetzt untersuchten Legierungen wurde eine solche Übereinstimmung gefunden²⁾. Ebenfalls beachtenswert ist die von Kronig vorausgesehene und durch Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur bestätigte Tatsache, dass mit steigender Temperatur die sekundäre Struktur diffus wird und die einzelnen Absorptionsmaxima und minima sich der Absorptionskante nähern³⁾. Das wird verständlich wenn man annimmt, dass mit der Zunahme der thermischen Energie der Atome die Grenzen zwischen den erlaubten und verbotenen Geschwindigkeiten weniger ausgeprägt werden, und dass sich die Gitterkonstante *a* vergrössert.

Auf Grund der Kronigschen Theorie kann man ebenfalls das Fehlen der sekundären Struktur in einatomigen⁴⁾ Gasen erklären, denn hier kann das aus dem Atominneren herausgerissene Elektron als frei betrachtet werden. Mehratomige Gase bilden eine Übergangskonfiguration zwischen einem kristallinen Medium und einem einatomigen Gas, wir müssen deshalb in solchen Fällen eine weniger ausgeprägte sekundäre Struktur als bei den kristallinen Substanzen erwarten. In Groningen wurde eine diesbezügliche Untersuchung⁵⁾ mit $GeCl_4$ und $AsCl_3$ im Dampf-

¹⁾ Z. B. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. 77, 250, 1932.

²⁾ J. Veldkamp, ZS. f. Phys. 82, 776, 1933. Coster & Smoluchowski, Physica, 2, 1, 1935.

³⁾ ZS. f. Phys. 74, 191, 1932.

⁴⁾ Hanawalt, Phys. Rev. 37, 715, 1931.

⁵⁾ Coster und Klammer, Physica I.—B, 889, 1934.

zustand gemacht, die die Richtigkeit der Kronig'schen Theorie für Gase bestätigte.

In dem verhältnismässig grossen experimentellen Material sind nicht alle Fälle in so gutem Einklang mit der Kronig'schen Theorie, wie es bisher geschildert worden ist. Vor ungefähr einem Jahre fingen an Arbeiten zu erscheinen, deren experimentelle Ergebnisse im Widerspruch mit der Theorie zu sein scheinen. So z. B. zeigten Coster und Klammer¹⁾ dass die *K*-Absorptionskante von *K* und *Cl* im *KCl* und im *KClO₃* einen ganz verschiedenen Charakter aufweist. Ebenfalls zeigte Brevington²⁾ dass die Formel (1) für die von ihm untersuchten, in demselben kubischen Gitter kristallisierenden Verbindungen wie: *KBr*, *RbCl* . . . u. s. w. mit den experimentellen Ergebnissen nicht übereinstimmt, dass also $W_n a^2 \neq \text{const.}$ Man könnte noch einige andere Arbeiten anführen, in welchen die Autoren keine mit der Kronig'schen Theorie übereinstimmenden Resultate erhalten haben; es ist dabei hervorzuheben, dass das Fehlen der Übereinstimmung bei Untersuchungen von Substanzen mit Ionengitter beobachtet wurde.

Dem Verfasser schien die Untersuchung der sekundären Struktur der *K*-Kante des *Cu* in solchen Verbindungen, die ein Ionengitter aufweisen, bemerkenswert zu sein. Metallisches Kupfer mit einem kubischen flächenzentrierten Gitter besitzt eine ausgeprägte sekundäre Struktur, die mit der Kronig'schen Theorie in Übereinstimmung ist. Es war interessant zu prüfen, wie sich dieses Element in folgenden Verbindungen mit Ionengitter verhalten würde: im *CuS*, das im hexagonalen System kristallisiert, und im *Cu₂S*, das ein rhombisches Gitter besitzt. Es wurde ebenfalls die *K*-Kante des *Cu* und *Fe* in *CuFeS₂* (Chalkopyrit) mit tetragonalem Gitter untersucht.

Experimentelles.

Die Apparatur bestand aus einer Coolidge-Röhre und einem gewöhnlichen Spektrographen, in welchem zur spektralen Zerlegung der Röntgenstrahlung ein Kalkspatkristall diente. Die Spaltbreite des Kollimators betrug 0,1 mm, der Radius des Spektrographen 204 mm. Für die *K*-Absorptionskante des *Cu* betrug also die Dispersion 14,6 X.E./mm; für die *K*-Absorptionskante des *Fe* — 14,2 X.E./mm. Die *Mo*-Antikathode und die Oxydkathode, die hier gebraucht wurden, geben keine charakteristi-

1) Coster und Klammer, *Physica* 1A, 145, 1934.

2) Brevington, *Phys. Rev.* 45, 756, 1934.

schen Spektrallinien in den Gebieten, wo die sekundäre Struktur des *Cu* und des *Fe* liegt. Die Röhre wurde mit einer Gleichspannung von 40 kV betrieben, der Strom betrug 15 bis 18 mA. Die Expositionszeiten schwankten von 20 bis 60 Stunden. Da die Hochspannungsanlage keine automatische Regelung besass, die sie ohne Überwachung gehen zu lassen erlaubte, so waren diese langen Expositionszeiten sehr beschwerlich. Die Absorptionsfolie wurde zwischen der Röhre und dem Spalt angebracht.

Zur Prüfung der Apparatur, und zum Vergleich der Resultate mit den von anderen Autoren erhaltenen Ergebnissen, wurde zuerst die sekundäre Struktur des metallischen *Cu* untersucht. Die *Cu*-Folie von 10 μ Dicke wurde durch Auswalzen von *Cu*-Blech erhalten. Die Absorptionsschichten der übrigen *Cu*-Verbindungen wurden in folgender Weise erhalten. Feines Mineralpulver wurde auf Zigarettenpapier mittels Zaponlack aufgeklebt; dabei wurde darauf geachtet, dass die Schichtdicke überall möglichst gleichmässig war. Ausser Übung und einer gewissen Geschicklichkeit gab es keine andere Möglichkeit, der Schichtdicke die nötige Gleichmässigkeit zu geben. Die Menge der aufgeklebten Substanz betrug von 10 bis 20 mg/cm².

Ergebnisse.

Die erhaltenen Photographien der Absorptionskanten wurden photometriert, dann wurden die Abstände der Minima und Maxima von der Absorptionskante der Schwärzungskurve ausgemessen, in X-Einheiten umgerechnet und zuletzt die Energiewerte in eV berechnet. Als Lage der Absorptionskante wurde die Mitte des geradlinigen Teiles der Photometerkurve, die die Absorptionskante darstellte, angenommen. Im Falle der *Cu*-Verbindungen wurde die photographische Platte in verschiedenen Höhen photometriert, dann wurden die erhaltenen Resultate graphisch addiert. In den auf diese Weise erhaltenen Kurven sind die Fehler, die durch die Ungleichmässigkeit der absorbierenden Schichten und durch die Kornstruktur der Platte verursacht wurden, teilweise eliminiert. Die erhaltenen Schwärzungskurven stellen die Figuren 2, 3, 4, 5, 6 dar. In allen Kurven wächst die Wellenlänge in der Richtung nach links, und der Absorptionskoeffizient wächst mit der Abnahme der Schwärzung; die Maxima der Schwärzung stellen die Minima des Absorptionskoeffizienten dar, das Gegenteil liegt im Falle der Schwärzungsminima vor. Die ersteren sind mit griechischen, die letzteren — mit lateinischen Buchstaben bezeichnet.

Wie aus den Kurven, namentlich aus der sekundären Struktur der *Cu*-Absorption angehörigen Kurve ersichtlich ist, liegen die Fluktu-

ationen des Absorptionskoeffizienten auf einem kontinuierlichen Untergrund, dessen Intensität nicht konstant ist, sondern mit der Entfernung von der Absorptionskante entweder steigt oder fällt. Diese Tatsache übt einen gewissen Einfluss auf die Lage der Schwärzungsmaxima und -minima aus. Bei dem Vergleich der einzelnen Kurven miteinander muss man nicht nur auf die Lage der Minima und Maxima, sondern auf ihre individuelle sehr charakteristische Form achten. Die Tabellen I, II, III, IV, V enthalten die

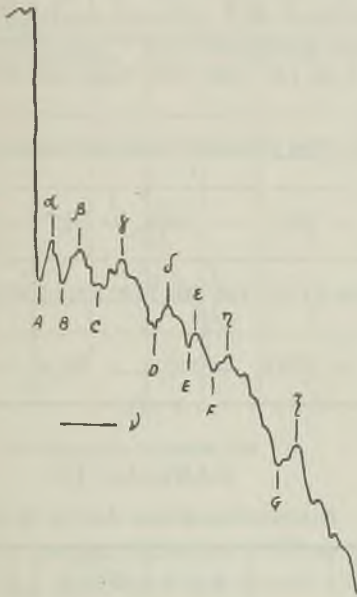


Fig. 2.

K-Absorptionskante des Cu im metallischen Zustande.

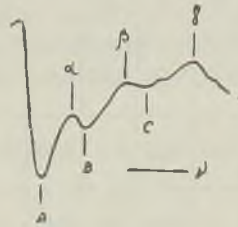


Fig. 3.

K-Absorptionskante des Cu in CuS.

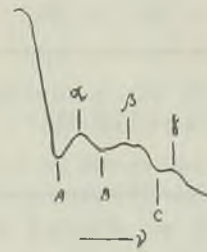


Fig. 4.

K-Absorptionskante des Cu in Cu₂S.

Daten, die die Lagen der Elemente (Maxima und Minima) der sekundären Struktur betreffen. In der Tabelle I sind zum Vergleich ausser den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten über die sekundäre Struktur des Cu, auch die analogen Daten von Lindh angegeben.

Der mittlere Messfehler der von mir angewandten Methode bei der Bestimmung der Lagen der Minima und Maxima wird auf 2 eV geschätzt.

Ein Vergleich meiner Daten mit denen von Lindh zeigt eine gute Übereinstimmung in den Lagen der einzelnen Maxima und Minima der Absorptionskurven; die beobachteten Abweichungen liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen. Diese Abweichungen kann man durch die Tatsache erklären, dass die sekundäre Struktur der von mir beobachteten Cu-

Absorption auf den un stetig verlaufenden Untergrund überlagert ist. Ein qualitativer Vergleich des Verlaufs der erhaltenen Kurven für Cu , CuS und Cu_2S (Fig. 2, 3, 4) zeigt, dass er in allen drei Fällen verschieden ist.

Tabelle I.

K-Absorptionskante des Cu im metallischen Zustande.

	A	α	B	β	C	γ	D	δ	E	ϵ	F	η	G	ζ
$\Delta \lambda$ in mm	0,17	0,29	0,46	0,65	0,95	1,12	1,55	1,8	2,05	2,15	2,40	2,60	3,3	3,5
$\Delta \lambda$ in XE	2,47	4,22	6,7	9,46	13,83	16,31	22,57	26,21	29,85	31,30	34,94	37,86	48,01	50,96
nach Lindh	—	4,8	—	9,4	—	18,0	—	27,3	—	32,8	—	38,7	—	—
$\Delta \lambda$ in V	15,6	26,6	43,2	61,4	90,2	106,6	148,6	173,1	198	207,2	232,0	252,2	322,5	343,4
nach Lindh	—	30,1	—	61,1	—	117,0	—	177,5	—	213,2	—	251,6	—	—

Tabelle II.

K-Absorptionskante des Cu in CuS .

	A	α	B	β	ζ	γ
$\Delta \lambda$ in mm	0,13	0,41	0,73	1,01	1,41	1,55
$\Delta \lambda$ in XE	2,18	5,96	10,62	14,70	20,53	22,55
$\Delta \lambda$ in V	13,6	38,4	68,6	96,0	134,8	148,6

Tabelle III.

K-Absorptionskante des Cu in Cu_2S .

	A	α	B	β	C	γ
$\Delta \lambda$ in mm	0,15	0,41	0,73	1,01	1,41	1,55
$\Delta \lambda$ in XE	2,18	5,96	10,62	14,70	20,53	22,55
$\Delta \lambda$ in V	13,6	38,4	68,6	96,0	134,8	148,6

Auch der Vergleich der in den Tabellen I, II, III erhaltenen Daten bestätigt den beobachteten Unterschied. Man sieht, dass die entsprechenden Schwärzungsmaxima und -minima für Cu im metallischen Zustande mehr zusammengehäuft sind, während sie für CuS und Cu_2S mehr auseinandergeschoben sind, so dass der Unterschied für ein gegebenes Maximum oder Minimum bei CuS und Cu_2S bis mehrere Zehner eV beträgt. Man kann also behaupten, dass in allen drei Fällen die sekundäre Struktur ganz ver-

schieden ist. Da die drei Körper sich durch den kristallinen Bau unterscheiden, so stehen diese experimentellen Ergebnisse nicht im Widerspruch mit der K r o n i g s c h e n Theorie, nach welcher dasselbe Element, das in verschiedenen Kristallgittern eingebaut ist, auch verschiedene Struktur aufweisen soll.

Ein analoge Analyse führen wir für die der *K*-Kante des *Cu* und *Fe* in *CuFeS₂* angehörigen Kurven durch (Fig. 5, 6). Laut der K r o n i g s c h e n Theorie sollte man für verschiedene Elemente, die in demselben Kristallgitter auftreten, eine analoge sekundäre Struktur der Absorptionskante erwarten. Der Vergleich zweier oben erwähnten Kurven bestätigt

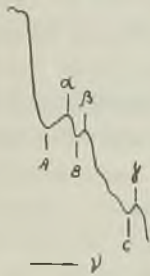


Fig. 5.

K-Absorptionskante des *Cu*
in *CuFeS₂*.

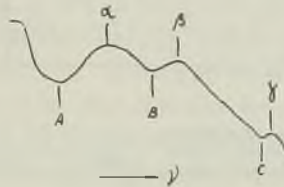


Fig. 6.

K-Absorptionskante des *Fe*
in *CuFeS₂*.

aber in keinem Falle die Schlüsse der K r o n i g s c h e n Theorie; im Gegenteil, man sieht hier bedeutende Unterschiede, die nicht nur die Lagen der einzelnen Maxima und Minima, sondern auch ihre individuelle Form betreffen.

Man sieht deutlich, dass der Verlauf des Absorptionskoeffizienten für *Cu* steiler ist, als für *Fe*, und dass ein viel grösserer Kontrast zwischen der langwelligeren und kurzwelligen Seite der Absorptionskante in der dem *Cu* entsprechenden, als in der dem *Fe* entsprechenden Kurve auftritt. Die zahlenmässigen Daten aus den Tabellen IV und V, die die Lagen der Absorptionsmaxima und -minima für beide Kurven enthalten, bestätigen diesen beobachteten Widerspruch. Die sekundäre Struktur der *K*-Kante des *Cu* erstreckt sich bis 114,7 eV, während sie für *Fe* noch in der Entfernung von 165 eV sichtbar ist. In Bezug auf die Lagen der einzelnen Schwärzungsmaxima und -minima in beiden Kurven kann man die Behauptung ihrer gänzlichen Verschiedenheit aussprechen. So z. B. bemerken wir in der sekundären Struktur der *Cu* *K*-Kante zwei nahe beieinander liegenden Schwärzungsmaxima α und β in den Abständen 37,4 und 56,4 eV

während die analogen Bestandteile der sekundären Struktur der *Fe* *K*-Kante die Abstände 52,7 und 100,2 eV haben. Wie man sieht, sind die Unterschiede von der Grössenordnung mehrerer Zehner eV, und können

Tabelle IV.

K-Absorptionskante des *Cu* in *CuFeS₂*.

	A	α	B	β	C	γ
$\Delta\lambda$ in mm	0,2	0,4	0,5	0,6	1,1	1,2
$\Delta\lambda$ in XE	2,91	5,82	7,28	8,74	16,02	17,47
$\Delta\lambda$ in V	19	37,4	47,2	56,4	104,5	114,7

Tabelle V.

K-Absorptionskante des *Fe* in *CuFeS₂*.

	A	α	B	β	C	γ
$\Delta\lambda$ in mm	0,2	0,9	1,4	1,7	2,66	2,8
$\Delta\lambda$ in XE	2,84	12,8	19,91	24,18	37,83	39,82
$\Delta\lambda$ in V	11,5	52,7	82,0	100,2	157,5	165

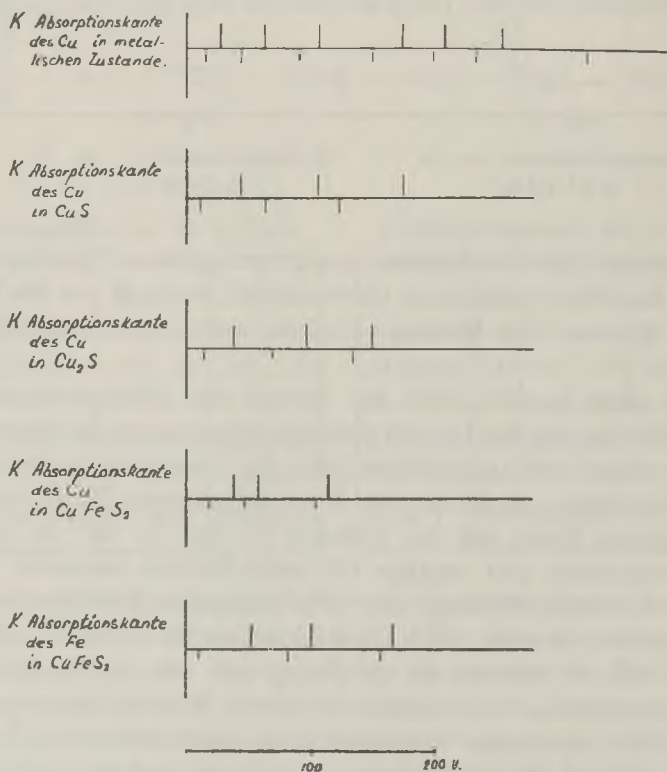


Fig. 7.

in keinem Falle als Messfehler betrachtet werden. Eine graphische Darstellung aller erhaltenen Resultate enthält die Figur 7, wo die Linien oberhalb der Horizontalen die Maxima, unterhalb derselben aber die Minima der Schwärzungskurven bedeuten.

Zweifellos besteht also in der sekundären Struktur des *Cu* und *Fe* in *Cu Fe S₂* nicht einmal angenäherte Übereinstimmung.

Auf Grund obiger Resultate scheint die Behauptung berechtigt, dass trotzdem die sekundäre Struktur der Absorptionskanten in grossen Masse von der Kristallstruktur der absorbierenden Substanz abhängig ist, so doch das Kristallsystem nicht der e i n z i g e für den Verlauf der Erscheinung massgebende Faktor zu sein scheint.

Die sich auf *Cu Fe S₂* beziehenden Resultate, als auch analoge von anderen Autoren ¹⁾ erhaltene Resultate über die *K*-Kante zweier verschiedener in demselben Kristallgitter auftretenden Metalle, berechtigen zur Behauptung, dass die sekundäre Struktur der Absorptionskante nicht nur vom Kristallgittertypus, sondern auch von der unmittelbaren Umgebung des absorbierenden Atoms abhängt. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Lage des *Cu*- und *Fe*-Atoms im Elementarparallelepiped des Kristalls ganz verschieden ist, wobei die Unterschiede sich auf die Zahl der Nachbaratome, sowie auch auf ihren Abstand von den genannten Atomen beziehen. Es erscheint ganz natürlich, dass diese Unterschiede einen Einfluss auf die sekundäre Struktur der Absorptionskante des *Cu* und *Fe* haben müssen. Es wäre wünschenswert, dass diese schon von R. S m o l u c h o w s k i ²⁾ geäusserte Ansicht ihren mathematischen Ausdruck in einer weiteren Entwicklung der K r o n i g s c h e n Theorie finden möchte, da doch diese in ihren Grundgedanken zweifellos richtig ist, und in vielen experimentellen Arbeiten über die Absorption der X-Strahlen in Metallen eine ausgezeichnete Bestätigung gefunden hat.

¹⁾ Lindsay and Bartou. Phys. Rev. 46, 362, 1934.

²⁾ R. S m o l u c h o w s k i. Fine structure of X-Ray absorption edges of alloys. Dissertation, Groningen, 1935.

Die vorliegende Arbeit wurden unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. **Stefan Pieńkowski** ausgeführt; ich spreche Ihm für sein ständiges Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichen Dank aus. Es sei mir gestattet, auch Herrn Dr. **Andreas Solta**n, der die von mir gebrauchte Apparatur konstruiert hat und der mir wertvolle Winke während der Arbeit erteilte, meinen Dank auszusprechen.

*Institut für Experimentalphysik der Josef Pilsudski Universität
in Warschau.*

Eingegangen am 10 Februar 1936.

A. Wrzesińska.

Über die Absorptions- und Lumineszenzspektren einiger organischer Farbstoffe.

O widmach absorbcji i fotoluminescencji kilku barwników organicznych.

Streszczenie.

Praca niniejsza obejmuje badanie widm absorbcji i fotoluminescencji roztworów wodno-glicerynowych 10 barwników organicznych. Z pośród tych barwników trypaflawina, benzoflawina, reonina A i euchryzyna należą do grupy akrydynowej; fluoresceina, uranina, eozyna i rodamina do grupy ksantenowej. Oprócz barwników należących do tych dwóch grup, badano jeszcze czerwień izochinolinową i żółte rodulinową.

1) Widma pochłaniania badano w przedziale długości fal od 2000 Å do 6000 Å i wyznaczono położenia maximów, występujących w tym obszarze pasm. Wyniki zebrane są w tablicy I. W widmach pochłaniania różnych barwników, należących do tej samej grupy, dają się zauważyć pewne analogje.

a) Widma obserwowanych barwników grupy *akrydynowej* składają się naogół z dwóch pasm. Jedno z nich leży w dziedzinie widzialnej, w obszarze niebiesko-fioletowym, drugie w dość dalekim nadfiolecie, przytem w przybliżeniu przy tych samych długościach fali dla wszystkich barwników. Tylko w widmie euchryzyny, należącej również do tej grupy, występuje aż 5 pasm, ale wśród nich istnieją również dwa, odpowiadające obserwowanym u innych barwników tej grupy.

b) W widmach pochłaniania barwników grupy *ksantenowej* występują w dziedzinie widzialnej po dwa blisko siebie położone pasma, przytem dla fluoresceiny i jej pochodnych, t. zn. uraniny i eozyny, natężenie pasma leżącego od strony fal krótkich jest dużo słabsze niż długofalowego

sąsiada. Widmo rodaminy posiada również dwa analogiczne pasma, leżą one jednak przy falach dłuższych niż poprzednio omawiane, oraz natężenia ich są w przybliżeniu równe. Jeśli wziąć pod uwagę różnice częstości odpowiadające maximom tych pasm, to okazuje się, że maleją one ze wzrastającym ciężarem cząsteczki barwnika. Analogicznie, różnice częstości między pasmami 3 i 2 omawianej grupy są tego samego rzędu wielkości, lecz również zdają się maleć ze wzrastającym ciężarem cząsteczkowym.

2) Badanie widm fotoluminescencji rozciągało się jedynie na dziedzinę widzialną. Wyznaczono w tym obszarze położenie maximów pasm fluorescencji dla roztworu o temperaturze normalnej i o temperaturze ciepłego powietrza, oraz położenie maximów pasm widma fosforescencji, występującej w temperaturach niskich, gdy roztwór jest zestalony. Dane dotyczące tych widm zebrane są w tablicy II i na rysunkach 2 — 10.

Okazało się, że przy stosowanych stężeniach, około 10^{-3} gr/cm², w temperaturze -180° C, natężenie fosforescencji dla grupy *akrydynowej* jest tego samego rzędu wielkości, co natężenie fluorescencji, wobec tego w tej temperaturze, przy fotografowaniu widma fotoluminescencji podczas naświetlania, zaznaczają się pasma należące do emisji krótko- i długożyciowej. Natomiast dla widm grupy *ksantenowej* w tych samych warunkach zaznaczają się jedynie pasma fluorescencji.

Pozatem dla widm fotoluminescencji wszystkich badanych w niniejszej pracy roztworów barwników, można zauważyć dwa następujące fakty:

a) Widmo fluorescencji dla roztworu o temperaturze -180° C jest przesunięte w stronę fal krótkich w stosunku do widma fluorescencji dla roztworu o temperaturze 18° C. Tłumaczy się to mniejszym zakłócaniem wyższych poziomów oscylacyjnych w temperaturach niskich niż w temperaturach normalnych.

b) Pasma fosforescencji leżą naogół (wyjątek stanowi reonina A) przy falach dłuższych, niż pasma fluorescencji; a więc odpowiadające im stany metatrwałe znajdują się poniżej poziomów osiągniętych przy wzbudzeniu fluorescencji.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu J. Piłsudskiego w Warszawie.

Es wurden die Absorptions- und Lumineszenzspektren wässriger Glycerinlösungen von 10 organischen Farbstoffen untersucht. Vier von diesen Farbstoffen und zwar; Trypaflavin, Benzoflavin, Rheonin A und Euchrysin 3 R. gehören zur Akridingruppe. Vier andere, nämlich Fluoreszein, Eosin, Rhodamin und Uranin gehören zur Xanthengruppe. Ausser den zu

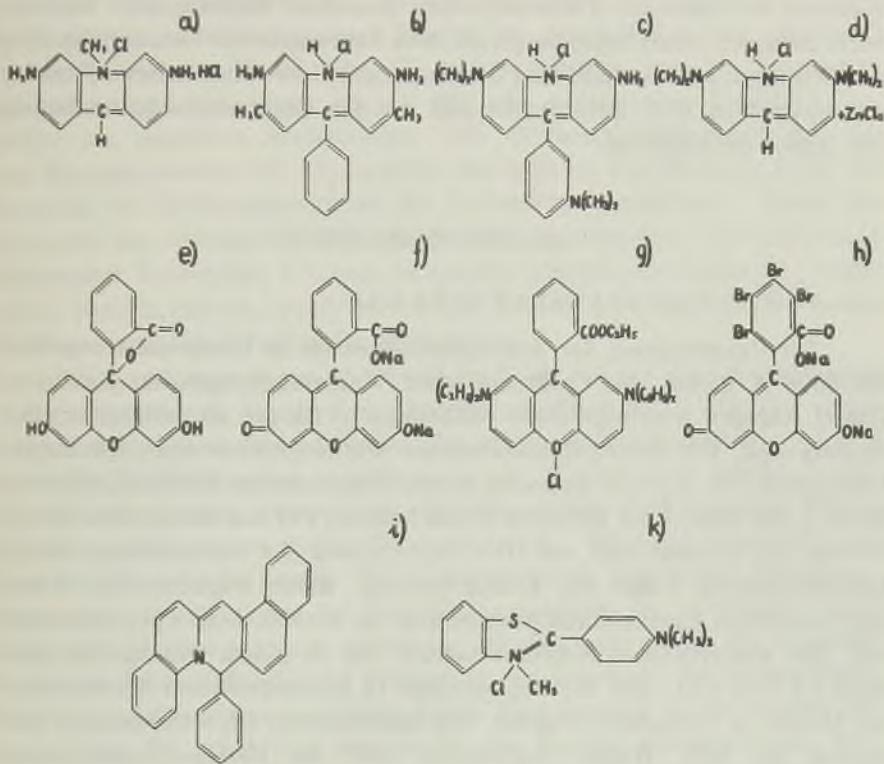


Fig. 1.

a) Trypaflavin, b) Benzoflavin, c) Rheonin A, d) Euchrysin 3R, e) Fluoreszein, f) Uranin, g) Rhodamin, h) Eosin w. gelbl., i) Isochinolinrot, k) Rhodulingelb 6G.

diesen zwei Gruppen gehörenden Farbstoffen wurden noch Isochinolinrot und Rhodulingelb 6 G. untersucht. Die Strukturformeln der untersuchten Farbstoffmoleküle sind in Fig. 1.: a, b, c, d, e, f, g, h, i, k, dargestellt. Die Absorptions- und Lumineszenzspektren einiger dieser Farbstoffe wurden schon früher von verschiedenen Forschern untersucht, jedoch nur im sichtbaren Gebiet und selbst in diesem Gebiet war die Anzahl der beobachteten

Absorptionsbanden im allgemeinen kleiner, als in der vorliegenden Arbeit. Dies ist dadurch bedingt, dass die Intensitäten der verschiedenen Absorptionsbanden desselben Farbstoffes sich voneinander bedeutend unterscheiden, so dass zur Erhaltung aller Banden in deutlicher Form die Dicke der Absorptionsschichten, ev. die Konzentration der Farbstoffe und die Expositionszeit in weiten Grenzen verändert werden muss. Ausserdem sind die Spektren der einzelnen Farbstoffproben desselben Namens, aber verschiedener Herkunft, nicht einander gleich, was wahrscheinlich Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Deshalb sind die Messergebnisse verschiedener Forscher im allgemeinen nicht miteinander und mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit im Einklang.

I. ABSORPTIONSSPEKTREN.

a) Die Apparaturanordnung.

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren im Ultraviolett von 3500 bis 2000 Å diente das Spektrum einer Wasserstoffröhre, im sichtbaren Gebiet dagegen dasjenige einer Glühlampe „Vitalux“ als kontinuierlicher Hintergrund. Die Absorptionenaufnahmen wurden mittels eines Quarzspektrographen von Leiss gemacht, dessen Dispersion im Spektralgebiet von 6000 Å bis 2000 Å im Mittel 90 Å/mm betrug. Für das kurzwellige Gebiet wurden die Platten SSS von Gevaert und für das sichtbare Gebiet panchromatische Filme von Kodak benutzt. Beide Negativsorten weisen kein deutliches Empfindlichkeitsminimum im untersuchten Spektralbereich auf. Die absorbierende Substanz befand sich in einem Quarzgefäss nach Marchlewski, das die Schichtdicke in kontinuierlicher Weise von 0 bis 15 mm zu verändern erlaubte. Die untersuchten Glycerinlösungen enthielten bis 50% Wasser zugemischt, und die Farbstoffkonzentration schwankte von 10^{-4} gr/cm³ bis $2 \cdot 10^{-3}$ gr/cm³. Wie schon erwähnt, musste zur deutlichen Sichtbarmachung aller Absorptionsbanden das Spektrum desselben Farbstoffes mehrmals, bei verschiedenen Schichtdicken der absorbierenden Substanz und verschiedenen Expositionszeiten photographiert werden. Die Bandenmaxima wurden aus den Mikrophotometerkurven abgelesen, nur in manchen Fällen schwacher und enger Banden fand die Auswertung direkt aus der Platte, mit Hilfe eines Komparators, statt.

b) Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt, wobei die Farbstoffe einer Gruppe nach wachsenden Molekulargewichten geordnet sind.

Die in der Tabelle angegebenen Lagen der Maxima sind mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet, vor allem deshalb, weil die Absorptionsbanden der untersuchten Substanzen sehr breit und verwaschen sind, was die genaue Bestimmung der Maxima erschwert, so dass in manchen Fällen hauptsächlich im sichtbaren Spektralbereich, die Genauigkeit nicht etwa 70 Å überschreitet.

Die Absorptionsspektren der zur Akridingruppe gehörenden Farbstoffe bestehen gewöhnlich aus 2 Banden von denen die eine im sichtbaren Spektralbereich im Blauviolett, die andere ziemlich weit im Ultraviolett gelegen ist und zwar liegt letztere für alle untersuchten Farbstoffe ungefähr bei derselben Wellenlänge. Die Wellenzahldifferenzen der beiden Maxima scheinen für Trypaflavin, Benzoflavin und Rheonin A mit der Zunahme des Molekulargewichts des Farbstoffes abzunehmen. Etwas anders sieht das Absorptionsspektrum des auch zu derselben Farbstoffgruppe gehörenden Euchrysin 3 R aus; es besteht nämlich aus 5 Banden. Unter diesen Banden gibt es jedoch zwei solche, deren Lagen den obenerwähnten Banden der übrigen Farbstoffe entsprechen.

Die Xanthengruppe zeichnet sich im Vergleich mit der Akridingruppe durch eine grössere Anzahl von Absorptionsbanden aus. Für die untersuchten Substanzen dieser Gruppe schwankte die Bandenzahl von 5 bis 8, wobei die Intensität sehr verschieden war. Manche der Banden erhält man bei sehr dünnen Absorptionsschichten, andere wieder bei sehr dicken Schichten, oder grosser Farbstoffkonzentration. Für drei Farbstoffe, und zwar für Fluoreszein, Uranin (Fluoreszeinnatrium) und Eosin (Tetrabromfluoreszeinnatrium) treten im Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralbereich je zwei schwach getrennte Banden auf, wobei die Intensität der langwelligeren Bande viel grösser ist als diejenige der kurzwelligen. Bei dickeren Absorptionsschichten gehen diese Banden in ein einziges Maximum über*). Auch hier nehmen die den Banden entsprechenden Wellenzahldifferenzen mit der Zunahme des Farbstoffmolekulargewichts ab. Im Absorptionsspektrum des Rhodamins treten ebenfalls zwei analoge Banden auf, sie sind aber im Vergleich mit den Banden der vorhergehenden Substanzen nach Rot verschoben und unterscheiden sich von ihnen durch ihr Intensitätsverhältnis, denn beide Banden sind hier von beinahe gleicher Intensität.

Wenn man die Wellenzahldifferenzen der zweiten und dritten Absorptionsbande in dieser Gruppe betrachtet, so sieht man, dass sie ungefähr dieselben sind, aber auch mit Zunahme des Molekulargewichtes abnehmen.

*) In den Fig. 2—10 sind die den dicken Absorptionsschichten entsprechenden Banden dargestellt.

Tabelle I.

Gruppe	Farbstoff	Lage der Bandenmaxima in Wellenlängen		Lage der Bandenmaxima in Wellenzahlen	Wellenzahldifferenzen
		Nach der Verfasserin	Nach anderen Forschern		
A k r i d i n	Trypfaflavin	1) 4650 Å	im Wasser < 4500 Å (L a s a r e w)	1) 21500 cm ⁻¹ 2) 37950	16450 cm ⁻¹
		2) 2634			
	Benzoflavin	1) 4600 Å	im Alkohol 4680 Å (F o r m a n e c k)	1) 21740 cm ⁻¹ 2) 37180	15440 cm ⁻¹
		2) 2690			
		1) 4542 Å 2) 2678			
Euchrysin 3R.	1) 4945 Å		1) 20220 cm ⁻¹ 2) 21440 3) 34070 4) 37180 5) 43200	15740 cm ⁻¹	
	2) 4665				
	3) 2935				
	4) 2690				
	5) 2315				
Xanthen	Fluoreszein	1) 4925 Å	4850 Å 4620 (L a m p e r t) 4960 (V o g e l)	1) 20300 cm ⁻¹ 2) 21690 3) 26570 4) 30960 5) 33670 6) 36900 7) 43010	1390 cm ⁻¹ 4880 4390
		2) 4610			
		3) 3765			
		4) 3230			
		5) 2970			
		6) 2710			
		7) 2325			

Tabelle I (Fortsetzung).

Xanthene	Uranin	1) 4900 Å 2) 4640 3) 3795 4) 3215 5) 2795	im Wasser 4900 Å 4600 (Lampert) im Alkohol 4920 Å 4710 3200 2900 (Pringsheim)	1) 20410 cm ⁻¹ 2) 21550 3) 26350 4) 31100 5) 35780	1140 cm ⁻¹ 4800 4750
	Rhodamin	1) 5550 Å 2) 5250 3) 4220 4) 3970 5) 3565 6) 3095 7) 2850 8) 2563	im Wasser 5450 Å 5170	1) 18020 cm ⁻¹ 2) 19050 3) 23700 4) 25190 5) 28050 6) 32310 7) 35090 8) 39020	1030 cm ⁻¹ 4650 4350
	Eosin w. gelb.	1) 5040 Å 2) 4855 3) 3975 4) 3400 5) 2970 6) 2605	5270 Å (Pringsheim)	1) 19840 cm ⁻¹ 2) 20600 3) 25160 4) 29410 5) 33670 6) 38388	760 cm ⁻¹ 4560 4250
	Isochinolinrot	1) 5264 Å 2) 5020 3) 3315 4) 2930 5) 2760	5400 Å 5000 (Vogel) 5280 Å 4826 (Formanek)	1) 18990 cm ⁻¹ 2) 19920 3) 30170 4) 34130 5) 36230	
	Rhodulingelb 6 G.	1) 4190 Å 2) 3180 3) 2905 4) 2565		1) 28800 cm ⁻¹ 2) 31450 3) 34620 4) 38900	

II. LUMINESZENZSPEKTREN.

a) Die Apparaturanordnung.

Die Photolumineszenz wurde nur im sichtbaren Spektralgebiet untersucht. Die Spektren wurden mit einem Zeisschen Dreiprismenglasspektrographen aufgenommen, dessen mittlere Dispersion $70 \text{ \AA}/\text{mm}$ betrug. Die Glycerinlösungen enthielten bis 20% Wasser zugemischt. Um den Temperatureinfluss auf die Lumineszenzspektren zu untersuchen, wurden die Spektren bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft photographiert. In beiden Fällen wurde die von B. Twarowska²⁾ angewandte Apparatur gebraucht. Als Lichtquelle diente eine automatische Weule-Bogenlampe oder eine Quecksilberdampf Lampe nach Sołtan. Der Anregungsbereich musste derart gewählt werden, dass er nicht in das Gebiet der Lumineszenzbanden der untersuchten Substanzen fiel, da bei der angewandten Apparaturanordnung auch das erregende Licht in den Spektrographen gelangte. Die entsprechenden Wellenlängenbereiche wurden mittels passender Filter, oder mittels einer Monochromators ausgesondert. Bei tiefen Temperaturen, in denen die Lösung fest ist, kann in der Emission ausser der Fluoreszenz auch Phosphoreszenz auftreten. Um die lang- und kurzlebige Emission voneinander zu trennen, wurde nach der Aufnahme des ganzen Lumineszenzspektrums bei -180°C auch das Spektrum der reinen Phosphoreszenz aufgenommen. Diese wurde mittels der zur Untersuchung der Cellophanphosphore von A. Jabłoński³⁾ angewandten Apparatur untersucht. Bei der Untersuchung von Glycerinlösungen befand sich zwischen den planparallelen Fenstern der erwähnten Apparatur eine sehr dünne Schicht der erstarrten Flüssigkeit.

Als Aufnahmematerial dienten panchromatische Ilford Platten. Diese Platten weisen jedoch ein deutliches Empfindlichkeitsminimum bei 6225 \AA auf. Im Fall des Uranins, Rhodamins und Fluoreszeins liegt das Schwärzungsminimum des Phosphoreszenzspektrums in der Nähe des Empfindlichkeitsminimums der verwendeten Platten. Um zu entscheiden, ob das erhaltene Minimum den Eigenschaften der lichtempfindlichen Schicht oder dem Phosphoreszenzspektrum zuzuschreiben ist, mussten die Untersuchungen auf Negativmaterial ohne Empfindlichkeitsminimum in diesem Gebiet wiederholt werden. Zu diesem Zweck haben sich die panchromatischen Ilford Fliegerfilme, Typus I und II, als passend erwiesen. Der Film Typus I weist zwar im Gebiet $\lambda = 6600 - 5800 \text{ \AA}$ zwei deutliche Empfindlichkeitsminima auf, jedoch keines von ihnen fällt mit dem auf

den Ilford Platten erhaltenen Minimum zusammen. Der Film Typus II dagegen weist in diesen Gebiet überhaupt kein ausgeprägtes Minimum auf. Die auf diesem Negativmaterial erhaltenen Spektrogramme erlaubten also die Entscheidung der erwähnten Frage. Die Photographien weisen Schwärzungsmaxima auf, die in Vergleich mit den auf den Platten erhaltenen Maxima nach langen Wellenlängen hin verschoben sind. Dies ist durch die grössere Empfindlichkeit der Filme auf das äussere Rot bedingt. In der vorliegenden Arbeit sind die den Ilford-Platten entsprechenden Maxima angegeben.

b) Ergebnisse.

Die die Lumineszenzspektren betreffenden Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Wellenlängen der Maxima wurden aus den Mikrophotometerkurven abgelesen. Sie sind mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet, besonders in den Fällen, wo das Spektrum aus breiten und sich stark überlagernden Banden besteht. In manchen Fällen ist die Genauigkeit nicht grösser als 50 Å.

Der Vergleich der Lage der Emissions- und Absorptionsbanden ist in den Kurven (Fig. 2—10, *a*, *b*, *c*, *d*) enthalten. Die Kurven wurden aus verschiedenen Mikrophotometerkurven durch Umrechnung auf eine gemeinsame Wellenlängenskala bekommen. (Die Absorptions- und Emissionsspektren wurden nämlich auf Spektrographen verschiedener Dispersion aufgenommen). Ausser der Lage in Wellenlängenskala geben die Kurven in grober Annäherung die Intensitätsverhältnisse in den verschiedenen Absorptionsbanden desselben Farbstoffes an. Dieser, wenn auch nur qualitative, Vergleich war dadurch erschwert, dass die verschiedenen Banden auf verschiedenen Platten für verschiedene Schichtdicken und bei verschiedenen Expositionszeiten erhalten wurden. Die Kurven stellen auch die Schwärzungsverhältnisse auf den Ilford Platten für verschiedene Fluoreszenzbanden dar. Einen ähnlichen Vergleich haben wir auch für die Phosphoreszenzbanden.

Die während der Bestrahlung ausgeführte Aufnahme des Emissionsspektrums von Benzoflavin (Fig. 2) bei $-180^{\circ}C$ weist 3 Banden auf. Die langwelligste Bande stellt jedoch eine Phosphoreszenzbande dar, die durch eine teilweise Überlagerung der Fluoreszenzbanden deformiert ist. Es konnte gezeigt werden, dass die erwähnte Substanz unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine relativ starke Phosphoreszenz aufweist, so dass die Phosphoreszenzbande gleichzeitig mit den Fluoreszenzbanden erhalten werden kann.

Bei Rheonin A (Fig. 3) liegen die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in demselben Gebiet. Das während der Bestrahlung bei $-180^{\circ}C$

Tabelle II.

Gruppe	Farbstoff	Wellenlängen der Schwärzungsmaxima			
		Fluoreszenz bei 20° C	Fluoreszenz und Phos- phoreszenz bei -180° C	Phos- phoreszenz bei -180° C	Erregende Wellenlängen
A k r i d i n	Trypaflavin ⁴⁾				
	Benzoflavin	1) 5360 Å	1) 4980 Å 2) 5140 3) 5775	1) 5810 Å	C 4800-4400 Å
	Rheonin A	1) 4920 Å 2) 5440	1) 4820 Å 2) 5190 3) 5675	1) 4830 Å 2) 5160 3) 5350 4) 5810	Hg 3192 Å
	Euchrysin 3 R	1) 5420 Å	1) 5190 Å 2) 5465 3) 5885	1) 5980 Å	C 4800-4400 Å
X a n t h e n	Fluoreszein ⁵⁾	1) 5210 Å 2) 5525 3) 5815	1) 5120 Å 2) 5370 3) 5760	1) 6060 Å 2) 6460	Hg 4800-4400 Å
	Uranin	1) 5520 Å	1) 5140 Å 2) 5490	1) 6215 Å	C 4800-4400 Å
	Rhodamin	1) 5900 Å	1) 5860 Å	1) 5940 Å 2) 6420	Hg 4800-4400 Å
	Eosin w. gelbl.	1) 5625 Å 2) 5845	1) 5545 Å 2) 5810	1) 6440 Å	C 4800-4400 Å
	Isochinolinrot	1) 5900 Å	1) 5885 Å	1) 6435 Å	C 4800-4400 Å
	Rhodulingelb 6G	1) 4875 Å	1) 4750 Å	1) 5970 Å	Hg Schottches Filter U. G. 2

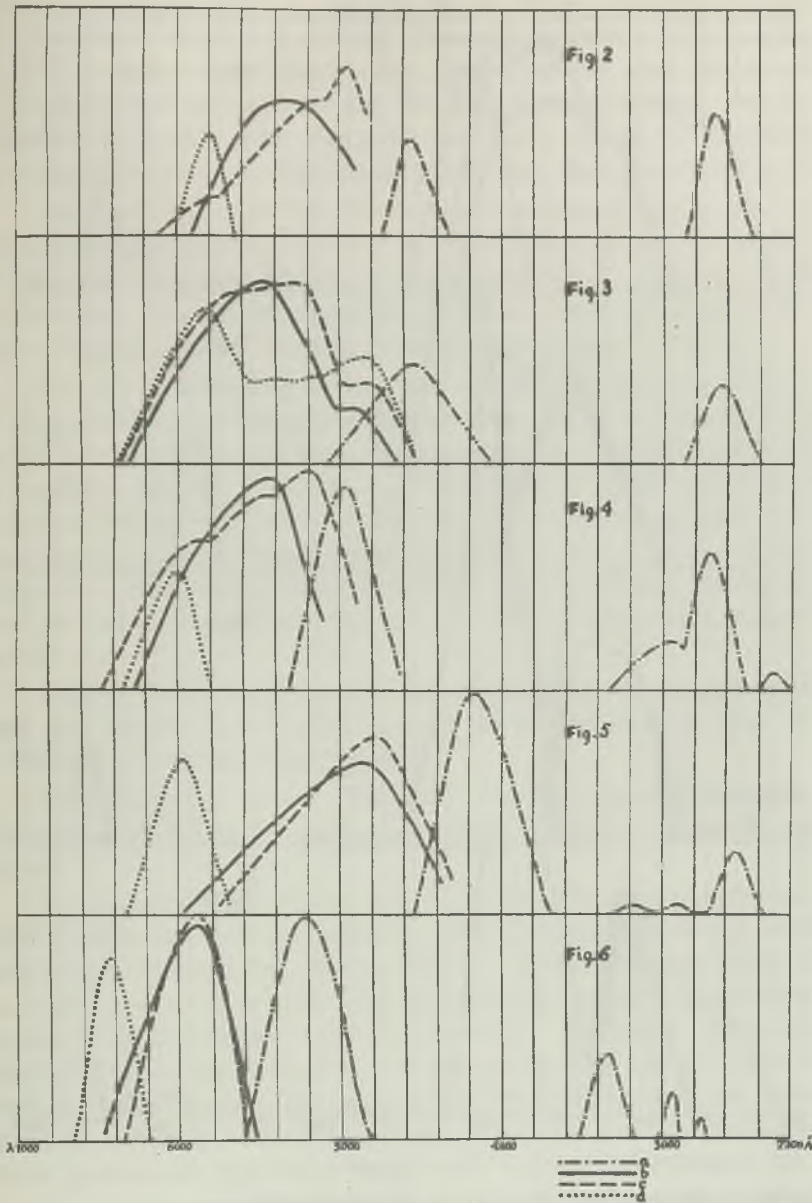


Fig. 2. Benzoflavinspektrum. Fig. 3. Rheonin A - Spektrum.
 Fig. 4. Euchrysin 3R - Spektrum. Fig. 5. Rhodulingelb 6G - Spektrum.
 Fig. 6. Isochinolinrotspektrum.
a Absorptionsspektrum; *b* Fluoreszenzspektrum bei 20° C.
c Fluoreszenz - und Phosphoreszenzspektrum bei -180° C.
d Phosphoreszenzspektrum bei -180° C.

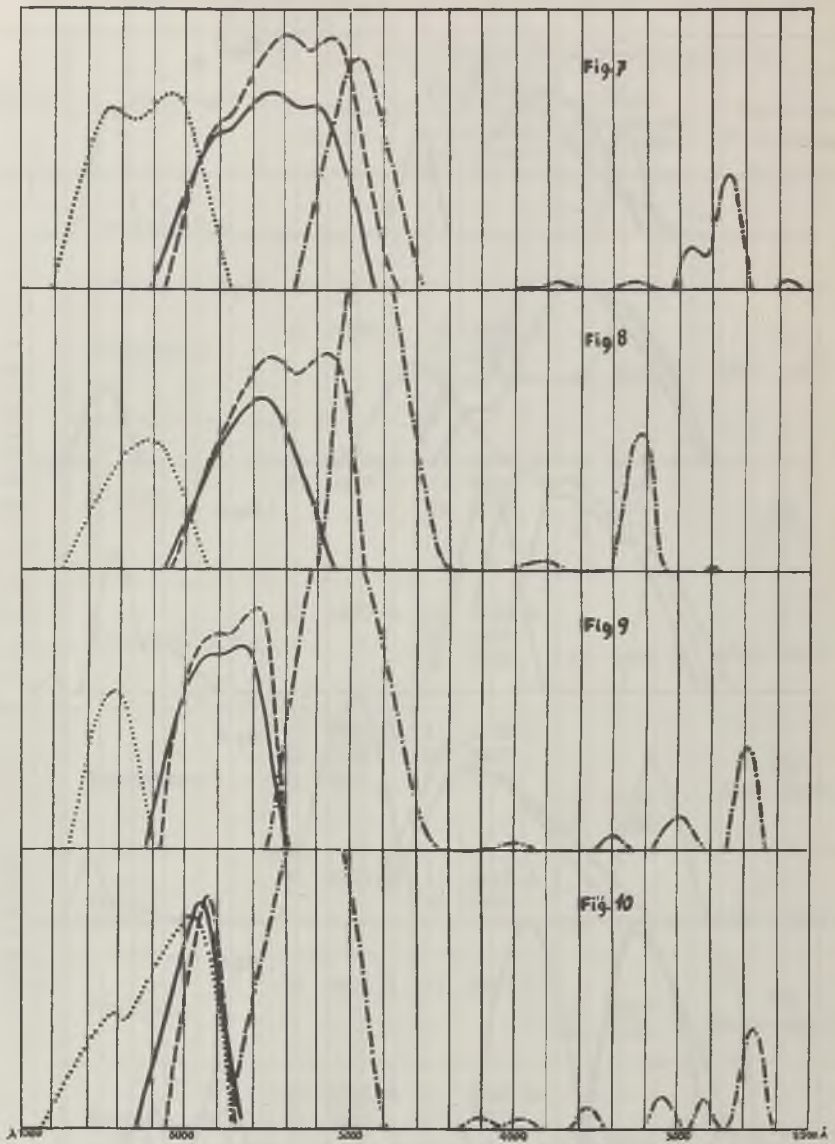


Fig. 7. Fluoreszeinspektrum. Fig. 8. Uraninspektrum.
 Fig. 9. Eosinspektrum. Fig. 10. Rhodaminspektrum.

a Absorptionsspektrum; *b* Fluoreszenzspektrum bei $20^{\circ} C$.
c Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum bei $-180^{\circ} C$.
d Phosphoreszenzspektrum bei $-180^{\circ} C$.

erhaltene Spektrum sieht so aus, als ob es durch Übereinanderlagerung der Phosphoreszenzbanden auf das Fluoreszenzspektrum, das demjenigen bei $20^{\circ} C$ analoge, entstanden wäre. Dabei müsste aber die Intensität des Phosphoreszenzspektrums von derselben Grössenordnung wie die des Fluoreszenzspektrums sein, was nicht unmöglich ist, da die Untersuchung des reinen Phosphoreszenzspektrums gezeigt hat, dass dieses sehr stark ist.

Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass die im Emissionsspektrum bei $-180^{\circ} C$ während der Bestrahlung auftretende langwelligste Bande des Euchrysin 3R keine Phosphoreszenzbande ist. Diese Folgerung wird durch die Tatsache bestätigt, dass für die erwähnte Substanz unter den gegebenen Versuchsbedingungen das Phosphoreszenzleuchten relativ stark ist.

Für alle untersuchten Substanzen der Xanthengruppe (Fig. 7—10) ist die Intensität des Phosphoreszenzleuchtens in den Glycerinlösungen, bei der Konzentration von der Grössenordnung 10^{-3} gr/cm^3 , sehr schwach im Vergleich mit der Intensität des Fluoreszenz. Deshalb zeigen die während der Bestrahlung bei $-180^{\circ} C$ erhaltenen Spektrogramme nur das Fluoreszenzspektrum. Dasselbe gilt auch für Rhodamin, trotzdem das Maximum einer Phosphoreszenzbande nur wenig in Vergleich mit dem Maximum der während der Bestrahlung bei $-180^{\circ} C$ auftretenden Bande verschoben ist.

Ähnlich treten auch während der Bestrahlung im Lumineszenzspektrum des Isochinolinrots (Fig. 6) und Rhodulingelbs 6 G. (Fig. 5) bei $-180^{\circ} C$ nur Fluoreszenzbanden auf.

Die Ergebnisse der vorliegenden Lumineszenzuntersuchungen zusammenfassend, kann man sagen, dass zwei Tatsachen festgestellt werden konnten.

1) In allen beobachteten Fällen ist das Fluoreszenzspektrum bei $-180^{\circ} C$ mehr oder weniger gegenüber dem Fluoreszenzspektrum bei $20^{\circ} C$ nach kurzen Wellenlängen hin verschoben. Dies lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, dass die beobachteten breiten Fluoreszenzbanden aus einigen Oszillationsbanden bestehen. Bei tiefen Temperaturen sind die höheren Oszillationsniveaus weniger gestört als bei Zimmertemperatur, deshalb können die ihnen entsprechenden Banden mit grösserer Intensität auftreten. Als Folge davon verschiebt sich das Maximum der ganzen komplexen Fluoreszenzbande nach kurzen Wellenlängen hin.

2) Das Phosphoreszenzspektrum liegt im allgemeinen bei längeren Wellenlängen als des Fluoreszenzspektrum (eine Ausnahme bildet das Rheonin A); d. h., der bei Erregung der Phosphoreszenz erreichte metastabile Zustand liegt unterhalb der bei Erregung der Fluoreszenz erreichten Niveaus.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Pięnkowski für seine wertvollen Ratschläge und sein ständiges Interesse während der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Bemerkungen.

- 1) Nach Lampert hängt das Absorptionsspektrum manchmal sehr bedeutend von der Konzentration ab. (Die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen durch Stöße zweiter Art. Hamburg, 1931).
- 2) Acta Phys. Pol. II, 273, 1934.
- 3) Acta Phys. Pol. IV, 311, 1935.
- 4) Angaben über die Lumineszenz von Glycerinlösungen des Trypaflavins befinden sich in der Arbeit von A. Wrzesińska. (Bull. Acad. Pol. S. 38, 1935).
- 5) Fluoreszenzspektrum des von M. Asterblum untersuchten, nicht vorbelichteten Fluoreszeins bestand nur aus einer Bande. (Bull. Acad. Pol. S. 297, 1924).

*Institut für Experimentalphysik der Josef Pilsudski Universität
in Warschau.*

Eingegangen am 12 Februar 1936.

Alojzy Kotecki.

Die Fluktuationsbanden des sichtbaren Fluoreszenzspektrums des Cd-Dampfes.

Pasma fluktuacyjne w części widzialnej widma fluorescencji pary kadmu.

Streszczenie.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania nad pasmami fluktuacyjnymi, wykrytymi przez Kapuścińskiego¹⁾ w części widzialnej widma fluorescencji pary kadmu. Chodziło tu o zbadanie charakteru tych pasm fluktuacyjnych, w szczególności o dokładniejsze wyznaczenie długości fal, odpowiadających największym natężeniom pasm oraz o zbadanie ewentualnego wpływu ciśnienia pary oraz położenia obszaru widma wzbudzającego.

Fluorescencję nasyconej pary kadmu w granicach temperatur od 400 do 900° C wzbudzano światłem iskry skondensowanej między elektrodami z kadmu, miedzi, żelaza, cynku i magnezu oraz światłem lampy wodorowej.

Część widzialna widma fluorescencji pary kadmu, występującej wyraźnie przy pobudzeniu pary w temperaturach powyżej 450° C, posiada charakter pasma ciągłego. Ze wzrostem temperatury pary wzrasta natężenie pasma, co oczywiście zwiększa jego rozciągłość na kliszy, szczególnie w kierunku fal krótkich.

W części krótkofalowej tego pasma występują t. zw. pasma fluktuacyjne; w obszarze długości fal od 4300 — 3630 Å stwierdzono obecność 33 pasm w odstępach malejących w stronę fal krótkich; z większą dokładnością wyznaczono długości fal największych natężeń pasm fluk-

¹⁾ Kapuściński, Spr. i Pr. P. T. F., zesz. VIII, 1, 1927.
Bul. Ac. Pol. 10 A., 1, 1927.

tuacyjnych tylko w części długofalowej; resztę pasm z powodu silnego rozmycia trudniej wyodrębnić z tła kliszy.

Okazało się, że długości fal, odpowiadające największym natężeniom pasm fluktuacyjnych, nie zależą zasadniczo od rodzaju wzbudzenia, ani też od temperatury (w badanym zakresie).

Celem bliższego oznaczenia obszaru widmowego, który zdolny jest do wzbudzenia fluorescencji widzialnej, wstawiano w bieg promieni wzbudzających filtry szklany i uwiolowy, przyczem otrzymano wyniki zgodne z tem, co podaje K a p u ś c i ń s k i. W niższych temperaturach czynne są głównie krótkie fale, w temperaturach wyższych pobudzają silnie także fale coraz to dłuższe obszaru pasm van der Lingena.

W końcu przeprowadzono badania nad polaryzacją pasm fluktuacyjnych w części widzialnej widma fluorescencji pary kadmu. Badano polaryzację zapomocą płytki S a v a r t a, połączonej z pryzmatem W o l l a s t o n a, użytym jako analizator.

Okazało się, że pasma fluktuacyjne są niespolaryzowane.

Z powyższego widzimy, że część ciągła oraz pasma fluktuacyjne obszaru widzialnego widma fluorescencji pary kadmu posiadają wspólne właściwości, a mianowicie: są niespolaryzowane oraz wymagają tego samego źródła pobudzenia. Ogólnie tłumaczy się powstawanie wyżej omawianego pasma ciągłego z fluktuacjami natężeniowymi przejściem elektronowym między dwoma krzywymi potencjalnymi, mianowicie z krzywej o wielkim minimum, odpowiadającej stanowi wzbudzonemu 2^3P_1 do krzywej o płaskim minimum, odpowiadającej stanowi normalnemu 2^1S_0 .

Dotychczas otrzymane wyniki nie wystarczają jednak do podania wyczerpującej interpretacji tego zjawiska; w związku z tem praca jest prowadzona dalej.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu
Józefa Piłsudskiego w Warszawie.*

Rękopis otrzymany dn. 5 lutego 1936 r.

E i n l e i t u n g.

In dieser Arbeit soll von Untersuchungen über die von K a p u ś c i ń s k i ¹⁾ gefundenen Fluktuationsbanden des sichtbaren Fluoreszenzspektrums des Cd-Dampfes berichtet werden. Es handelte sich um die Un-

¹⁾ K a p u ś c i ń s k i, C. R. Soc. Pol. d. Phys. fasc. VIII, 1, 1927.
Bull. Ac. Pol. 10 A, 1, 1927.

tersuchung der charakteristischen Eigenschaften dieser Fluktuationsbanden, vor allem um die genauere Bestimmung der den grössten Intensitäten dieser Banden entsprechenden Wellenlängen und um die Untersuchung des eventuellen Dampfdruckeinflusses, sowie des Spektralbereiches der Erregung.

Experimentelles.

Man bediente sich hier der üblichen, bei den Untersuchungen über die Fluoreszenz der Metaldämpfte angewandten Apparaturanordnung. Der gesättigte *Cd*-Dampf befand sich in einem Quarzgefäss von der Form eines Zylinders mit planparallelen Fenstern. Dieses Gefäss, von 6 cm Länge und 3 cm Durchmesser, befand sich in einem elektrischen Ofen, dessen Temperatur mit einem Thermoelement gemessen wurde.

Die Fluoreszenz wurde mit dem Lichte des *Cd*, *Fe*, *Cu*, *Mg*, *Zn*-Funken sowie mit dem Lichte einer Wasserstofflampe erregt. Der Funken wurde im Sekundärkreis eines Transformators (2kW Leistung, etwa 10000 V Spannung) erhalten; der Primärkreis wurde mit einem Strom von 5 A bei einer Spannung von 120 V gespeist; die zum Funken parallel geschaltete Kondensatorbatterie hatte eine Kapazität von ungefähr 1000 cm.

Das durch eine Quarzlinse mit einer Brennweite von 6,5 cm gesammelte Licht fiel durch ein Quarzfenster des Ofens in das Gefäss, das mit *Cd*-Dampf gefüllt war und erregte den *Cd*-Dampf bei entsprechender Temperatur zur Fluoreszenz. Das Fluoreszenzlicht warf man mit Hilfe einer Quarzflusspatlinse von 12 cm Brennweite auf den Spalt eines Quarzspektrographen, der senkrecht zur Richtung des Erregungslichtes aufgestellt war.

Da das stärkste Fluoreszenzleuchten unmittelbar beim Fenster, auf das das Erregungslicht fällt, auftritt, ist es vorteilhaft, gerade diesen Teil mit Hilfe einer Linse auf dem Spalt des Spektrographen abzubilden. Weiterhin kann man die Intensität des Fluoreszenzlichtes vergrössern, wenn die Erregung mit einem Funken stattfindet, der bei möglichst grossem Abstand beider Elektroden brennt.

Man bediente sich eines Quarzspektrographen von Fuess, dessen Dispersion 41 \AA pro 1 mm bei 4000 \AA betrug. Die Expositionszeit schwankte je nach der Erregungsart und Temperatur, von 10 Minuten bis 50 Stunden. Man verwandte die Platten „Opta“ von Lumière. Die erhaltenen Photographien wurden mit Hilfe eines Mikrophotometers nach M o l l untersucht. Die den grössten Schwärzungen entsprechenden Wellenlängen wurden aus den Mikrophotogrammen sowie auch direkt mit Hilfe eines Komparators bestimmt.

Die Versuchsergebnisse.

Bei der Erregung mit dem Lichte eines *Cd*-Funken bei einer Temperatur oberhalb 450°C entsteht das sichtbare Fluoreszenzspektrum als eine schwache Bande mit einem Intensitätsmaximum bei 4650 \AA . Es ist schwer genauere Werte der Bandengrenzen anzugeben, da diese mit der Intensität der Bande im Zusammenhang stehen. Bei Temperaturerhöhung wächst die Intensität der Bande, sie erscheint also stärker und verbreitert auf der Platte, besonders in der Richtung nach kurzen Wellenlänge hin. Man kann bei hohen Temperaturen des *Cd*-Dampfes das im sichtbaren Gebiet gelegene Fluoreszenzspektrum von beobachtbarer Intensität im Bereich von $5100\text{--}3260\text{ \AA}$ leicht erhalten.

Im kurzwelligen Teil der Fluoreszenzbande erscheinen die sogenannten Fluktuationsbanden; im Wellenlängenbereich von $4300\text{--}3630\text{ \AA}$ wurden 33 Fluktuationsbanden in immer kleiner werdenden Abständen in der Richtung nach kürzeren Wellenlängen gefunden. Die Wellenlängen der Maximalintensitäten konnten nur im langwelligen Teil mit grösserer Genauigkeit bestimmt werden. Den übrigen Teil konnte man infolge Verwaschung nicht sicher genug feststellen. Der Fluktuationsbereich des sichtbaren Fluoreszenzspektrums scheint noch viel grösser zu sein, als der oben erwähnte; jedoch ist es infolge der starken Verwaschung auf der Platte schwer, die Banden voneinander zu trennen.

In der 2. Kolonne der Tabelle I sind die berechneten Wellenlängen der Maximalintensitäten der sichtbaren Fluktuationsbanden dargestellt, in der 4. Kolonne die ihnen entsprechenden Wellenzahlen und in der 5. die Wellenzahlunterschiede zwischen zwei benachbarten Maximalintensitäten. In der 3. Kolonne finden wir die von *Kapuciński*¹⁾ gemessenen Werte der Wellenlängen. Die in der Tabelle angegebenen Werte gehören einem mit dem Lichte des *Cd*-Funken in einer Temperatur von 780°C erregten Fluoreszenzspektrums an. Man konnte die Fluktuationsbanden bei der Erregung mit dem Lichte anderer Funken nicht so weit nach kurzen Wellen hin wie beim *Cd*-Funken verfolgen (bis ungefähr 3860 \AA).

Es hat sich gezeigt, dass die Wellenlängen der Maximalintensitäten der Fluktuationsbanden weder von der Erregungsart noch von der Temperatur und damit auch von dem Dampfdruck im untersuchten Bereich abhängen. Man kann leichter die Fluktuationsbanden nach kürzeren Wellen hin bei höheren Temperaturen als bei niedrigeren verfolgen.

Am besten ausgebaut ist die Bande von der Wellenlänge $4003,5\text{ \AA}$; von hier aus wächst die Verwaschung mit der Entfernung und zwar schneller in der Richtung nach grösseren als nach kleineren Wellenlängen hin.

¹⁾ *Kapuciński*, l. c.

Tabelle I.
Die Fluktuationsbanden im sichtbaren Gebiet.

Nr.	$\lambda \text{ \AA}$	$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu$
1	3633	—	27525	90
2	3645	—	27435	83
3	3656	—	27352	101
4	3669,5	—	27251	81
5	3680,5	—	27170	84
6	3692	—	27086	88
7	3704	—	26998	87
8	3716	—	26911	102
9	3730	—	26809	98
10	3744	—	26711	108
11	3759	—	26603	109
12	3774,0	—	26494	111
13	3790,4	—	26383	112
14	3806,6	—	26271	117
15	3823,5	—	26154	122
16	3841,6	—	26032	127
17	3860,2	—	25905	127
18	3879,2	—	25778	128
19	3898,6	—	25650	128
20	3918,3	—	25522	130
21	3938,4	—	25392	134
22	3959	3955	25258	138
23	3981	3977	25120	142
24	4003,5	4001	24978	152
25	4028	4027	24826	157
26	4053,7	4054	24669	166
27	4081	4080	24503	171
28	4110	4109	24332	180
29	4140,5	4141	24152	189
30	4173	4174	23963	200
31	4208,2	4207	23763	217
32	4247	—	23546	236
33	4290	—	23310	—

Überdies verdient der Umstand Berücksichtigung, dass die durch eine *Mg* und *Zn*-Funkenerregung erhaltenen Fluktuationsbanden eine kleinere Verwaschung der mittleren Banden zeigen, als bei den übrigen Erregungsarten.

Um den Spektralbereich zu bestimmen, in dem man imstande ist, die sichtbare Fluoreszenzbande mit den Fluktuationsbanden im *Cd*-Dampf bei verschiedenen Temperaturen zu erregen, wurden verschiedene Funken

gebraucht. In Gang der erregenden Strahlung schaltete man ein 1 mm dickes Glasfilter oder ein 1 mm dickes Uviolfilter ein.

Die erhaltenen Resultate lassen erkennen, dass bei niedrigeren Temperaturen in der Hauptsache die kürzeren Wellen erregen; bei höheren Temperaturen erregen auch starker Wellen von grösserer Länge des van der Lingen'schen Bandengebiets. Dies stimmt mit den Angaben von Kapuściński¹⁾ überein.

Ausserdem wurden Untersuchungen über die Polarisation der sichtbaren Fluktuationsbanden des Cd-Dampfes durchgeführt. Ähnlich wie bei Sosnowski²⁾, wurde die Untersuchung der Polarisation mit Hilfe einer Savart-Platte in Verbindung mit einem Wollaston-Prisma, das als Analysator diente, durchgeführt. Die Interferenzstreifen wurden mittels einer achromatischen Linse mit einer Brennweite von 12 cm auf den Spalt des Spektrographen, der im Brennpunkt der Linse angebracht war, abgebildet. Das die Cd-Dämpfe enthaltende Quarzgefäss unterschied sich in der Gestalt vom vorhergehenden; es hatte zwei planparallele Fenster, die senkrecht zueinander standen. Die ihnen gegenüberliegenden Wände waren nach aussen gewölbt und hatten Hörnerform, um Streuungen des Lichtes möglichst zu beseitigen.

Es hat sich gezeigt, dass sowohl der kontinuierliche langwellige Teil als auch die Fluktuationsbanden des sichtbaren Fluoreszenzspektrums nicht polarisiert sind. Das erstere stimmt überein mit den Beobachtungen von Sosnowski, der nicht einmal Spuren von Polarisation der kontinuierlichen Bande finden konnte.

Schlussfolgerung.

Wir sehen, dass der langwellige kontinuierliche Teil und die Fluktuationsbanden des sichtbaren Spektralbereiches gemeinsame Eigenschaften besitzen: sie sind unpolarisiert und erfordern zur Erregung derselben Lichtart.

Im allgemeinen pflegt man die oben untersuchte kontinuierliche Bande mit den Fluktuationsbanden dem Elektronenübergang zwischen einem Paar von Potentialkurven und zwar vom erregten 2^3P_1 -Zustand zum 2^1S_0 -Grundzustand zuzuordnen.

Die bisher erhaltenen Resultate genügen jedoch noch nicht zu einer vollständigen Klärung dieser Frage; entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

¹⁾ Kapuściński, l. c.

²⁾ Sosnowski, Acta Phys. Pol. I, 327, 1932,
C. R. 195, 224, 1932.

Zum Schluss möchte ich es nicht versäumen, dem hochverehrten Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut und für die liebenswürdige Überlassung des Themas und die Erteilung von Ratschlägen herzlich zu danken. Ausserdem spreche ich auf diesem Wege dem Herrn Doc. Dr. W. Kapuściński für die wertvollen Diskussionen und die mir in freundlicher Weise erteilte Hilfe meinen Dank aus.

Endlich fühle ich mich verpflichtet, dem „Zarząd Funduszu Kultury Narodowej“ für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Ausführung der Untersuchungen ermöglichte, bestens zu danken.

*Institut für Experimentalphysik der Josef Pilsudski Universität
in Warschau.*

Eingegangen am 5. Februar 1936.

ACTA PHYSICA POLONICA

TOM IV
VOLUME IV

WARSZAWA 1935
WYDANE Z ZASIĘKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

SPIS RZECZY TOMU IV.

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME IV.

	Str. Page
Przemówienie wstępne J. M. Rektora Prof. Dr. Stefana Pieńkowskiego na uroczystej Akademji ku czci ś. p. Marji Skłodowskiej-Curie	XIII
<i>Ludwik Wertenstein.</i> L'Oeuvre scientifique de Madame Marie Skłodowska-Curie	XXI
<i>Boris Coban.</i> Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen	1
<i>Feliks Joachim Wiśniewski.</i> Remarque sur les ondes électromagnétiques de discontinuité	17
<i>Tomislav Pinter.</i> Über die Reihe der Zustandsgleichungen	23
<i>S. Derevjankin, A. Obnorsky und T. Parfentjew.</i> Die thermodynamischen Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der vereinfachten Jacynaschen Zustandsgleichung (<i>He, Ne, H₂</i>)	37
<i>A. Piekara.</i> Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques. I. — Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych. I.	53
<i>B. Milianczuk.</i> Über die Summenregeln in normalen „erzwungenen“ Dipolmultiplets. — Reguły sumacyjne w normalnych „wymuszonych“ multipletach dipolowych	65
<i>A. Piekara.</i> Contribution à la théorie de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des gaz et des liquides diamagnétiques. II. — Przyczynek do teorji wpływu pola magnetycznego na stałą dielektryczną gazów i cieczy diamagnetycznych. II.	73
<i>J. Starkiewicz.</i> Sur la valeur du coefficient d'absorption des rayons gamma du radium dans le glucinium. — O wartości spółczynnika absorbcji promieni γ radu w berylu	79
<i>Jan Nikliborc.</i> Über ein einfaches Manometer zur Messung tiefer Drucke. — Prosty manometr do pomiaru niskich ciśnień	85
<i>M. Jeżewski i M. Mięslowicz.</i> Über die Leitfähigkeit mesomorpher Körper in nematischer Phase. — O przewodnictwie ciał mesomorficznych w fazie nematycznej	97
<i>Alojzy Kotecki.</i> Contribution à la question des caractéristiques de l'arc électrique. — Przyczynek do zagadnienia charakterystyki luku elektrycznego	113

	Str. Page
<i>W. Ścisłowski.</i> Über die Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten. — O początkowych w cienkich warstwach parafiny	123
<i>Jerzy Zieliński.</i> Nowy typ iskiernika. — Un nouvel éclateur électrique	135
<i>Jerzy Zieliński.</i> Sur la polarisation des bandes 2540 Å et 2650 Å de fluorescence de la vapeur saturée de mercure. — O polaryzacji pasm 2540 Å i 2650 Å we fluorescencji nasyconej pary rtęci	139
<i>Marjan Puchalik.</i> Dipolmoment und chemische Struktur	145
<i>J. Kreisler.</i> Die Übergangswahrscheinlichkeiten im zweifach angeregten Heliumatom. — Prawdopodobieństwa przejść podwójnie pobudzonego atomu helu	151
<i>A. Piekara.</i> Théorie de l'effet du champ magnétique et électrique sur la constante diélectrique. — Teoria wpływu pola magnetycznego i elektrycznego na stałą dielektryczną	163
<i>M. Wolfke.</i> Les électrons secondaires du neutrino.—Wtórne elektrony neutrino	177
<i>S. Ziemecki.</i> Rock salt absorption of cosmic rays. — Pochłanianie promieni kosmicznych przez sól kamienną	183
<i>Maximilian Plotnikow, jr.</i> Über den photogaskinetischen Effekt	195
<i>Felix Joachim Wiśniewski.</i> Sur les effets Zeeman anormaux	205
<i>Marja Okón.</i> Sur la polarisation des bandes de fluctuation de la fluorescence de la vapeur de zinc. — O polaryzacji pasm fluktuacyjnych we fluorescencji pary cynku	215
<i>Dobiesław Doborzyński.</i> Die Cuthbertson'schen Verhältnisse in der dielektrischen Polarisierung der Elemente. — Stosunki Cuthbertsona w polaryzacji dielektrycznej pierwiastków	219
<i>Witold Jacyna.</i> Evaluation de l'échelle thermodynamique. — Obliczenie skali termodynamicznej	243
<i>I. Postępska.</i> Harmonischer Oszillator nach der Dirac'schen Wellengleichung. — Oscylator harmoniczny według równania Diraca	269
<i>L. Jansons.</i> Der Zeemaneffekt der „erzwungenen“ Linien im Heliumspektrum. — Zjawisko Zeemana dla prążków „wymuszonych” widma helu	281
<i>Brunon Piekara.</i> O anomalnym zachowaniu się stałej dielektrycznej niektórych kwasów organicznych w okolicy punktu krzepnięcia. — Sur une anomalie de la constante diélectrique de quelques acides organiques au voisinage du point de solidification	303
<i>A. Jabłoński.</i> Weitere Versuche über die negative Polarisation der Phosphoreszenz. — Dalsze badania ujemnej polaryzacji fosforescencji	311
<i>V. S. Vrkljan.</i> Kritische Bemerkung zu der Abhandlung von B. Čoban: „Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen”	325
<i>Lj. Šplait.</i> Antwort auf die Kritik der Arbeit von B. Čoban seitens Herrn Vrkljan	329
<i>Peter Pringsheim.</i> Über den Dichroismus von Farbstoffmolekülen	331
<i>Peter Pringsheim und H. Vogels.</i> Bemerkung über die negative Polarisation gewisser Fluoreszenzbanden von adsorbierten Farbstoffen bei tiefen Temperaturen	341
<i>A. Piekara.</i> Nouveaux appareils de laboratoire pour production des hautes tensions, fonctionnant sur courant continu. — I. „Multiplicateur de tension” et „doubleur de tension”. — Nowe aparaty laboratoryjne do otrzy-	

mywania wysokich napięć ze źródła prądu stałego. — I. „Multiplikator napięcia” i „zdwajacz napięcia” 345

B. Twarowska. Sur les spectres de fluorescence de biacénaphthylidène, de fluorocyclène et de fluorène a l'état solide et en solution. — O widmach fluorescencji biacenaftylidenu, fluorocyklenu i fluorenu w stanie stałym i w roztworze 355

B. Twarowska. Sur les spectres de fluorescence de quelques colorants organiques à l'état solide. — O widmach fluorescencji kilku barwników organicznych w stanie stałym 369

A. Jabłoński. Über die Absorption und die Emission des Lichtes durch orientierte in festen Medien eingebettete Moleküle. — O absorpcji i emisji światła przez uporządkowane zbiory cząsteczek znajdujących się w ośrodkach stałych 371

A. Jabłoński. Über die Bestimmbarkeit der Anisotropie der den Molekülen zugeordneten Ersatzzillatoren aus den Messungen der Polarisation der Photolumineszenz. — O wyznaczaniu anizotropji przyporządkowanych cząsteczkom oscylatorów wirtualnych na podstawie pomiarów polaryzacji fluorescencji 389

Z. Chrapływyj. On the Lorentz equation of motion in the new electrodynamics. — O równaniu ruchu Lorentza w nowej elektrodynamice 395

S. Mrozowski. Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberdeutrids. — O widmie pasmowym zjonizowanego ciężkiego wodoru rtęci 403

B. Matula. Die Rekursionsformeln der verallgemeinerten Kugelfunktionen. — Wzory rekurencyjne uogólnionych funkcji kulistych 419

I. Adamczewski. Über die Elektrizitätsleitung der durch Röntgenstrahlen ionisierten dielektrischen Flüssigkeiten. II. — O przewodnictwie cieczy dielektrycznych, jonizowanych promieniami Röntgena. II. 427

F. Duschinsky. Zur Methodik der Messung von Fluoreszenzabklingzeiten. 435

J. Starkiewicz. Sur une méthode nouvelle d'enregistrement de coïncidences avec deux compteurs Geiger - Müller. — O nowej metodzie liczenia koincydencyj impulsów liczników Geigera - Müllera 447

T. Dryński. Über die sekundäre Struktur der K - Absorptionskante des Cu in einigen chemischen Verbindungen. — O wtórnej budowie krawędzi K absorpcji Cu w niektórych związkach chemicznych 463

A. Wrzesińska. Über die Absorptions- und Lumineszenzspektren einiger organischer Moleküle. — O widmach absorpcji i luminescencji kilku barwników organicznych 475

A. Kotecki. Die Fluktuationsbanden des sichtbaren Fluoreszenzspektrums des Cd-Dampfes. — Pasma fluktuacyjne w części widzialnej widma fluorescencji pary kadmu 489



	Str. Page
<i>W. Ścisłowski.</i> Über die Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten. — O prądach początkowych w cienkich warstwach parafiny	123
<i>Jerzy Zieliński.</i> Nowy typ iskiernika. — Un nouvel éclateur électrique	135
<i>Jerzy Zieliński.</i> Sur la polarisation des bandes 2540 Å et 2650 Å de fluorescence de la vapeur saturée de mercure. — O polaryzacji pasm 2540 Å i 2650 Å we fluorescencji nasyconej pary rtęci	139
<i>Marjan Puchalik.</i> Dipolmoment und chemische Struktur	145
<i>J. Kreisler.</i> Die Übergangswahrscheinlichkeiten im zweifach angeregten Heliumatom. — Prawdopodobieństwa przejść podwójnie pobudzonego atomu helu	151
<i>A. Piekara.</i> Théorie de l'effet du champ magnétique et électrique sur la constante diélectrique. — Teorja wpływu pola magnetycznego i elektrycznego na stałą dielektryczną	163
<i>M. Wolfke.</i> Les électrons secondaires du neutrino.—Wtórne elektrony neutrino	177
<i>S. Ziemecki.</i> Rock salt absorption of cosmic rays. — Pochłanianie promieni kosmicznych przez sól kamienną	183
<i>Maximilian Plotnikow, jr.</i> Über den photogaskinetischen Effekt	195
<i>Felix Joachim Wiśniewski.</i> Sur les effets Zeeman anormaux	205
<i>Marja Okón.</i> Sur la polarisation des bandes de fluctuation de la fluorescence de la vapeur de zinc. — O polaryzacji pasm fluktuacyjnych we fluorescencji pary cynku	215
<i>Dobiesław Doborzyński.</i> Die Cuthbertson'schen Verhältnisse in der dielektrischen Polarisation der Elemente. — Stosunki Cuthbertsona w polaryzacji dielektrycznej pierwiastków	219
<i>Witold Jacyna.</i> Evaluation de l'échelle thermodynamique. — Obliczenie skali termodynamicznej	243
<i>I. Postępska.</i> Harmonischer Oszillator nach der Dirac'schen Wellengleichung. — Oscylator harmoniczny według równania Diraca	269
<i>L. Jansons.</i> Der Zeemaneffekt der „erzwungenen“ Linien im Heliumspektrum. — Zjawisko Zeemana dla prążków „wymuszonych” widma helu	281
<i>Brunon Piekara.</i> O anomalnem zachowaniu się stałej dielektrycznej niektórych kwasów organicznych w okolicy punktu krzepnięcia. — Sur une anomalie de la constante diélectrique de quelques acides organiques au voisinage du point de solidification	303
<i>A. Jabłoński.</i> Weitere Versuche über die negative Polarisation der Phosphoreszenz. — Dalsze badania ujemnej polaryzacji fosforescencji	311
<i>V. S. Vrkljan.</i> Kritische Bemerkung zu der Abhandlung von B. Čoban: „Die longitudinale Lichtstreuung nach Plotnikow, untersucht an Verbindungen der aliphatischen Reihe und an Stärkelösungen”	325
<i>Lj. Šplait.</i> Antwort auf die Kritik der Arbeit von B. Čoban seitens Herrn Vrkljan	329
<i>Peter Pringsheim.</i> Über den Dichroismus von Farbstoffmolekülen	331
<i>Peter Pringsheim und H. Vogels.</i> Bemerkung über die negative Polarisation gewisser Fluoreszenzbanden von adsorbierten Farbstoffen bei tiefen Temperaturen	341
<i>A. Piekara.</i> Nouveaux appareils de laboratoire pour production des hautes tensions, fonctionnant sur courant continu.—I. „Multiplicateur de tension” et „doubleur de tension”. — Nowe aparaty laboratoryjne do otrzy-	

	Str. Page
mywania wysokich napięć ze źródła prądu stałego. — I „Multiplikator napięcia” i „zdwajacz napięcia”	345
<i>B. Twarowska.</i> Sur les spectres de fluorescence de biacénaphtylidène, de fluorocyclène et de fluorène a l'état solide et en solution. — O widmach fluorescencji biacenaftylidenu, fluorocyklenu i fluorenu w stanie stałym i w roztworze	355
<i>B. Twarowska.</i> Sur les spectres de fluorescence de quelques colorants organiques à l'état solide. — O widmach fluorescencji kilku barwników organicznych w stanie stałym	369
<i>A. Jabłoński.</i> Über die Absorption und die Emission des Lichtes durch orientierte in festen Medien eingebettete Moleküle. — O absorpcji i emisji światła przez uporządkowane zbiory cząsteczek znajdujących się w ośrodkach stałych	371
<i>A. Jabłoński.</i> Über die Bestimmbarkeit der Anisotropie der den Molekülen zugeordneten Ersatzzillatoren aus den Messungen der Polarisation der Photolumineszenz. — O wyznaczaniu anizotropji przyporządkowanych cząsteczkom oscylatorów wirtualnych na podstawie pomiarów polaryzacji fluorescencji	389
<i>Z. Chraplywyj.</i> On the Lorentz equation of motion in the new electrodynamics. — O równaniu ruchu Lorentza w nowej elektrodynamice	395
<i>S. Mrozowski.</i> Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberdeutrids. — O widmie pasmowym zjonizowanego ciężkiego wodorku rtęci	403
<i>B. Matula.</i> Die Rekursionsformeln der verallgemeinerten Kugelfunktionen. — Wzory rekurencyjne uogólnionych funkcyj kulistych	419
<i>I. Adamczewski.</i> Über die Elektrizitätsleitung der durch Röntgenstrahlen ionisierten dielektrischen Flüssigkeiten. II. — O przewodnictwie cieczy dielektrycznych, jonizowanych promieniami Röntgena. II.	427
<i>F. Duschinsky.</i> Zur Methodik der Messung von Fluoreszenzabklingzeiten.	435
<i>J. Starkiewicz.</i> Sur une méthode nouvelle d'enregistrement de coïncidences avec deux compteurs Geiger - Müller. — O nowej metodzie liczenia koincydencyj impulsów liczników Geigera - Müllera	447
<i>T. Dryński.</i> Über die sekundäre Struktur der K - Absorptionskante des Cu in einigen chemischen Verbindungen. — O wtórnej budowie krawędzi K absorpcji Cu w niektórych związkach chemicznych	463
<i>A. Wrzesińska.</i> Über die Absorptions- und Lumineszenzspektren einiger organischer Moleküle. — O widmach absorpcji i luminescencji kilku barwników organicznych	475
<i>A. Kotecki.</i> Die Fluktuationsbanden des sichtbaren Fluoreszenzspektrums des Cd-Dampfes. — Pasma fluktuacyjne w części widzialnej widma fluorescencji pary kadmu	489



SPIS RZECZY ZESZ. 4 TOMU IV.

TABLE DES MATIERES DU FASC. 4, VOL. IV.

	Str. Page
<i>Peter Pringsheim.</i> Über den Dichroismus von Farbstoffmolekülen	331
<i>Peter Pringsheim und H. Vogels.</i> Bemerkung über die negative Polarisation gewisser Fluoreszenzbanden von adsorbierten Farbstoffen bei tiefen Temperaturen	341
<i>A. Piekara.</i> Nouveaux appareils de laboratoire pour production des hautes tensions, fonctionnant sur courant continu. — I. „Multiplicateur de tension” et „doubleur de tension”. — Nowe aparaty laboratoryjne do otrzymywania wysokich napięć ze źródła prądu stałego. — I. „Multiplikator napięcia” i „zdwajacz napięcia”	345
<i>B. Twarowska.</i> Sur les spectres de fluorescence de biacénaphthylidène, de fluorocyclène et de fluorène a l'état solide et en solution. — O widmach fluorescencji biacenaftylidenu, fluorocyklenu i fluorenu w stanie stałym i w roztworze	355
<i>B. Twarowska.</i> Sur les spectres de fluorescence de quelques colorants organiques à l'état solide. — O widmach fluorescencji kilku barwników organicznych w stanie stałym	369
<i>A. Jabłoński.</i> Über die Absorption und die Emission des Lichtes durch orientierte in festen Medien eingebettete Moleküle. — O absorpcji i emisji światła przez uporządkowane zbiory cząsteczek znajdujących się w ośrodkach stałych	371
<i>A. Jabłoński.</i> Über die Bestimmbarkeit der Anisotropie der den Molekülen zugeordneten Ersatzoszillatoren aus den Messungen der Polarisation der Photolumineszenz. — O wyznaczaniu anizotropji przyporządkowanych cząsteczkom oscylatorów wirtualnych na podstawie pomiarów polaryzacji fluorescencji	389
<i>Z. Chrapływyj.</i> On the Lorentz equation of motion in the new electrodynamics. — O równaniu ruchu Lorentza w nowej elektrodynamice	395
<i>S. Mrozowski.</i> Über das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberdeutrids. — O widmie pasmowem zjonizowanego ciężkiego wodorku rtęci	403
<i>B. Matula.</i> Die Rekursionsformeln der verallgemeinerten Kugelfunktionen. — Wzory rekurencyjne uogólnionych funkcyj kulistych	419
<i>I. Adamczewski.</i> Über die Elektrizitätsleitung der durch Röntgenstrahlen ionisierten dielektrischen Flüssigkeiten. II. — O przewodnictwie cieczy dielektrycznych, jonizowanych promieniami Röntgena. II.	427

<i>F. Duschinsky.</i> Zur Methodik der Messung von Fluoreszenzabklingzeiten.	435
<i>J. Starkiewicz.</i> Sur une méthode nouvelle d'enregistrement de coïncidences avec deux compteurs Geiger - Müller. — O nowej metodzie liczenia koincydencyj impulsów liczników Geigera - Müllera	447
<i>T. Dryński.</i> Über die sekundäre Struktur der <i>K</i> -Absorptionskante des <i>Cu</i> in einigen chemischen Verbindungen. — O wtórnej budowie krawędzi <i>K</i> absorpcji <i>Cu</i> w niektórych związkach chemicznych	463
<i>A. Wrzesińska.</i> Über die Absorptions- und Lumineszenzspektren einiger organischer Moleküle. — O widmach absorpcji i luminescencji kilku barwników organicznych	475
<i>A. Kotecki.</i> Die Fluktuationsbanden des sichtbaren Fluoreszenzspektrums des <i>Cd</i> -Dampfes. — Pasma fluktuacyjne w części widzialnej widma fluorescencji pary kadmu	489