# P. 4/36 ACTA PHYSICA POLONICA

TOM V VOLUME V

### WYKŁADY NA MIĘDZYNARODOWYM ZJEŻDZIE FIZYKÓW POŚWIĘCONYM FOTOLUMINESCENCJI WARSZAWA, 20-25 MAJA 1936

RAPPORTS PRÉSENTÉS À LA RÉUNION INTERNATIONALE DE PHOTOLUMINESCENCE VARSOVIE, 20--25 MAI 1936



WARSZAWA 1936 WYDANE Z ZASIŁE FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ



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

Przewodniczący — Président:

Czesław Białobrzeski, 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 Pilsudskiego w Warszawie
- Dr. Stanisław Mrozowski, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie

Dr. Wacław Werner, Docent Politechniki Warszawskiej

- Członkowie Zarządu, Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa Membres du Conseil, Présidents des Sections de la Société:
  - Dr. Aleksander Jabloński, Docent Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego, Przewodniczący Oddziału Warszawskiego
  - Dr. Zygmunt Klemensiewicz, Profesor Politechniki Lwowskiej, Przewodniczący Oddziału Lwowskiego
  - Dr. Henryk Niewodniczański, Docent Uniwersytetu Stefana Batorego, Przewodniczący Oddziału Wileńskiego
  - Dr. Jan Weyssenhoff, Profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, Przewodniczący Oddziału Krakowskiego.

### Adres Zarządu Głównego Towarzystwa Adresse du Conseil de la Société

Warszawa, Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu, ul. Oczki 3 Varsovie, Institut de Physique Théorique de l'Université, 3, rue Oczki.

### Adres Redakcji "Acta Physica Polonica" Adresse de la Rédaction des "Acta Physica Polonica"

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu, ul. Hoża 69 Varsovie, Institut de Physique Expérimentale de l'Université 60 rue Hoża.

> Redaktor: Prof. Dr. Stefan Pieńkowski. Wydawca: Polskie Towarzystwo Fizyczne.

## ACTA PHYSICA POLONICA



## ACTA PHYSICA POLONICA

### TOM V volume v

### WYKŁADY NA MIĘDZYNARODOWYM ZJEŹDZIE FIZYKÓW POŚWIĘCONYM FOTOLUMINESCENCJI WARSZAWA, 20-25 MAJA 1936

RAPPORTS PRÉSENTÉS À LA RÉUNION INTERNATIONALE DE PHOTOLUMINESCENCE VARSOVIE, 20-25 MAI 1936



WARSZAWA 1936 wydane z zasiłku funduszu kultury narodowej



Drukarnia i Litografja "JAN COTTY", w Warszawie, Kapucyńska 7.

### SPIS RZECZY TOMU V.

### TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME V.

Str.

	Page
Der erste Internationale Photolumineszenzkongress in Warschau. Vorwort	
von Peter Pringsheim	VII
Wolfgang Finkelnburg. Kontinuierliche Fluoreszenz- und Absorptionsspektren.	1
W. Hanle. Polarisation der Fluoreszenz sowie ihre elektrische und magne-	
tische Beeinflussung	21
W. Kapuściński. Über die Abklingung und Anklingung der Fluoreszenz von	
Dämpfen, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	39
A. Kastler. Fluorescence de la vapeur de mercure produite par excitation	
double ,	59
V. Kondratjew. Lumineszenz der Flammen	65
G. Landsberg und L. Mandelstam. Selektive Lichstreuung im Quecksil-	
berdampf , , ,	79
S. Mrozowski. Polarisation der Fluoreszenz von zweiatomigen Dämpfen und	
ihre Beinflussung durch Stösse	85
W. Cram, W. Finkelnburg, W. Kapuściński und S. Mrozowski. Ergänzende	
Bemerkungen zu Vorträgen Finkelnburg und Mrozowski.	107
H. Niewodniczański. Verbotene Spektrallinien	111
S. Pieńkowski. Influence du champ magnétique sur la fluorescence des molé-	
cules diatomiques	127
R. Rompe. Lichtquellen ,	151
B. Rosen. Étude sur la prédissociation induite des molécules $S_2$ , $Se_2$ et $Te_2$ .	193
Paul Soleillet. Sur les paramètres caractérisant la polarisation dans la fluore-	
scence et leurs applications	207
P. Swings. Les spectres de résonance des molécules diatomiques	215
A. Terenin. La photoluminescence des molécules organiques à l'état gazeux.	229
F. Duschinsky. Über das Abklingen der Fluoreszenz von Farbstofflösungen .	255
A. Jabloński, Uber einige optische Eigenschaften der in festen und flüssigen	
Medien eingebetteten Moleküle	271
K. S. Krishnan and P. K. Seshan. On the Fluorescence Spectra of Impurity	
Molecules included in Crystals	289
W L Lewschin. Recherches sur la décroissance de la luminescence et le mé-	
canisme d'émission de différentes substances	301
Jean Perrin, L'induction moléculaire	319
Francis Perrin. Diminution de la polarisation de la fluorescence des solutions	
résultant du mouvement brownien de rotation .	335

R. W. Pohl. Über die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle.	349
Peter Pringsheim. Fluoreszenz und Phosphoreszenz adsorbierter Farbstoffe .	361
Karl Przibram. Über Radio-Photolumineszenz	377
Radu Titeica. Fluorescence et absorption des hydrocarbures à noyaux ben-	
zéniques	381
R. Tomaschek. Über Lenardphosphore unter besonderer Berücksichtigung der	
Phosphore mit linienhafter Emission	393
V. S. Vrkljan. Zur Frage des Auftretens einer anomalen Depolarisation und	
des Mie-Effektes bei kritischer Opaleszenz	409
S. I. Wavillow Die Auslöschung der Fluoreszenz in Lösungen.	417

### Der erste internationale Photolumineszenzkongress in Warschau.

#### Vorwort

### von Peter Pringsheim in Brüssel.

In der Zeit vom 20. bis 25. Mai 1936 tagte in Warschau ein internationaler Photolumineszenzkongress. Die erste Anregung zu diesem Unternehmen geht auf Besprechungen zwischen Warschauer Physikern und einigen russischen Spezialisten der Fluoreszenzforschung zurück, bei denen eine Zusammenkunft polnischer und russischer Physiker, die sich mit Problemen der Photolumineszenz beschäftigen, verabredet wurde. Nachdem es sich durch Briefwechsel mit Gelehrten anderer Nationalitäten herausgestellt hatte, dass für eine solche Veranstaltung ein allgemeineres Interesse bestand, wurde der Rahmen der Unternehmung erweitert und die Abhaltung eines internationalen Kongresses beschlossen. Als Ort einer solchen Tagung war Warschau, das seit Jahren dank dem Wirken seines derzeitigen Universitätsrektors, des Herrn Pieńkowski, eine der Hauptzentralen der Lumineszenzforschung ist, von vorne herein prädestiniert.

Es wurde demnach ein Organisationkomitee aus Vertreten des Instituts für Experimentalphysik der J. Piłsudski-Universität und der polnischen physikalischen Gesellschaft gebildet, und dieses verschickte an alle bekannten Forscher auf dem Gebiete der Photolumineszenz persönliche Einladungen. Wenn auch einige Gelehrte, auf deren Mitwirkung der grösste Wert gelegt worden wäre — wie J. Franck, Lord Rayleigh, R. W. Wood u. a. m. aus praktischen Gründen die Einladung nicht annehmen konnten, war doch die Zahl der Zusagen bei weitem überwiegend. Jeder der eingeladenen Herren und ebenso eine Anzahl von polnischen Physikern übernahm nach Abmachung mit dem Sekretariat des Organisationskomitees das Referat über ein von ihm besonders gepflegtes Spezialgebiet. Die Mehrzahl der im ganzen 29 Referate war bei Eröffnung des Kongresses in der Form von Korrekturbogen bereits in den Händen der Teilnehmer, was eine Vorbereitung der Diskussion weitgehend erleichterte.

Die Enttäuschung war allgemein sehr gross, als am Eröffnungstage bekannt wurde, dass die russischen Vertreter nicht kommen konnten; denn nicht nur hatten sie ja bei dem ganzen Plan mit Pate gestanden, sondern ihre Anwesenheit hätte in Anbetracht der vielseitigen und wertvollen Arbeit, die sie seit Jahren auf unserem Gebiete geleistet haben, und die auch in den von ihnen eingesandten Referaten auf glänzendste zum Ausdruck kommt, in wissenschaftlicher wie in menschlicher Hinsicht dem Kongress sehr zum Vorteil gereicht. Auch von den anderen auswärtigen Referenten hatten fünf (Kastler, Krishnan, J. Perrin, Przibram, Rosen) in letzter Stunde absagen müssen, se dass die Zahl der Referate — das von J. Perrin übernahm Herr F. Perrin, das von Kastler, Herr Soleillet - sich auf 19 beschränkte. Die Gesamtzahl der zum Kongress gemeldeten Teilnehmer betrug 149; naturgemäss überwiegen in der Liste der Kongress-Mitglieder die polnischen Staatsangehörigen — es befinden sich unter ihnen auch viele jüngere Physiker: Doktoranden und Kandidaten, die auf diese Weise ihr frühzeitig erwecktes Interesse für die Wissenschaft bekundeten. Dazu gesellten sich Gäste aus Belgien, Deutschland, Frankreich, Jugoslavien, Lettland, Rumänien und den Vereinigten Staaten.

Die feierliche Eröffnungssitzung im grossen Hörsaal des Instituts fur Experimentalphysik wurde durch eine Ansprache des Vorsitzenden des Organisationskomitees, des Rektors Prof. S. Pieńkowski eingeleitet. Nachdem dann auf dessen Vorschlag durch Acclamation P. Pringsheim zum Präsidenten und A. Jabłoński zum Generalsekretär des Kongresses, sowie für jede einzelne Sitzung ein Leiter gewählt worden waren, gab der Herr Minister für öffentlichen Unterricht Prof. W. Świętosławski in warmen Worten seinem Interesse für unsere Wissenschaft und seinen Wünschen für einen erfolgreichen Verlauf der Tagung Ausdruck. Daran schlossen sich noch Ansprachen des Dekans der Fakultät, Prof. S. Mazurkiewicz und des Vorsitzenden der polnischen physikalischen Gesellschaft, Prof. C. Białobrzeski, worauf zu den wissenschaftlichen Vorträgen übergegangen wurde.

Die Referate waren nach einem schon vom Organisationskomitee sorgfältig vorbereiteten Programm in zwei Gruppen geteilt worden, deren erste die Lumineszenz von Gasen und Dämpfen umfasste, während die zweite sich auf kondensierte Systeme bezog; innerhalb jeder Gruppe folgten sich Vorträge alphabetisch nach den Namen der Referenten. Durchschnittlich wurden in jeder Sitzung drei Referate erledigt, wobei im allge meinen vor- und nachmittags je eine Sitzung stattfand. Einige Nachmittage waren für Ausflüge und gesellige Veranstaltungen frei gelassen. Es zeigte sich sehr bald, dass die starke Verminderung der Referatezahl infolge von Absagen in einer Beziehung fast von Vorteil war; denn wenn es der Strenge der Sitzungsleiter auch im allgemeinen gelang, die Vortragenden selbst zur Einhaltung der ihnen bewilligten Zeit von einer halben Stunde zu veranlassen, so schloss sich fast an jeden einzelnen Vortrag eine Diskussion an, die diese Zeit um ein bedeutendes überschritt und die niemand zu verkürzen wünschte, da in ihr ja der Hauptzweck des Kongresses: ein fruchtbarer Gedankenaustausch zwischen allen Teilnehmern zu sehen war. Aus diesem Grunde wurde auch die anfangs gehegte Absicht aufgegeben, die ohnehin gedruckt vorliegenden Vorträge der nicht erschienenen Referenten vorlesen zu lassen. Die Diskussionen, manchmal in Colloquien oder Privatunterhaltungen ausartend, setzten sich dann auch nach Schluss der eigentlichen Sitzungen in den neben Hörsaal den Kongressisten in dankenswerter Weise stets offen stehenden Erfrischungsräumen, in denen ihnen von freundlichen Händen Tee und sonstige Labung gereicht wurden, oft stundenlang fort; selbst bei den verschiedenen Veranstaltungen rein geselliger Art: Ausflügen in die Umgebung, Dampferfahrt auf der Weichsel. Festessen im Hotel d'Europe wollten sie nicht verstummen - ein deutliches Zeichen für die vielseitige Anregung, die allen Anwesenden durch die Vorträge zuteil wurde.

Einen besonderen Höhepunkt des Kongresses bildete der Empfang durch den Herrn Staatspräsidenten Prof. Dr. I. Moßcicki im Königlichen Schloss. Dieser liess nicht nur sämtliche Kongressmitglieder sich einzeln vorstellen, sondern er verweilte dann mehr als eine Stunde am Theetisch in lebhafter Unterhaltung in ihrer Mitte, durch zahlreiche Äusserungen und Fragen beweisend, wie sehr er trotz aller Sorgen des Staatsmannes noch ganz Mann der Wissenschaft geblieben ist und an allem, was mit ihr zusammenhängt, den regsten Anteil nimmt.

So können denn die Veranstalter dieses ersten Photolumineszenzkongresses mit lebhafter Genugtuung über den grossen Erfolg ihrer Unternehmung, der nicht zuletzt der musterhaften Vorbereitung durch das Organisationskomitee ermöglicht wurde, die Teilnehmer und Gäste aber mit Dankbarkeit für das ihnen Gebotene und alle zusammen mit Freude über den reichen wissenschaftlichen Gewinn und die schöne Zusammenarbeit, der jeder Missklang fern blieb, auf diese Tagung zurückblicken. Ihre Ergebnisse werden, soweit sich das im Druck tun lässt, im vorliegenden Band der Acta Physica Polonica in Gestalt von 27 Referaten <sup>1</sup>) nebst den sich anschliessenden Diskussionsbemerkungen zusammengefasst.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Manuskripte der beiden fehlenden Referate der Herren Beutler und Obreimow sind leider der Redaktion nicht zugestellt worden.



Wolfgang Finkelnburg (Darmstadt).

### Kontinuierliche Fluoreszenz- und Absorptionsspektren.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt.

(Eingegangen am 19. März 1936).

Im Rahmen des Gesamtthemas der Photolumineszenz sollen in diesem Referat die kontinuierlichen Fluoreszenzspektren und die mit ihnen in direktem Zusammenhang stehenden Absorptionskontinua behandelt werden. Dabei müssen wir zunächst ein Wort über die Abgrenzung unseres Stoffes sagen.

Im weitesten Sinn sind Fluoreszenzspektren alle als Folge von Lichteinstrahlung emittierten Spektren, und wir haben vier Primärprozesse, als deren Ergebnis Fluoreszenzspektren auftreten können, und zwar Photo-Anregung und -Ionisation von Atomen sowie Photo-Anregung und Photodissoziation von Molekülen. Wir müssen also konsequenterweise auch die als Folge der Photoionisation von Atomen auftretenden Spektren (Grenzkontinua und Bremsspektren) als Fluoreszenzstrahlung bezeichnen, da zwischen der Atomanregung und darauf folgender Emission einerseits und der Ionisation mit anschliessender Rückkehr des Elektrons in den Atom verband unter Strahlung andererseits kein grundsätzlicher Unterschied besteht. Das Gleiche gilt für das mögliche Auftreten von Rekombinationskontinua, die nach vorhergegangener Photodissoziation von Molekülen bei deren Wiedervereinigung emittiert werden können und dementsprechend auch Fluoreszenz-Kontinua darstellen. Da diese als Folge von Photoionisation und Photodissoziation auftretenden Kontinua, von denen erstere in der Astrophysik eine nicht unbedeutende Rolle spielen, gegenüber den durch Stoss- oder thermische Ionisation bzw. Dissoziation angeregten entsprechenden Kontinua aber keine prinzipiellen Unterschiede zeigen, soll

hier nicht auf sie eingegangen werden. Wir wollen uns vielmehr auf die Fluoreszenzspektren im engeren Sinn beschränken, die als Folge von Fhotoanregung von Atomen und Molekülen beobachtet werden, und deren Untersuchung wegen der gegenüber andern Anregungsbedingungen viel exakteren Kenntnis des Anregungsvorgangs (Wellenlänge und Intensität des absorbierten Lichts) zu besonders interessanten Ergebnissen geführt hat.

Wenn dabei den *kontinuierlichen* Fluoreszenzspektren und den mit ihnen in direktem Zusammenhang stehenden Absorptionskontinua dieses besondere Referat gewidmet ist, so nicht, weil hier etwas grundsätzlich Andersartiges als bei den diskreten Fluoreszenzspektren vorläge, sondern weil die *Methoden* der Untersuchung der kontinuierlichen Fluoreszenzspektren und der Ermittlung der Wechselwirkung der an ihrer Emission beteiligten Partner in der Kontinua-Spektroskopie (<sup>1</sup>) völlig andere sind als in der Spektroskopie der diskreten Linien und Banden.

Wir untersuchen zunächst, auf welche Weise kontinuierliche Fluoreszenzspektren zu Stande kommen, um dann auf die Methoden und Ergebnisse ihrer Untersuchung einzugehen.

Ein ungestörtes Atom absorbiert und fluoresziert natürlich mono chromatisch (Linienfluoreszenz); ebenso strahlt ein durch Lichtabsorption angeregtes Molekül ein diskretes Fluoreszenzspektrum (Bandenfluoreszenz) aus \*). Steht dagegen ein durch Einstrahlung angeregtes Atom im Augenblick der Fluoreszenz-Emission in Wechselwirkung mit einem störenden Teilchen (Emission im Stoss), so entspricht der kontinuierlich veränderlichen, von der gegenseitigen Entfernung abhängigen Wechselwirkung der beiden Atome auch eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Energiewerten. Das Fluoreszenzspektrum eines solchen Systems wird folglich ein mehr oder weniger ausgedehntes Kontinuum sein, das aber in enger Beziehung zur Wellenlänge des ungestörten Atomübergangs (Atom linie) steht. Ähnliche Kontinua müssen wir beobachten, wenn bereits das primär absorbierende System kein freies Atom ist, sondern dieses unter der Wirkung zwischenatomarer Anziehungskräfte (v. d. Waals-Kräfte) mit einem oder mehreren benachbarten Teilchen ein engeres System bildet. das nun als locker gebundenes van der Waals-Molekül [Hq2, (O2)2] absorbiert und fluoresziert.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Fällen, deren ersterer durch Oldenbergs Hg-Edelgas-Spektren und deren letzterer

<sup>\*)</sup> Im Prinzip können durch Übergänge vom angeregten zu einem tieferen unstabilen Molekülzustand (Abstossungskurve) auch bei valenzmässig gebundenen echten Molekülen Fluoreszenz-Kontinua auftreten, doch sind die oberen Zustände solcher Kontinua durch Absorption im Allgemeinen nicht erreichbar.

durch das bestuntersuchte v. d. W. - Molekül  $Hg_2$  repräsentiert werden, besteht nicht, da wir es in beiden Fällen mit der Emission zweier in Wechselwirkung stehender Teilchen zu tun haben (<sup>2</sup>).

Der wesentlichste Schritt zur Deutung des Spektrums ist die Ermittlung des Verlaufs des Wechselwirkungspotentials mit dem Abstand der Teilchen (Potentialkurve), weil wir damit einen Blick in die Struktur des emittierenden Systems tun. Die die klassischen Bewegungen der Atome im System, sei es in Form von Schwingungen oder aperiodischen Stossbewegungen, wellenmechanisch beschreibenden Kernbewegungs-Eigenfunktionen lassen sich, wenn die Potentialkurve U(r) sowie die kinetische Energie E der Atome ermittelt ist, in bekannter Weise berechnen.

Unsere Aufgabe ist also, aus dem Spektrum auf den Verlauf der Potentialkurven der kombinierenden Zustände des Molekülsystems zu schliessen. Für unsere Behandlung der kontinuierlichen Fluoreszenzspektren interessieren uns dabei nur die van der Waals-Moleküle, d. h. solche Systeme von Atomen, die im Grundzustand nicht durch Valenzkräfte, sondern nur durch Kräfte zweiter Ordnung gebunden sind (in angeregten Zuständen dagegen kommt, wie wir sehen werden, auch bei van der Waals-Molekülen Valenzbindung vor). Die aus der Deutung dés Spektrums erfolgende Festlegung des Potentialkurvenverlaufs muss stets aufbauen auf dem bereits durch die Molekültheorie bestimmten allgemeinen Charakter dieser Kurven und kann nur richtig sein, wenn die aus dem Spektrum erschlossene Kurve die aus der Theorie folgenden allgemeinen Eigenschaften besitzt (<sup>2</sup>). Mit diesen müssen wir uns also zunächst befassen.

-

1

10

1

de de Für den Grundzustand der van der Waals-Moleküle ergibt die auf London zurückgehende Theorie der van der Waals-Kräfte (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>) den Verlauf der Potentialkurve in dem Gebiet, in dem noch keine Störung der Elektronenwolken stattfindet, und erlaubt damit die Bestimmung des Gleichgewichts-Kernabstands  $r_0$  und der Bindungsenergie D in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.  $r_0$  liegt bei etwa 3 —  $5.10^{-8}$  cm, D besitzt die Grössenordnung 0,01 — 0,1 Volt. Das Potential fällt nach grösseren Kernabständen zu mit  $r^{-3}$  ab, und zwar ergibt es im Grundzustand stets Anziehung.

Bei angeregten Zuständen von van der Waals-Molekülen, also im einfachsten Fall bei der Wechselwirkung eines angeregten und eines normalen Atoms, sind drei Fälle zu unterscheiden.

Ist zwischen den beiden Partnern in diesem Zustand infolge tiefgreifender Elektronen-Umordnung Valenzbindung möglich, so zeigt die Potentialkurve ein tiefes Minimum (Grössenordnung 1 Volt) bei sehr kleinem Kernabstand (etwa 1 Å. E.). Das Potential fällt mit  $e^{-\alpha r}$  nach aussen ab, und erst bei grossen Kernabständen r > 5 A. E. kommt das mit  $r^{-6}$  gehende van der Waals-Potential zur Geltung.

Ist im angeregten Zustand Elektronenbindung nicht möglich, so ist der Kurvenverlauf im Allgemeinen durch das aus der Londonschen Theorie folgende van der Waals-Potential, das also mit  $r^{-6}$  geht. gegeben. Es resultiert bei angeregten Zuständen aber nicht wie im Grund zustand stets Anziehung, sondern Abstossung oder Anziehung je nach der gegenseitigen Lage der Energieniveaus der beiden Molekülpartner (\*).

Ein Sonderfall liegt bei Molekülen aus gleichen Partnern vor. Da bei diesen die Anregungsenergie des einen Partners auch vom andern auf genommen werden kann, treten weitreichende, mit  $r^{-4}$  gehende Resonanz kräfte auf, und zwar spaltet jeder angeregte Elektronenzustand eines solchen Moleküls in je einen anziehenden und einen abstossenden Zustand auf.

Ein Wort muss noch über den kernnahen Teil aller Potentialkurven gesagt werden, der bekanntlich stets stark ansteigt, weil die Elektronenwolken einer immer weiter gehenden Annäherung der Atome einen immer steigenden Widerstand entgegensetzen. Einzelheiten über den Verlauf dieses kernnahen Teils der Potentialkurven sind nicht bekannt (<sup>5</sup>). Wegen der Vergrösserung des Atomdurchmessers bei Anregung ist es aber sinnvollanzunehmen, dass der Anstieg bei umso grösserem Kernabstand erfolgt, je höher angeregt das Atom ist. Diese Annahme ist mit dem spektroskopischen Befund in bester Übereinstimmung.

Haben wir uns so eine Übersicht über die in einem Einzelfall zu erwartenden Potentialkurven gemacht und mit ihrer Hilfe für die verschiedenen Werte der kinetischen Energie der Molekül-Partner die Kernbewegungseigenfunktionen bestimmt, so erhalten wir den Zusammenhang zwischen den Potentialkurven und Eigenfunktionen der kombinierenden Zustände und dem Spektrum, wenn wir die Besetzung der kombinierenden Zustände und die Übergangsregeln kennen. Für den Grundzustand sind die Besetzungszahlen bei bekannter Temperatur aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz leicht zu berechnen, für die angeregten Zustände ergeben sie sich bei Fluoreszenzanregung direkt aus dem Absorptionsspektrum.

Schwieriger ist es mit den Übergangswahrscheinlichkeiten. Ihre Berechnung erfordert die Auswertung von Integralen über die Eigenfunktionen der kombinierenden Zustände, und diese Eigenfuktionen sind von den Koordinaten der Kerne wie auch aller Elektronen des Moleküls abhängig. Zur Vereinfachung des Verfahrens wird deshalb meist angenommen (Franck - Condon - Prinzip), dass Elektronenbewegung und Schwingung angenähert separierbar sind, die Molekül-Eigenfunktionen bei Vernachlässigung der Rotation also als Produkt eines nur von den Koordinaten der Elektronen und eines nur vom Kernabstand abhängigen Anteils dargestellt werden können. Das Franck - Condon - Prinzip nimmt dabei den von den reinen Elektroneneigenfunktionen herrührenden Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit als unabhängig von der Bewegung der Kerne an und berücksichtigt zur Ermittlung der relativen Intensität (Inten sitätsverteilung) des Spektrums nur die Variation der Schwingungseigenfunktionen der kombinierenden Zustände mit dem Kernabstand.

Der Referent hat nun vor einiger Zeit ausführlich begründet (2), (6). dass diese Annahme zwar bei den mit nur kleiner Kernabstandsänderung schwingenden echten Molekülen eine ausreichende Näherung darstellen kann, bestimmt aber nicht mehr für van der Waals-Moleküle, bei denen wir es mit Schwingungen sehr grosser Amplitude oder gar mit aperiodischen Stoss-Bewegungen zu tun haben. Dass bei diesen Bewegungen von Molekülen das Franck - Condon - Prinzip versagen muss, zeigt der Übergang zur Dissoziation, bei der die Bewegung der Kerne ja zu einer völligen Umordnung der Elektronenhüllen führen muss. Dass sogar bei Bewegungen stabiler Moleküle  $(H_2)$  über einen relativ kleinen Kernabstandsbereich die Anwendung des Franck - Condon - Prinzips zu völlig falschen Ergebnissen führen kann, haben Coolidge, James und Present (7) soeben gezeigt. Es sei dabei betont, dass es sich hierbei um ganz grobe Effekte handeln kann und man das Franck - Condon -Prinzip daher nicht einmal als erste Näherung bedenkenlos anwenden darf. Es muss vielmehr stets der Beitrag der kernabstandsabhängigen Elektro nenanordnung zur Übergangswahrscheinlichkeit berücksichtigt werden. Für den Fall eines verbotenen Atomübergangs, aus dem bei Störung des emittierenden Atoms durch ein anderes ein erlaubter Molekülübergang entstehen kann, ist dies schon vor einigen Jahren vom Referenten betont worden (8). Wir werden darauf bei der Besprechung der einzelnen Fluoreszenzkontinua später zurückkommen.

Wir gehen nun zu den Methoden der experimentellen Untersuchung der Spektren über. Das Prinzip ist stets der Vergleich von Absorptions und Fluoreszenzspektrum. Denn da die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei kombinierenden Zuständen ja für Absorption und Fluoreszenz-Emission die gleiche ist, rühren die Unterschiede dieser Spektren von der verschiedenen Besetzung der kombinierenden Energieniveaus her. Die Beobachtung der Veränderung des Spektrums bei willkürlicher Variation eines der beiden Termsysteme gestattet also ersichtlich die Bestimmung des Verlaufs der betreffenden Potentialkurven, über deren allgemeinen Cha rakter wir ja, wie oben besprochen, schon durch die Molekültheorie unterrichtet sind. Zur Veränderung der Besetzung der Energieniveaus im Elektronen-Grundzustand haben wir das einfache Mittel der Variation der Temperatur des absorbierenden Gases oder Dampfes, und tatsächlich ist die Untersuchung des Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von der Temperatur ein viel angewandtes Mittel besonders zur Messung der Dissoziationsenergie des Grundzustands (Verlauf der Potentialkurve im Gebiet des Minimums).

Die Variation der Besetzung der Niveaus im angeregten Elektronenzustand geschieht bei Fluoreszenzanregung leicht durch Anregung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen, und hierin liegt der Hauptvorteil der Fluoreszenzmethode, die je nach der Art des betreffenden Falls noch in den verschiedensten Ausführungsformen angewandt werden kann. So ist eine weitere aufschlussreiche Methode die Fluoreszenzanregung durch Einstrahlung einer Resonanzlinie eines der das Molekül bildenden Atome (Cd-Linie bei der Untersuchung des Cd2-Spektrums). Die Beobachtung des dann in Fluoreszenz emittierten Molekülspektrums lässt Schlüsse zu auf den Ablauf des Stossprozesses, den das absorbierende Atom zwischen Absorption und Fluoreszenzemission erlitten hat. Auch in diesem Fall gibt die Untersuchung bei Temperaturvariation wegen der damit veränderten Energie der einzelnen Stösse eine erweiterte Kenntnis des Potentialkurvenverlaufs. Endlich gestattet die Untersuchung der relativen Intensität der atomaren und der molekularen Absorption und Emission durch Einstrahlung einer Atomlinie einerseits und einer nur durch Moleküle absorbierbaren Frequenz andererseits Schlüsse auf den zu Molekülen assoziierten Anteil der Gasatome, besonders wenn man auch hier noch die Temperaturvariation zu Hilfe nimmt. Es sind hiermit nur die wichtigsten Untersuchungsmethoden erwähnt worden, für die in den etwa 140 über das Hg.-Spektrum erschienenen Veröffentlichungen sich äusserst interessante Beispiele vorfinden (1a).

Bleiben aber trotz Anwendung aller im Einzelfall möglichen Methoden noch Zweifel über die Deutung von Einzelheiten eines Spektrums bestehen, so bleibt als letzte Möglichkeit noch der Vergleich mit prinzipiell analog gebauten Spektren, die sich von dem zu untersuchenden nur in theoretisch bekannter Weise unterscheiden. So erwartet man für die Spektren der Reihe  $Hg_2$ ,  $Cd_2$ ,  $Zn_2$  zwar in Übereinstimmung mit der Beobachtung grundsätzlich ähnliche Spektren, aber wegen der sehr verschiedenen Kernladung eine in der angegebenen Reihenfolge abnehmende Wechselwirkung von Bahnimpuls und Spin, damit aber auch eine in der gleichen Reihenfolge abnehmende Intensität der Triplettspektren relativ zu den Singulettspektren. Wir haben damit ein neues Hilfsmittel für die Zuordnung der Spektren dieser Reihe, das z. B. erst die Zuordnung des lange strittigen  $Hg_2$ -Bands  $\lambda$  1690 Å zum 2<sup>1</sup>S-Atomterm ermöglicht hat (<sup>8</sup>), (<sup>9</sup>).

In ähnlicher Weise ist die Deutung der Metall-Edelgas-Spektren erst. durch den Vergleich der Spektren von Molekülreihen möglich geworden. indem man einmal für das mit dem angeregten Metallatom wechselwirkende Edelgasatom der Reihe nach *He*, *Ne*, *A*, *Kr* und *Xe* einsetzte (<sup>10</sup>) und andererseits den Unterschied im Spektrum etwa von *HgHe* und *TlHe* beachtete, also bei gleichem Edelgas das angeregte Metallatom wechselte (<sup>11</sup>).

Ungleich schwieriger als in den hier zu besprechenden Fällen ist natürlich der Schluss auf die Struktur der Moleküle, wenn Emissionsspektren nicht beobachtbar sind, wie z. B. bei dem unter den van der Waals-Molekülen jetzt im Mittelpunkt des Interesses stehenden  $(O_2)_2$ . Hier sind zur Ergänzung der allein möglichen Absorptionsuntersuchungen die aufangs besprochenen theoretischen Gesichtspunkte zur Deutung von ausschlaggebender Wichtigkeit.

Hier aber haben wir uns ja nur mit den Fluoreszenzspektren zu beschäftigen. Da sind es namentlich zwei Gruppen von van der Waals-Molekülen, auf die die hier behandelten Untersuchungsmethoden konsequent angewandt worden sind, und über deren kontinuierliche Fluoreszenzspektren hier berichtet werden muss, und zwar die Quecksilber-Edelgas-Moleküle (<sup>10</sup>), (<sup>11</sup>) und die van der Waals-Moleküle der Reihe  $Hg_2$ ,  $Cd_2$  und  $Zn_2$  (<sup>12</sup>).

Die von Oldenberg (<sup>10</sup>) eingehend untersuchten kontinuierlichen Fluoreszenzspektren der Quecksilber-Edelgas-Moleküle sind besonders bemerkenswert, weil ihre Bearbeitung unternommen wurde mit dem klaren Ziel, gerade das Zusammenwirken von Atom-Anregungsenergie und kinetischer Stossenergie bei der Fluoreszenz-Emission zu untersuchen, dem die Fluoreszenz-Kontinua der van der Waals-Moleküle ihre Existenz verdanken. Eingestrahlt wurde die Hg-Resonanzlinie  $\lambda$  2537 in ein Gemisch von Atmosphärendruck Edelgas mit 1/1000 mm Hg-Dampf. Beobachtet wurden beiderseits der Hg-Linie 2537 Å schmale kontinuierliche Spektren von bis zu 50 Å Ausdehnung mit sehr feiner angedeuteter Struktur auf der langwelligen Seite und im allgemeinen zwei deutlichen Intensitätsmaxima auf der kurzwelligen Seite der Atomlinie. Die Kontinua zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Natur des Edelgases; die Struktur tritt in der Reihe He, Ne, A, Kr immer deutlicher hervor, während der Einfluss von Xe noch nicht ganz geklärt ist.

Nach verschiedenen Versuchen ist die Deutung der Erscheinungen von Kuhn und Oldenberg (<sup>11</sup>) gegeben worden. Sie sei an Hand der von diesen Autoren stammenden Fig. 1 besprochen. Diese zeigt unten die Potentialkurve des Systems Edelgas + Hg-Atom (beide Partner im Grundzustand), oben die Potentialkurven der beiden aus der Zusammenführung eines normalen Edelgas- und eines im  $2^{3} P_{1}$  angeregten Hg-Atoms entstehenden Molekülzustände. Die Kurven sind, wie eine Prüfung ergibt. mit unsern oben besprochenen theoretischen Regeln im Einklang. Der Betrag der mittleren thermischen Energie, der für Stösse des durch Einstrahlung angeregten *Hg*-Atoms mit den Edelgasatomen zur Verfügung steht, ist durch die punktierte Linie angedeutet.

Bis zu den durch die Schnittpunkte dieser Energielinie mit den Po tentialkurven gegebenen Werten von Kernabstand und potentieller Energie werden also die betrachteten Stösse im Mittel führen. Diesen klassischen Umkehrpunkten der Schwingung entsprechen wellenmechanisch ausge prägte Maxima der Kernbewegungs-Eigenfunktionen. Mit besonders grosser Wahrscheinlichkeit werden also von diesen Schnittpunkten aus Übergänge



Fig. 1.

unter Strahlungsemission zur unteren Kurve erfolgen. Wegen der zwei Einstellmöglichkeiten des  $2^{3}P_{1}$ . *Hg*-Atoms gegen das normale Edelgasatom und den daraus folgenden zwei angeregten Potentialkurven gibt es also auch zwei Spektren, die aus dieser "Emission im Stoss" resultieren. und ein Vergleich der die Energiebeträge angebenden Pfeillänge zeigt, dass diese beiden kontinuierlichen Bänder kurzwelliger als die Atomlinie liegen müssen. Die von Oldenberg auf der kurzwelligen Seite der  $\lambda$  2537 beobachtete Struktur ist damit erklärt, und es sei nur noch erwähnt, dass alle bekannten Eigenschaften dieser Bänder (z. B. Verhalten bei Temperaturänderung) mit dieser Deutung in Einklang stehen.

In völlig anderer Weise muss der langwellige Teil der Fluoreszenz-Kontinua erklärt werden. Nach dem gezeichneten in seinen wesentlichen Merkmalen schon durch die Theorie festgelegten Kurvencharakter kann eine langwelligere Strahlung als die der Atomlinie offensichtlich nur von Übergängen aus den Minima der oberen Kurven zur unteren hin herrühren. Zur Erklärung dieser Spektren nehmen deshalb Kuhn und Oldenherg wohl mit Recht Dreierstösse an, die zur Bildung angeregter van der Waals-Moleküle mit solchen potentiellen Energien führen, die den Minima der oberen Kurven entsprechen. In diesen Potentialmulden aber sind, wenn auch nur in geringem Ausmass, echte Molekülschwingungen möglich. Die bei Übergängen von diesen Kurventeilen zur Grundzustandskurve emittierten Spektren sind also Analoga zu echten Bandenspektren. Die beobachtete Struktur im Spektrum ist ein direktes, durch den Verlauf der Grundzustandskurve höchstens leicht modifiziertes Abbild der Schwingungstermstruktur der angeregten Zustände. Auch in diesem Fall stimmen alle Beobachtungen (z. B. Verschwinden der Struktur bei Temperatursteigerung) mit der Deutung überein.

Die Oldenberg schen Hg-Edelgas-Fluoreszenz-Kontinua bestehen also aus zwei grundsätzlich verschiedenen Teilen. Die kurzwelligen Bänder sind echte Kontinua, die Übergängen aus den oberhalb der Dissoziationsenergien der angeregten Zustände liegenden kontinuierlichen Termbereichen zum Grundzustand entsprechen. Die auf der langwelligen Seite der eingestrahlten Linie liegenden Spektren dagegen sind Bandenspektren, die nur infolge des ausserordentlich geringen Abstands der aufeinander folgenden Schwingungsniveaus in den angeregten Zuständen kontinuierlich erscheinen, sie stellen somit unechte Fluoreszenz-Kontinua dar.

Die bisher besprochenen Untersuchungen der Fluoreszenzkontinua der Hg-Edelgas-Moleküle gaben uns Aufschluss über nur einen angeregten Zustand (bzw. zwei zusammengehörige) dieser Moleküle. Das liegt daran, dass eine genügend hohe Konzentration angeregter Moleküle bzw. Stosspaare wegen der grossen Lebensdauer des  $2^{3}P_{1}$ -Hg-Zustands durch Einstrahlung der Linie  $\lambda$  2537 leichter zu erzielen ist als durch Anregung mit irgendeiner andern Linie. Die bisher vorliegenden Fluoreszenz-Untersuchungen beschränken sich daher auf diesen Fall. In elektrischen Entladun gen aber kann man leichter eine genügend hohe Konzentration auch anderer angeregter Atomzustände erreichen, und daher bedeutet die Untersuchung der bei Stössen in der Entladung emittierten Kontinua eine wertvolle Erweiterung der Fluoreszenzbeobachtungen. Die Deutung der dabei gefundenen kontinuierlichen Bänder ist der der Fluoreszenz-Kontinua ganz analog.

Nur in einem Fall eines van der Waals-Moleküls sind bisher ziemlich alle zu erwartenden angeregten Zustände durch Beobachtung ihrer entsprechenden Spektren bekannt geworden, und das ist beim Quecksilber - van der Waals-Molekül  $Hg_{2}$ , dessen Untersuchung durch die der verwandten Moleküle des Cadmiums und des Zinks, wie oben schon erwähnt, in aufschlussreicher Weise ergänzt wird.

Das nach den neuesten Anschauungen korrigierte und, soweit jetzt möglich vollständige Potentialkurvenschema des  $Hg_2$  zeigt Fig. 2. Obwohl



Fig. 2

noch immer eine Anzahl von Einzelfragen, auf deren wichtigste wir gleich zurückkommen, umstritten sind, muss es doch jedem, der sich in die Frage vertieft, erstaunlich vorkommen, wie sich aus den über 140 mühevollen Einzeluntersuchungen über die  $Hg_r$ -Spektren nach zahllosen Irrwegen ein klares Bild der Verhältnissse herauskristallisiert hat, aus dem man nun umgekehrt in weitgehendem Mass auch feinste Einzelheiten der Beobachtung unter besonderen Versuchsbedingungen erklären kann. Eins muss aber hier betont werden. So wertvolle Fingerzeige die Molekültheorie bei der Deutung der Spektren immer wieder geliefert hat und so gut namentlich für die Potentialkurven des Grundzustands Theorie und Beobachtung übereinstimmen: der Verlauf der zahlreichen und in ihren Gestalt so mannigfachen Potentialkurven der angeregten Zustände ist bisher im Wesentlichen nur aus den Spektren erschlossen. Eine theoretische Berechnung der Potentialkurven dieser angeregten Zustände wäre zum Vergleich mit den empirischen Kurven von grösstem Interesse.

Eine eingehende Besprechung der Deutung des  $Hg_2$ -Spektrums ist wegen des beschränkten Raums hier nicht möglich. Es muss hierfür auf die zusammenfassende Bearbeitung durch den Referenten verwiesen werden (<sup>1a</sup>), die nur in einer Anzahl gleich zu erwähnender Einzelheiten auf Grund der neueren Anschauungen abzuändern ist.

Theorie und Deutung der Spektren stimmen darin überein, dass das Hq<sub>2</sub> im Grundzustand ein reines van der Waals-Molekül ist mit einer Dissoziationsenergie von etwa 0,07 Volt (13). Durch Zusammenführen der Zustände  $1^{1}S + 2^{3}P_{0}$  und  $1^{1}S + 2^{3}P_{1}$  dagegen müssen jeweils ein angeregter Hg2-Zustand mit tiefem Minimum entstehen, da nur so die beiden ausgedehnten Kontinua bei 4850 und 3300 Å erklärt werden können. Die Verschiedenheit der Anregungsbedingungen zeigt dabei, dass das langwelligere dem metastabilen 23Po-Atomzustand zuzuordnen ist, während dakurzwelligere, das bei genügend hoher Temperatur auch in Absorption beobachtet werden kann, dem 23P1 zuzuordnen ist. Die Potentialkurve des zweiten zum  $1^{1}S + 2^{3}P_{1}$  gehörenden, mit dem Grundzustand kombinierenden Molekülzustands aber ist eine Abstossungskurve und bewirkt das auder kurzwelligen Seite der Linie & 2537 auftretende Kontinuum. Det  $({}^{1}S + 2{}^{3}P_{2})$  - Zustand besitzt ein van der Waals - Minimum mit der für van der Waals-Bindung überraschend hohen Dissoziationsenergie von 0,2 Volt; bei Kombination mit dem Grundzustand entstehr das infolge der Schwingungsmöglichkeiten in der Potentialmulde auch Struktur zeigende Bandensystem bei 2340 Å.

Auch durch Zusammenführen der Hg-Atomterme 1<sup>1</sup>S und 2<sup>1</sup>P entstehen zwei Molekülterme, deren einer ein tiefes Minimum besitzt und der der obere Zustand der sog. Steubing-Banden bei 2300—2000 Å ist, wäh-

rend der andere eine Abstossungskurve besitzt und sich durch das schmale, auf der kurzwelligen Seite der Hg-Linie 1849 Å liegende Kontinuum bis 1807 Å bemerkbar macht. Beide Spektren treten als Singulettspektren beim  $Cd_2$  relativ kräftiger hervor und sind dort besonders gut untersucht (<sup>9</sup>). Eine lange rätselhafte Einzelheit des Steubing schen Kontinuums und der entsprechenden Spektren des  $Cd_2$  und  $Zn_2$ , dass nämlich bei verschiedenen Wellenlängen der anregenden Linien eine verschiedene Struktur in den Fluoreszenz-Kontinua beobachtet wird, hat M r o z o w s k i. dem wir überhaupt zablreiche wertvolle Beiträge zur Kenntnis dieser Spektren verdanken, in überzeugender Weise durch Berücksichtigung der Molekülrotation erklärt und damit gleichzeitig verschiedene Schwierigkeiten bezüglich der Konvergenzgrenzen dieser kontinuierlichen Banden beseitigt (<sup>14</sup>).

Zu den schon erwähnten Triplettsspektren gehören nämlich noch zwei nach Rayleigh (15) als core- und wing-Banden bezeichnete Züge von Banden, die beide zwischen 2600 und 3000 Å liegen, aber sehr verschiedene Anregungsbedingungen aufweisen. Die wing-Banden gehören unzweifelhaft zum  $2^{3}P_{1}$ , während die core-Banden lange Zeit dem  $2^{3}P_{0}$  zugeordnet wurden. Da sie sich aber nicht an das zum gleichen Zustand gehörige Kontinuum mit Maximum bei 4850 Å anschliessen, will Mrozowski auch sie dem 2<sup>3</sup>P<sub>1</sub>, aber andern Werten der Rotationsenergie zuordnen. Zum 2<sup>3</sup>P<sub>0</sub>-Kontinuum würde darnach eine von Volkringer (<sup>16</sup>) gefundene Bandenfolge bei 3700-4000 Å gehören. Während letzteres plausibel erscheint, und experimentell geprüft werden könnte, scheint die Zuordnung der core-Banden zum  $2^{3}P_{1}$  wegen ihrer absonderlichen Anregungsbedingungen, die für Zuordnung zu einem metastabilen Atomzustand zu sprechen scheinen, doch noch unsicher. Von Subbarava (17) ist deshalb in einer im Übrigen die Ergebnisse der  $Hq_2$ -Theorie in bedauerlicher Weise ausser Acht lassenden Arbeit die Zuordnung der core-Banden zum 2<sup>3</sup>P<sub>2</sub>-Zustand vorgeschlagen worden. Diese Deutung erscheint einleuchtend, weil auch zum 2<sup>3</sup>P<sub>2</sub> ein Molekülzustand mit tiefem Minimum zu erwarten wäre, aber ausser den core-Banden keine ihm zuzuordnenden Spektren mehr bekannt sind; weil ferner der 2<sup>3</sup>P<sub>2</sub> tatsächlich ein metastabiler Zustand ist. Die Frage der Bandenkonvergenz könnte hier aber noch Schwierigkeiten bereiten; das letzte Wort ist also noch nicht gesprochen.

Ausser den schon behandelten  $Hg_2$ -Zuständen muss endlich noch der in Fig. 2 dem  $1^{1}S + 2^{1}S$  zugeordnete Zustand erwähnt werden, der in gleicher Weise beim  $Cd_2$  und  $Zn_2$  auftritt, und dessen Potentialkurve zur Erklärung des bei 1690 Å liegenden Kontinuums den angedeuteten Verlauf besitzen muss. Da ein  $S \leftrightarrow S$ -Übergang im Atom verboten ist, ein  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ -Übergang im Molekül aber erlaubt ist (Abhängigkeit des von der Elektronenbewegung herrührenden Anteils der Übergangswahrscheinlichkeit vom Kernabstand!), soll nur im Potentialminimum die Übergangswahrscheinlichkeit merklich von Null verschieden sein; wir beobachten also nur ein ziemlich schmales kontinuierliches Band.

Auf eine Fülle weiterer interessanter Einzelheiten einzugehen verbietet der beschränkte Raum. Wir stellen aber fest, dass die grösste Mehrzahl all der verschiedenartigen Beobachtungen auf Grund des hier entwickelten Bildes erklärt werden kann, und nur einzelne Punkte, so z. B. die von M r oz o w s k i (<sup>18</sup>) nachgewiesene verschiedene Druckabhängigkeit der Absorption in verschiedenen Bereichen des gleichen Spektrums noch prinzipielle Schwierigkeiten bereiten.

Der Hauptwert der wegen der geringen Fluoreszenz-Lichtausbeute oft recht mühevollen Untersuchungen der hier behandelten Spektren liegt aber in der Schaffung der einigermassen gesicherten Kenntnis der Struktur eines van der Waals-Moleküls, von dem aus nun der Schluss auf ähnlich gelagerte Fälle erlaubt ist. Bei der Deutung zahlreicher in Entladungen beobachteter kontinuierlicher Bänder ist diese Methode auch bereits angewandt worden. Dass die Anwendung auch auf den komplizierten Fall mehratomiger van der Waals-Moleküle ( $O_4$  und Assoziationen des  $O_2$  mit  $N_2$  und Edelgasen) bereits zu einem gewissen Erfolg geführt hat, wurde oben schon erwähnt. Wir dürfen hoffen, dass bei der grossen Rolle, die die van der Waals-Kräfte in der ganzen Physik spielen, auch die spektroskopische Untersuchung ihrer Wirkungen noch manchen Beitrag zu unserer Kenntnis liefern wird.

#### LITERATUR.

- (1) Zusammenfassende Darstellungen der Kontinua-Spektroskopie:
  - a) W. Finkelnburg. Phys. ZS. 31, 1, 1930; 34, 529, 1933.
  - b) kurzer Abriss: W. Finkelnburg, Naturwiss. 23, 330, 1935.
  - c) G. Joos u. W. Finkelnburg, "Die Physik" 4, 35. 1936.
- (2) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. 96, 699, 1935.
- (3) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. 60, 520, 1930.
- F. London, ZS. f. Phys. 63, 245, 1930, ZS. f. Phys. Chem. B. 11, 222, 1930.
  (4) S. bes. H. Margenau, Phys. Rev. 40, 387, 1932.
- (5) Vergl. aber K. Wohl, ZS. f. Phys. Chem. B 14, 36, 1931.
- (6) Finkelnburg, ZS. f. Phys. 99, 798, 1936.
- (7) A. S. Coolidge, H. M. James u. R. D. Present. Journ. Chem-Phys. 4, 193, 1936.
- (8) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. 81, 781, 1933.
- (9) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. 96, 714, 1935.
- (10) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. 47, 184, 1928, 51, 605, 1928, 55, 1, 1929.
- (11) H. Kuhn u. O. Oldenberg, Phys. Rev. 41, 72. 1932.

(12) Für die ausserordentlich umfangreiche Literatur über die Spektren des  $Hq_2$ .  $Cd_2$  und  $Zn_2$  vergl. (1a).

(13) H. Kuhnu. K. Freudenberg, ZS. f. Phys. 76, 38, 1932.

(14) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. 87, 340, 1934.

(15) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 116, 702, 1927, 132, 650, 1931.

(16) H. Volkringer, Ann. d. Phys. 14, 15, 1930.

(17) T. S. Subbaraya, Proc. Ind. Acad. Sci. 1, 166, 1934.

(18) S. Mrozowski, Acta Phys. Pol. 3, 215, 1934, ZS. f. Phys. 91, 600, 1934.

### DISCUSSION<sup>1</sup>).

M Winston Cram:

1. Van Vleck's calculations show that the repulsive and attractive forces for the  $2^{1}P$  level discussed are equal and opposite.

2. How can one explain the life period of an excited molecule when the corresponding emission originates from a purely repulsive curve?

M. W. Finkelnburg:

1. Die zum 6<sup>1</sup>P-Zustand des  $Hg_2$  gehörenden zwei Potentialkurven müssen nur in dem Gebiet, in dem ihr Verlauf allein durch die Resonanzkräfte bedingt ist, symmetrisch zur Nullinie verlaufen, eine Kurve steigend. eine fallend.

2. Die Lebensdauer eines Moleküls in einem angeregten Zustand. der kein Potentialminimum besitzt, ist ausserordentlich klein; sie entspricht in der klassischen Darstellung der Stosszeit, wellenmechanisch der Grösse les Maximums von  $\psi\psi^*$  unter Berücksichtigung richtiger Normierung.

M. A. Jabłoński:

Die Deutung der von Cr am im Cd Dampf beobachteten Reemission einiger Cu-Linien (2218—2264 Å) im Gebiet einer Bande, deren Ausganskurve als Abstossungskurve angenommen wird, kann nicht in ähnlicher Weise gemacht werden, wie im Fall einer Ausgangskurve mit Minimum. Im letzten Fall ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Ausgangszustand der ist, der unmittelbar durch Lichtabsorption erzeugt wurde, gross — die Emission der absorbierten Wellenlänge ist gegen die Emission anderer Wellenlängen bevorzugt. Dieses ist aber nicht der Fall, wenn die oberc Kurve eine Abstossungskurve ist. Es fliegen die beiden Atome (ein erregtes

14

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Dans une note qui suit la conférence de M. S. M r o z o w s k i (p. 107) ont été réunis les résultats des discussions concernant spécialement l'interprétation des spectres de  $Hg_2$ .

und ein normales Atom) ausseinander. Das erregte Atom erleidet Stösse mit den normalen Atomen und ändert dabei seine Geschwindigkeit (es kann auch die Erregungsenergieübertragung auf den Stosspartner stattfinden). Es ist wohl nicht anzunehmen, dass ein Stoss mit der Relativgeschwindig keit, mit der die zwei Stosspartner nach dem Absorptionsvorgang auseinander geflogen sind, während der Emission einigermassen bevorzugt vorkommt — dies ist aber die Bedingung des Auftretens der Reemission-Vielleicht geschieht hier eher eine Zerstreuung der eingestrahlten Linien, so ungefähr wie bei L an d s b e r g und M an d e l s t a m.

#### M. W. Finkelnburg:

Die Deutung der von Cram beobachteten Reemission einiger Cu-Linien im Gebiet der  $Cd_2$ -Bande 2288—2212 Å als echte Reemission bereitet in der Tat solche Schwierigkeiten, dass jede Deutung durch andere Effekte nur willkommen wäre. Ob ein Streu-Effekt wie bei Lands berg und Mandelstam in diesem Fall möglich ist, wird Herr Cram wohl am ehesten selbst entscheiden können. Bezüglich der Frage der Emission von einer Abstossungskurve aus verweise ich auf den Abschnitt 7 unserer Erklärung über die Deutung der  $Hg_2$ -Spektren<sup>1</sup>), die das Ergebnis langer Einzeldiskussionen darstellt.

M. S. Mrozowski:

1. Ich hoffe verschiedene Einzelfragen, die das  $Hg_2$ -Spektrum betreffen, erst nach meinem Vortrag mit Herrn Vortragenden und anderen Herren durchdiskutieren, da in meinem Vortrag ein von mir etwas vervollstän digtes Potentialkurvenschema angegeben wird. Nun möchte ich nur einiges über die K u h n - O l d e n b e r g sche Deutung der Hg-Edelgasbanden bemerken. Die beiden kurzwelligen Bandenmaxima werden durch Anwesenheit zweier Potentialkurven gedeutet, indem angenommen wird, dass die Verteilung der relativen kinetischen Energie der zusammenstossenden Atome ein von Null verschiedenes Häufigkeitsmaximum besitzt. Dies scheint mir aber nicht richtig zu sein, denn wenn man mit einem Stoss zu tun hat, dann muss man nur die Komponenten der Geschwindigkeiten längs der die Atomkerne verbindenden Geraden berücksichtigen. Es soll also nicht die M a x w ell sche Formel für die Verteilung der Geschwingigkeiten (dessen Mittelwert von Null verschieden ist), sondern die M a xw ell sche Verteilung der Komponenten der Geschwindigkeiten in einer

15

gewissen Richtung (häufigster Wert gleich Null) benutzt werden, und dann erhält man keine Banden, sondern zwei übereinandergelagerte strukturlose Schwänze an der Resonanzlinie. Dass die K u h n - Olden berg schu-Deutung nicht richtig ist, zeigen auch die Untersuchungen der Absorption im Quecksilberdampf, weil falls die K u h n - Olden berg sche Deutung richtig wäre, im  $Hg_2$ -Spektrum entsprechende Absorptionsmaxima auf der langwelligen Seite der Resonanzlinie beobachtet werden müssten, wasicher nicht stattfindet.

Anm. bei der Korrektur: Dass bei erlaubten Übergängen nur strukturlose Schwänze und keine Banden beobachtet werden können, wurde ganz klar von W. M. Preston betont in einer Arbeit, Phys. Rev. 49. 140, 1936, auf die ich dank eines Hinweises von Herren Rompe und Finkelnburg während einer Unterhaltung aufmerksam geworden bin. Preston hat aber auf die Mängel der Kuhn-Oldenberg schen Deutung nicht hingewiesen.

2. Ich möchte noch den Herrn Vortragenden fragen, ob die in Fig. 1 angegebene Durchschneidung der Potentialkurven der Hg-Edelgasmoleküle einen tieferen theoretischen Sinn hat und ob man die Kurven nicht sor aufzeichnen könnte, dass sie keinen Schnittpunkt besässen?

M. A. Jabłoński:

(zu der Bemerkung von Herrn Mrozowski).

Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses hängt von der Relativgeschwindigkeit der Stosspartner ab — die Wahrscheinlichkeit wird Null für Relativgeschwindigkeit Null.

M. H. Beutler:

1. Ich möchte glauben, dass Herr Mrozowski recht hat und dass in der Tat für die Stösse kein Häufigkeitsmaximum bei höheren Re lativgeschwindigkeiten der beiden Atome besteht. Das Bedenken Herrn Dr. Jabłoński's (abnehmende Stosswahrscheinlichkeit bei gegen Null strebender Relativ-Geschwindigkeit) wird vielleicht dadurch aufgehoben. dass bei geringen Geschwindigkeiten die Wechselwirkungszeiten sehr gross werden. Die Verteilungskurve der Energiebeträge E für die Relativenergie zweier stossender Teilchen ist wohl eine e-Funktion mit dem Maximum bei E = 0 und mit dem Mittelwert kT.

2. Betreffs der Bedenken gegen die Deutung einer Fluoreszenz als Übergang von einer oberen Abstossungskurve möchte ich Herrn J abłoński beistimmen. Die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit der Moleküle auf einer Potentialkurve oberhalb der zugehörigen Dissoziationsstelle ist so gering (infolge des schnellen Zerfalls), dass kaum 1% der üblichen Fluoreszenzhelligkeit auftreten kann.

3. Zu der zweiten Bemerkung Herrn Mrozowskis (betreffend die Überschneidung der beiden Potentialkurven des angeregten Zustands nach Kuhn und Oldenberg) möchte ich bemerken, dass Fräulein Levi und ich experimentell eine ganz ähnliche Überschneidung in schwach gebundenen Anregungszuständen von KBr, NaBr, KJ... und anderen Salzen (als Gasen) nachweisen konnten. Weil die beiden angeregten Molekülterme verschiedene Symmetrie besitzen (<sup>1</sup>) bez. <sup>1</sup>II), ist diese Überschneidung durchaus wahrscheinlich.

4. Die Ausdrucksweise "chemische Bindung bedeutet Umordnung der Elektronen", entspricht so wenig der adiabatischen Auseinanderführung der Kerne bei der Dissoziation und auch der wellenmechanischen Anschauung (Berechnung von Heitler und London), dass man sie besser nicht anwendet.

#### M. W. Finkelnburg:

Zu meinen  $Hg_2$ -Potentialkurvenschema möchte ich mitteilen, dass es auf Grund neuer Arbeiten, die nach der Niederschrift meines Referats erschienen sind, und die Herr Mrozowski in seinem später geschriebenen Referat berücksichtigt hat, gewisser kleinerer Abänderungen bedarf. Für alle Einzelheiten aber sei auf das an anderer Stelle dieses Bands mit geteilte Ergebnis der ausführlichen. in kleinerem Kreise durchgeführten  $Hg_2$ -Diskussion verwiesen <sup>1</sup>).

Die beiden Potentialkurven der Hg-Edelgas-Moleküle müssen wohl (vergl. die Bemerkung von Dr. Beutler) im wesentlichen den angegebenen Verlauf besitzen. Dass bei einem solchen Stossprozess die Maxwellsche Verteilung der Komponenten der Geschwindigkeiten, deren Mittelwert Null ist, massgebend sein muss, erscheint in der Tat einleuchtend, ist bisher jedoch niemals beachtet worden.

### Zu der Bemerkung Nr. 4 von Herrn Beutler:

Die Kennzeichnung der Valenzbindung als Elektronenumordnung entspricht genau der wellenmechanischen Anschauung, nach der bei homöopolarer Bindung eine starke Konzentration der Eigenfunktionen der bindenden Elektronen in der Gegend der Kernverbindungslinie stattfindet. die bei lediglich van der W a als scher Bindung zwischen chemisch nicht

<sup>1</sup>) p. 107.

reagierenden Atomen fehlt. Diese Elektronenumordnung charakterisiert also die echte chemische Bindung in eindeutiger und anschaulicher Weise. Dass bei der adiabatischen Auseinanderführung der Kerne dieser Umordnungsprozess sich wieder zurück bildet, ist klar, aber für die Auffassung der Bindung unwesentlich.

M. R. Rompe:

Im Verlauf der Cs-Hauptserie nimmt die von Polarisationsmolekülen herrührende langwellige Verbreiterung ungefähr proportional dem Dipolmoment des angeregten Zustandes, der theoretisch berechnet ist, ab.

M. P. Swings:

Dans un travail de H a m a d a (Phil. Mag., 12, 59, 1931), il était question des spectres continus dus aux quasi-molécules de mercure, zinc, cadmium et calcium. Le continuum dû au calcium est devenu tout récemment d'importance capitale en astrophysique (observation dans les étoiles Mnaines). Connaît-on actuellement quelque chose de précis au sujet de ce spectre?

M. W. Finkelnburg:

Die Zuordnung des Absorptionskontinuums bei 4200 Å im Spektrum der M-Zwergsterne zu einem  $Ca_{a}$ -van der Waals-Molekül liegt au sich nahe. Eine genauere Untersuchung fehlt noch.

(Anmerkung bei der Korrektur: Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Wurm - Potsdam ist das fragliche Kontinuum von ihm untersucht worden und ist nicht dem Ca. zuzuordnen).

M. T. Zamłyński:

Als die Rede von dem Singulett-Spektrum des  $Cd_2$  war, erwähnte der Referent von der Änderung der Struktur der V an - der - Lingenschen Fluoreszenzbanden in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Diese Erscheinung hat Mrozowski durch die Berücksich tigung der Änderung der Rotation der Moleküle erklärt. In ähnlicher Weise lässt sich die von Swiętosławska untersuchte Verwaschung dieser Banden in Abhängigkeit von der Art des erregenden Lichtes erklären. (Zs. f. Ph. 91, 354, 1934; Acta Ph. Pol. 3, 261, 1934). Wenn wir also in Betracht nehmen, dass mit der Veränderung der Dampftemperatur auch eine Veränderung der Rotationszustände der Moleküle stattfinden wird, dann müssen wir erwarten, dass bei steigender Temperatur des Dampfes auch die den van der Lingenschen Banden entsprechenden Absorptionsbanden einen anderen Charakter haben werden, denn bei höheren Temperaturen ist die Erregung des Moleküls durch den Übergang zu einer flacheren Potentialkurve, die einem höheren Rotationszustand entspricht, gegeben.

Tatsächlich wurden von mir solche Veränderungen beobachtet. Aus dem Vergleich der Spektren, die bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck aufgenommen wurden, lässt sich der Schluss ziehen, dass mit steigender Temperatur eine starke Verwaschung der Absorptionsbanden stattfindet. So z. B. beim Druck 60 mm Hg und 587° C sind die Ban den sehr deutlich und bei 870° C verschwinden sie fast vollkommen. Diese Erscheinung ist dem von Kuhn und Freudenberg im Hg-Dampf beobachteten Verwaschen der Fluktuationsbanden analog.

M. W. Finkelnburg:

Die Feststellung der Veränderungen in der Struktur des  $(1^{1}S + 1^{1}S) = (1^{1}S + 2^{1}P)$  Absorptionsspektrums des  $Cd_{2}$  mit wachsender Temperatur ist sehr erfreulich. Sie regt vielleicht zu einer genaueren Untersuchung des von Herrn Mrozowski erstmalig in Betracht gezogenen Einflusses der Rotationsenergie auf die Spektren des  $Hg_{2}$ ,  $Cd_{2}$  und  $Zn_{2}$  an.

M. A. Kotecki:

1. Eine Bemerkung zu den core- und den wing-Banden.

Es scheint mir möglich zu sein, auf Grund der im van der Lingen schen Bandengebiet des Cd-Dampfes gemachten Beobachtungen folgende Schlüsse über die core- und wing-Banden des Hg-Dampfes ziehen zu können.

Die core-Banden sowie die wing-Banden gehören demselben Elektronenübergang an und zwar demjenigen vom Zustand  $2^{4}P_{1}$  zum Grundzustand  $2^{1}S_{v}$ . Ein Unterschied zwischen beiden Bandenarten besteht darin, dass die core-Banden in Annäherung als eine Bandenfolge, die im langwelligen Teil durch andere Bandenfolgen verwischt wird, aufzufassen sind, während die wing-Banden eine Bandenart, die durch Überlagerung aller im gegebenen Spektralgebiet möglichen Bandenfolgen entstanden ist, darstellen.

Der zu den core-Banden führende Primärprozess ist die Erregung einer kleinen Gruppe benachbarter energieärmerer Rotationszustände durch die Resonanzlinie 2537 Å. Dagegen der zu den wing-Banden führende Primärprozess ist die Erregung aller zum entsprechenden Absorptionsgebiet angehörenden Rotationszustände (vor allem energiereicherer).

2. Eine Deutung des Zustandekommens einer kontinuierlichen Bande mit Intensitätsfluktuationen auf Grund von Beobachtungen im Cd-Dampf.

Ich erregte den Cd-Dampf zur Fluoreszenz mit dem durch ein Uviolfilter durchgelassenen Lichte einer Wasserstofflampe und erhielt im van

-01 / 3

der Lingenschen Bandengebiet ein Spektrum, dass aus einer kontinuierlichen Bande mit Intensitätsfluktuationen besteht.

Auf Grund der Beobachtungen lässt sich schliessen, dass die kontinuierliche Bande mit Intensitätsfluktuationen durch Überlagerung aller im gegebenen Spektraigebiet möglichen Bandenfolgen entsteht. Bei Überlagerung solcher Bandenfolgen, in denen die Teilbanden gegeneinander mehr oder weniger verschoben sind, werden die einzelnen Intensitätsmaxima verwischt. Es bleiben die Teilbanden übrig, die der erregenden Strahlung entsprechen, wenn die Intensität des Spektrums nach kurzen Wellenlängen hin stark abfällt. Diese Teilbanden bilden die eigentlichen Fluktuationsbanden.

Die Wellenlängen der Fluktuationsbanden besitzen dieselben Werte wie die Wellenlängen der Absorptionsbanden.

Die gleiche Überlegung scheint mir auch für manche andere kontinuierlichen Banden mit Intensitätsfluktuationen plausibel zu sein.

#### M. W. Finkelnburg:

1. Unsere an anderer Stelle wiedergegebene Erklärung über die Deutung der  $Hg_2$ -Spektren, die analog auch für  $Cd_2$  Geltung haben muss enthält in Abschnitt 5 grundsätzlich dasselbe Ergebnis bzg. der Core- und Wing-Banden, zu dem Sie gelangt sind. Die Einzelheiten der Struktur dieser Banden müssen sich ja wohl aus den Überlegungen von Mrozowski über den Einfluss der Rotationsenergie ergeben.

2. Ohne nähere Kenntnis der Einzelheiten Ihrer Beobachtungen an den  $Cd_2$ -Fluoreszenzfluktuationen, lässt sich über die Deutung schwer etwas sicheres sagen. Fluktuationen können bekanntlich auf verschiedene Art zustande kommen. Eine Übertragung Ihrer Überlegungen über andere Fluktuations-Banden bedarf daher in jedem Einzelfall einer genauen Untersuchung.

W. Hanle (Leipzig).

### Polarisation der Fluoreszenz sowie ihre • elektrische und magnetische Beeinflussung.

(Eingegangen am 11. März 1936).

#### Inhalt.

- 1. Lineare Polarisation (Erklärung, Polarisationsgrad).
- Magnetische Beeinflussung der linearen Polarisation: a) Allgemeines, b) Beispiel,
   c) Polarisation ohne Feld, d) Anomale Aufspaltung, e) Hyperfeinstruktur, f) Polarisation in sehr schwachem Feld, g) Polarisation in sehr starkem Feld. h) Bestimmung der Leuchtdauer aus Polarisationsmessungen.
- 3. Umkehrung der linearen Polarisation (Negative Polarisation).
- 4. Zirkulare Polarisation.
- 5. Umkehrung der zirkularen Polarisation.
- 6. Depolarisation durch Stösse.
- 7. Elektrische Beeinflussung der Polarisation.
- 8. Allgemeines über die Polarisation der Molekelfluoreszenz.
- 9. Polarisation der Fluoreszenz von Flüssigkeiten und Festkörpern.

### Lineare Polarisation (Erklärung, Polarisationsgrad).

Zunächst wollen wir die lineare Polarisation besprechen. Wir legen unseren Betrachtungen das Koordinatensystem von Fig. 1 zugrunde. In der x-Richtung falle polarisiertes Licht in das Fluoreszenzgefäss R ein. Der elektrische Vektor sei parallel z. Dann ist das Fluoreszenzlicht bei Beobachtung in der x-y-Ebene häufig polarisiert, in der z-Richtung stets unpolarisiert. Quantitativ drückt man die Polarisation durch den Polarisationsgrad bzw. den Depolarisationsgrad aus. Sei J die Gesamtintensität des Fluoreszenzlichtes und J' bzw. J'' die Intensität in den Ebenen kleinster und grösster elektrischer Feldstärken, so ist der Polarisationsgrad als

$$=\frac{J''-J'}{J''+J'}=\frac{J''-J'}{J}$$

und der Depolarisationsgrad als

-

$$=\frac{J}{J''}$$

definiert. Es ist

$$\rho = \frac{1-\pi}{1+\pi} \text{ und } \pi = \frac{1-\rho}{1+\rho}$$



Fig. 1.

Das Fluoreszenzlicht ist auch bei unpolarisierter Einstrahlung (in der z-y-Ebene) polarisiert. Dieser Fall lässt sich leicht auf den Fall der polarisierten Einstrahlung zurückführen.

Man kann die Polarisation des Fluoreszenzlichtes *qualitativ* ebenso erklären wie die Polarisation der elektromagnetischen Strahlung einer linearen Antenne. Da die Intensität der Strahlung einer linearen Antenne senkrecht zu ihrer Richtung am grössten und in ihrer Richtung selbst Null ist, ist mit der Polarisation stets eine Richtungsabhängigkeit der Intensität der Fluoreszenzstrahlung verbunden.

Die klassische Theorie gilt jedoch nur qualitativ. Die Feinheiten lassen sich quantentheoretisch erklären. Der Weg führt über die magnetische Beeinflussung, welche wir daher im Folgenden zuerst behandeln.

2. Magnetische Beeinflussung der Fluoreszenz.

a. Allgemeines.

Wie alle Spektrallinien spalten auch die Fluoreszenzlinien im magnetischen Feld entsprechend dem Zeemaneffekt von Anfangs- und Endterm auf, z. B. die Quecksilberlinie 2537 in 3 Komponenten (siehe das Termschema Fig. 2). Zum spektroskopischen Nachweis der Zeemanaufspaltung sind Felder von einigen 1000 Gauss nötig. Bei Feldern von etwa 100 Gauss können zwar die Aufspaltungskomponenten nicht mehr spektral, jedoch durch die Frequenzverschiebung vermittelst Absorptionsmethoden getrennt werden: die mittlere nicht frequenzverschobene Linie wird durch ein Quecksilberdampf enthaltendes Absorptionsgefäss verschluckt, die äusseren 5-Komponenten nicht. In noch kleineren Feldern überlagern



Fig. 2.

Zeemanniveauschema und magnetische Aufspaltung der Hg-Linie 2537 A. (— bedeutet links zirkular polarisierte Komponente,  $\frown$  rechts zirkular und || parallel zum Feld linear pol. Komp. Die Zahlen darunter geben die relativen Intensitäten der Aufspaltungskomponenten an.

sich die Aufspaltungskomponenten teilweise, so dass die Linien im Magnetfeld nur breiter werden. Da die Linie 2537 ohne Feld sehr schmal ist. kann man mit der Absorptionsmethode noch Verbreiterungen durch Feldstärken von wenigen Gauss nachweisen. Ist die Feldstärke noch kleiner (Grössenordnung 1 Gauss), so ist auch eine Verbreiterung der Linie nicht mehr zu erkennen. Dann lässt sich die magnetische Aufspaltung noch durch die Beeinflussung der Polarisation nachweisen<sup>1</sup>).

b. Beispiel.

Am einfachsten ist die magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber. Wir legen wieder Fig. 1 unseren Betrachtungen zugrunde. Nun wird ein Magnetfeld parallel zur z-Richtung, also parallel zum elektrischen Vektor des Primärlichtes und damit zum Oszillator, angelegt. Ein solches Feld beeinflusst den Oszillator nicht. Quantentheoretisch gesprochen, wird nach dem Termschema (Fig. 2) nur die  $\pi$ -Komponente angeregt und emittiert.

R. W. Wood und A. Ellett. Proc. Roy. Soc. London (A) 103, 396, 1923.
 W. Hanle, Z. Physik 30, 93, 1924.

Jetzt betrachten wir ein Magnetfeld, welches senkrecht zur z-Richtung, also senkrecht zum elektrischen Vektor des Primärliches steht, etwa in der x-Richtung. Dann spaltet der Oszillator in zwei zirkulare in der y-x-Ebene liegende Komponenten auf. Aus dem Termschema ist zu entnehmen, dass die beiden 5-Komponenten angeregt und wieder emittiert werden. In der x-Richtung strahlen diese zusammen nun unpolarisiertes Licht, in der y- und z-Richtung linear polarisiertes Licht mit der y-z-Ebene als Schwingungsebene aus.

Das Fluoreszenzlicht von 2537 sollte also im Magnetfeld entweder stets unpolarisiert oder 100%-ig polarisiert sein.

#### c. Polarisation ohne Feld.

Um auch die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung ohne äusseres Feld angeben zu können, ist es nötig, ein Hilfsfeld so einzuführen, dass die Polarisation eines klassischen Resonators dadurch nicht verändert würde<sup>1</sup>). Das Feld muss bei linear polarisierter Einstrahlung die Richtung des elektrischen Vektors des Primärlichtes haben. Die Polarisation im feldfreien Fall ist dann in allen Fällen die gleiche wie diejenige in dem so gerichteten Hilfsfeld. Dies wird im wesentlichen durch das Experiment bestätigt, wenn man die Komplikation infolge der Hyperfeinstruktur und die im feldfreien Fall besonders starke Störung durch Stösse berücksichtigt (siehe weiter unten)<sup>2</sup>).

### d. Anomale Zeemanaufspaltung.

Obige Überlegungen gelten nur für Linien mit normaler Zeemanaufspaltung in 3 Komponenten. Die Mehrzahl der Linien spaltet anomal auf in mehr als 3 Komponenten. Aus dem Zeemanaufspaltungstermschema (siehe etwa das Aufspaltungsbild Fig. 3), lässt sich der jeweilige Polarisationsgrad berechnen<sup>3</sup>). So ergibt sich für die  $D_1$ -Linie vollständige

1) W. Heisenberg. Z. Physik 31, 617, 1925.

<sup>2</sup>) W. A. Mac Nair und A. Ellett. Physic. Rev. 31, 180, 286, 1928.
V. v. Keussler. Z. Physik 73, 649, 1932.
L. Larrick und N. P. Heydenburg, Physic. Rev. 39, 289, 1932.
A. Ellett und L. Larrick. Physic. Rev. 39, 181, 294, 1932.
N. P. Heydenburg, L. Larrick und A. Ellett. Physic. Rev. 40, 1041, 1932.
A. C. G. Mitchell. Physic. Rev. 40, 964, 1932.
P. G. Joos. Physikal. Z. 25, 130, 1924.
J. H. van Vleck. Pr. Nat. Acad. Washington 11, 612, 1925.
P. Soleillet. Ann. Physique 12, 23, 1929.

P. Soleillet. C. R. 197, 316. 1933.
Depolarisation. in Übereinstimmung mit dem Experiment, und für die  $D_{\bullet}$ -Linie von Natrium bei Beobachtung senkrecht zum elektrischen Vektor des Primärlichtes theoretisch 60% bzw. 42%, je nachdem das Magnetfeld parallel oder senkrecht zum elektrischen Vektor des Primärlichtes steht. während experimentell 56% bzw. 38% gefunden wurde.



Zeemanniveauschema und magnetische Aufspaltung der D-Linien von Na. ( ) bedeutet links zirkular polarisierte Komponente, or rechts zirkular und parallel zum Feld linear pol. Komp. Die Zahlen darunter geben die relativen Intensitäten der Aufspaltungskomponenten an.

#### e. Hyperfeinstruktur.

Auch bei der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber ist die Polarisation nicht 100% sondern nur 80%. Die Linie 2537 ist nämlich nicht einfach. Sie hat zwar keine Multiplettstruktur, aber eine von dem Kernmoment und der Isotopie herrührende Feinstruktur. Entsprechendes gilt für fast alle Linien. Siche auch die Arbeiten von Mrozowski<sup>1</sup>).

#### f. Sehr schwaches Magnetfeld.

Wir betrachten jetzt die Bewegung eines Oszillators im Magnetfeld genauer. Im allgemeinen Fall beschreibt er eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung, speziell ein senkrecht zur Feldrichtung schwingender Oszillator in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung eine Rosette, die man sich aus zwei zirkularen Schwingungen verschiedener Frequenz zusammengesetzt denken kann. Infolge der Strahlungsdämpfung klingt die Amplitude der Schwingung zeitlich ab. Diejenige Zeit, in der die Intensität auf

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> S. Mrozowski. Bull. de l'Acad. Pol. Serie A. 1930. S. 464. Helv. Phys. Acta. 9, 27, 1936.

den *e* - ten Teil gesunken ist, nennt man Abklingzeit. Quantentheoretisch entspricht ihr die mittlere Verweilzeit des Atoms im (oberen) Anregungzustand.

Ist zunächst das Magnetfeld sehr klein, dann ist die Präzessionsbewegung so langsam, dass die Schwingung abklingt, ehe eine vollständige Umdrehung erfolgt (Fig. 4a). Wächst das Magnetfeld, so wird die Umlaufzeit kürzer, die Rosette immer vollständiger (Fig. 4b u. c).



Magnetischer Dreheffekt.

Die Strahlung eines solchen Resonators ist in der Ebene seiner jeweiligen Schwingungsrichtung polarisiert. Daher dreht sich mit dem Resonator allmählich die Schwingungsebene des von ihm ausgesandten Lichtes. Gleichzeitig nimmt die Intensität entsprechend der Intensitätsabnahme der Oszillation ebenfalls ab. Zeitlich gemittelt ist das Fluoreszenzlicht bei schwachen Feldern teilweise depolarisiert und die Polarisationsebene gegenüber der ursprünglichen Stellung etwas gedreht<sup>4</sup>). Depolarisation und Drehung der Polarisationsebene wachsen mit der Feldstärke. In grossen Feldern, wenn die Rosette vollständig ausgebildet ist, ist das Fluoreszenzlicht auch vollständig depolarisiert.

Der Polarisationsgrad berechnet sich zu

$$\pi = \frac{\pi_0}{1 + (4 \pi \tau g o)^2}$$
$$tg 2 \varphi = 4 \pi g o^* \tau.$$

der Drehwinkel aus

<sup>1</sup>) W. Hanle. Z. Physik 30, 93, 1924.

- wo:  $\circ$  die Larmorpräzession  $\circ = \frac{\varepsilon}{4\pi mc} \mathfrak{H},$ 
  - H die magnetische Feldstärke,
  - e die Ladung des Elektrons,

m seine Masse,

c die Lichtgeschwindigkeit,

g der Lande sche Aufspaltungsfaktor,

τ die Abklingzeit.

und  $\pi_0$  die Polarisation ohne Feid ist.

Diese einfache Formet gilt jedoch nur für die Aufspaltung in 3 Komponenten, andernfalls werden die Verhältnisse sehr kompliziert.

Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit des Polarisationsgrades und des Drehwinkels von der magnetischen Feldstärke für die Resonanzfluoreszenz der Quecksilberlinie 2537.



Abhängigkeit des Polarisationsgrades und der Drehung der Polarisationsebene vom der magnetischen Feldstärke.

#### g. Starkes Magnetfeld.

Überwiegt die Zeeman - Aufspaltung die Feinstruktur - Aufspaltungtritt Paschen - Back - Effekt ein. Dann wird die Zeeman - Aufspaltung normal und die Polarisation vollständig. Tatsächlich wächst der Polarisationsgrad, wenn man ein Magnetfeld von mehreren hundert Gauss parallel zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes anlegt<sup>1</sup>). Zum Beispiel beträgt der Polarisationsgrad bei der Kadmiumlinie 2288 ohne

<sup>1)</sup> A. Ellett. Physic. Rev. 29, 904, 1927.

N. P. Heydenburg. Physic. Rev. 43, 640. 1933; 43, 1045. 1933.

Feld 76,6% und wächst in einem genügend grossen Magnetfeld bis nahezu 100%.

#### h. Bestimmung der Leuchtdauer aus Polarisationsmessungen.

Sowohl aus der Depolarisation im Magnetfeld wie aus dem Dreheffekt kann die Abklingzeit bestimmt werden, da sich die Larmor-Präzession berechnen lässt<sup>1</sup>). Allerdings macht es für Linien mit komplizierter Termaufspaltung Schwierigkeiten<sup>2</sup>). In der folgenden Tabelle sind einige Werte für die mittelst Polarisationsmessung bestimmten Leuchtdauern von Resonanzlinien zusammengestellt.

Element	Linie	Zustand	Lebensdauer	
Hg Cd { Zn { Na	2537 3261 2288 3076 2139 5830	$2 {}^{3}P_{1}$ $2 {}^{3}P_{1}$ $2 {}^{1}P_{1}$ $2 {}^{3}P_{1}$ $2 {}^{3}P_{1}$ $2 {}^{1}P_{1}$ $2 {}^{2}P_{1}$	$\begin{array}{c} 11.10^{-8} \sec \\ 2.10^{-6} \\ , \\ \infty 10^{-9} \\ , \\ \infty 10^{-5} \\ , \\ < 10^{-9} \\ , \\ 1.10^{-8} \\ , \end{array}$	

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde der Integraleffekt gemessen. Man könnte die Drehung des Oszillators im Magnetfeld zeitlich verfolgen, wenn man die einzelnen Phasen der Bewegung etwa durch einen elektrooptischen Kerzellenverschluss sich aussondern würde, mit einer der Gaviola'schen Abklingungszeit-Messapparatur entsprechenden Anordnung.

Sehr hübsch ist die Methode von Soleillet, der die zeitliche Skala durch eine räumliche ersetzte und die allmähliche Drehung des Oszillators im Magnetfeld an einem Kadmiumatomstrahl verfolgte. Er konnte aus seinen Beobachtungen den Landelschen g-Faktor für den  $2^{3}P_{1}$  Zustand zu 1,75, innerhalb der Fehlergrenzen also in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert  $\binom{3}{2}$ , entnehmen <sup>3</sup>).

- W. Hanle. Z. Physik 30, 93, 1924.
   V. v. Keussler. Physikal. Z. 27, 313, 1926; Ann. Physik 82, 793, 1927.
   S. Mrozowski. Z. Physik 78, 844, 1932.
   P. Soleillet. C. R. 195, 372, 1932; 197, 316, 1933.
   W. Hanle und E. F. Richter. Z. Physik 54, 811, 1929.
  - E. F. Richter. Ann. Physik 7, 293, 1930; 17, 463, 1933.
  - A. C. G. Mitchell. Physic. Rev. 43, 887, 1933.
  - A. C. G. Mitchell und E. J. Murphy. Physic. Rev. 45, 759, 1934.
- <sup>3</sup>) P. Soleillet. C. R. 197, 46, 1933.

Verwendet man zur magnetischen Beeinflussung ein hochfrequentes-Wechselfeld, so kehrt die Präzessionsbewegung des Oszillators vor der vollständigen Abklingung um. Bei hohen Wechselzahlen pendelt die Schwingung nur mehr um die ursprüngliche Richtung des elektrischen Vektors. Aus der magnetischen Feldstärke, der Frequenz und dem beobachteten Polarisationsgrad liess sich die Präzessionsgeschwindigkeit und damit wieden der L an d e'sche g-Faktor für 2537 von Hg zu <sup>3/2</sup>, ermitteln <sup>1</sup>).

# 3. Negative Polarisation (Umkehrung der linearen Polarisation).

Wir wollen jetzt die Polarisation bei der stufenweisen Anregung der Quecksilberfluoreszenz betrachten. Dazu dient uns das Termschema (Figur 6). Das sichtbare Quecksilbertriplett 5461, 4358 und 4047 kann ent-



Zeemanniveauschema für die stufenweise Anregung der Hg-Fluoreszenz.

weder durch Einstrahlung der Linien 2537 und 4358 angeregt werden oder durch Einstrahlen der Linien 2537 und 4047. Im letzten Falle muss durch Stickstoffzusatz der  $2 {}^{3}P_{1}$ -Term in den  $2 {}^{3}P_{0}$ -Term überführt werden. In beiden Fällen wird der  $2 {}^{3}S_{1}$ -Term erreicht, von dem alle drei sichtbaren Quecksilberlinien ausgehen. Strahlt man mit polarisiertem Licht ein und beobachtet etwa senkrecht zur Einstrahlrichtung, so ist das Fluoreszenzlicht ebenfalls polarisiert, und zwar verschieden für die drei Linien und verschieden für die oben genannten Arten der Anregung.

Theoretisch am einfachsten ist die Anregung über den  $2 {}^{s}P_{o}$ - Term durch 2537 und 4047. Da der  $2 {}^{s}P_{o}$ - Term einfach ist, führt nur ein linear

<sup>1)</sup> E. Fermi u. E. Rasetti. Z. Physik 33, 246, 1925

polarisierter Einstrahlung entsprechender Übergang zu dem mittleren Niveau des 2 3S1 - Terms. Im Fluoreszenzlicht ist dann die Linie 4047 wieder linear polarisiert und zwar parallel zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes. Auf den 2 3P1 - Term hingegen führen vom mittleren Niveau des 2 3S1 - Terms nur 2 o - Übergänge. Die Linie 4358 ist also sen krecht zur Linie 4047 und damit senkrecht zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes polarisiert<sup>1</sup>). (Sog. negative Polarisation).



Zeemantermschema zweier Linien von Tl.

Die Umkehrung der linearen Polarisation wird auch noch in anderen Fällen beobachtet, zunächst bei der Anregung des Quecksilbertripletts über den 2 <sup>3</sup>P<sub>1</sub> - Term durch Einstrahlung mit 4358 und 2537. Dabei ist die Linie 4358 richtig, 4047 verkehrt linear polarisiert<sup>2</sup>). Ähnliches gilt für die Thalliumfluoreszenz, wo bei Einstrahlung mit 2768 im Fluoreszenzlicht diese Linie richtig linear, die Linie 5350 umgekehrt linear polarisiert ist<sup>3</sup>).

#### Zirkulare Polarisation. 4.

Wird Quecksilberdampf mit zirkular polarisiertem Licht der Linie 2537 bestrahlt und in der Einstrahlrichtung beobachtet, so ist das Fluoreszenzlicht ebenfalls zirkular polarisiert und zwar mit dem gleichen Drehsinn. Klassisch folgt dies aus der Strahlung eines Rotators. Durch ein Magnetfeld parallel zur Einstrahlrichtung (Beobachtungsrichtung) wird die Polarisation nicht beeinflusst. Quantentheoretisch ist die Polarisation bei zir-

<sup>1)</sup> W. Hanle u. E. F. Richter. Z. Physik 54, 811, 1929. E. F. Richter. Ann. Physik 7, 293, 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) A. Kastler. C. R. 197, 442, 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) R. Guelke. Z. Physik. 56, 524, 1929. A. Ellett. Physic. Rev. 35, 588, 1930.

kularer Einstrahlung aus dem Termschema zu entnehmen, indem man ein Hilfsfeld parallel zur Einstrahlrichtung einführt. Dann werden die  $\sigma$ -Übergänge angeregt, welche dem einen Drehsinn der zirkularen Polarisation entsprechen. Beispielsweise folgt aus dem Termschema für Quecksilber Fig. 2, dasr bei der Fluoreszenz von 2537 nur der der Absorption entsprechende Übergang auch in Emission auftritt. Bei der *D*-Linien Fluoreszenz (Fig. 3) kommen dazu noch  $\pi$ -Komponenten, die jedoch in der Beobachtungsrichtung die Intensität Null haben. Daher ist sowohl die Fluoreszenz von 2527<sup>-1</sup>) als auch die der *D*-Linie<sup>2</sup>) bei zirkularer Einstrahlung im gleichen Drehsinn zirkular polarisiert und zwar theoretisch zu 100%. experimentell etwas weniger infolge der weiter unten genannten Störungen.

5. Umkehrung der zirkularen Polarisation.

Während klassisch der Drehsinn der zirkularen Polarisation des Fluoreszenzlichtes immer der gleiche sein muss wie der des Primärlichtes, lässt die Quantentheorie auch eine Umkehrung des Drehsinnes zu. Dies ist bei der Thalliumfluoreszenz beobachtet (siehe das Termschema Fig. 7). Regt man etwa mit links zirkular polarisiertem Licht der Linie 3776 an, so werden die Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  und damit das Aufspaltungsniveau  $m = \frac{1}{2}$  des  $2^2 S_{1/2}$ . Terms angeregt. In Emission enthält die Linie 3776 wieder die gleiche Aufspaltungskomponente. Sie ist also im gleichen Drehsinn zirkular polarisiert. Anders bei der Linie 5350. Zwischen dem  $2^2 S_{-\frac{1}{2}}$ und dem  $2^2 P_{-\frac{3}{2}}$ -Zustand sind zwei Übergänge möglich. Der stärkere gibt rechts, der schwächere links zirkular polarisiertes Licht. Das Fluoreszenzlicht ist zu 50% 1 e c h t s zirkular polarisiert. Der Drehsinn der Zirkularpolarisation kehrt sich also bei dieser Fluoreszenz um <sup>3</sup>).

## 6. Depolarisation durch Stösse.

Die Polarisation der Fluoreszenz wird durch Zusammenstösse sehr stark herabgesetzt. (Fig. 8). Klassisch kann man die Depolarisation durch eine Richtungsänderung der Atome erklären. Quantentheoretisch spricht man von einem Übergang von einem ausgezeichneten Zeemanaufspaltungsniveau in ein-bei Fehlen eines äusseren Magnetfeldes energetisch praktisch gleiches — anderes Zeemanniveau. Besonders gross ist die Depolarisation

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. Hanle, Z. Physik, 30, 93, 1924.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) . .. Z. Physik, 41, 164, 1927.

<sup>3)</sup> W. Hanle, Z. Physik, 85, 300, 1933.

durch artgleiche Atome. Bei nicht artgleichen führt etwa jeder Zusammenstoss, soweit er nicht auslöscht, zu Depolarisation. Artgleiche Atome stehen in so guter Resonanz, dass ein intensiver Austausch von Anregungsenergie zwischen den einzelnen Atomen stattfindet, wobei die durch den elektrischen Vektor des eingestrahlten Lichtes ursprünglich gegebene Vorzugsrichtung verloren geht. Der sogenannte Stossquerschnitt für Depolarisation wird daher ein Vielfaches des normalen gaskinetischen Querschnittes <sup>1</sup>).



Fig. 8.

Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Hg-Linie 2537 vom Fremdgasdruck.

Ein äusseres Magnetfeld kann die Polarisation z. T. wieder herstellen<sup>2</sup>). Bei der Depolarisation durch artgleiche Atome gelingt dies in dem untersuchten Dampfdruckbereich ziemlich vollständig (Fig. 9). Durch das Magnetfeld werden die Aufspaltungniveaus verstimmt. Die Ütertragung der Anregungsenergie von einem Atom auf ein anderes wird dann nur noch zwischen gleichen magnetischen Aufspaltungsniveaus erfolgen. Die Vorzugsrichtung und damit die Polarisation bleibt dabei erhalten. Allerdings muss das Magnetfeld bei grossem Dampfdruck sehr stark sein.

Die Depolarisation durch Fremdmoleküle kann durch ein äusseres Magnetfeld nur bis zu einem gewissen Grenzwert aufgehoben werden, der um so tiefer liegt, je höher der Druck des Fremdgases ist (Fig. 10). Auch bei der Depolarisation durch Fremdgase findet ein Übergang von einem Aufspaltungsniveau in ein anderes, hier jedoch stets bei gleichen Atomen statt. Ohne äusseres Magnetfeld, also ohne Frequenzverstimmung der magnetischen Niveaus, ist die Übergangswahrscheinlichkeit sehr gross, bei Verstimmung durch ein äusseres Feld wird sie kleiner, aber nicht Null.

Diese Überlegungen gelten nur für die Atomfluoreszenz. Die Molekülfluoreszenz verhält sich wesentlich anders, ihre Polarisation ist aus-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) G. Datta, Z. Physik, 37, 625, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) W. Hanle, Z. Physik, 30, 93, 1924.

serordentlich unempfindlich gegen Zusammenstösse, was wohl mit der grossen Kreiselstabilität zusammenhängt. (Siehe den Artikel von S. Mrozowski).





	Temperatur	115º,	Dampfdruck	des	Na	$2.10^{-7}$ mm,
	39	120º,	79	22		$5.10^{-7}$ mm,
	77	135º,	77	59		$16.10^{-7}$ mm,
· · · · · · · · · · · · · ·	22	165°,	77	55		$80.10^{-7}$ mm,
	12	1950,	37	27		$500.10^{-7}$ mm.





Depolarisation der Na-Fluoreszenz durch Neon-Helium. Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der magnetischen Feldstärke. Temperatur 135° C.

3

## 7. Elektrische Beeinflussung der Fluoreszenz.

Um die Polarisation der Fluoreszenz elektrisch zu beeinflussen, sind relativ grosse Felder nötig. Denn, wenn wir von Wasserstoff absehen, ist die Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld sehr klein, besonders die der Resonanzlinien.

Die elektrische Beeinflussung der Polarisation ist wieder aus dem Termschema zu entnehmen. Die elektrischen Aufspaltungsniveaus entstehen aus den magnetischen, wenn man jeweils Niveaus mit positiver und negativer Quantenzahl m zusammenfallen lässt. Das bedeutet, dass im elektrischen Feld jeweils eine links und rechtszirkularpolarisierte Komponente gleiche Frequenz hat. Aus dem Aufspaltungsbild der Fig. 11 entnimmt man, dass z. B. 2537 in zwei Komponenten aufspaltet.



Fig. 11. Starkeffekt der Hq-Linie 2537 Å und der D-Linien von Na.

Wir behandeln gleich den interessantesten Teil, dass der elektrische Vektor des Lichtes unter 45° zur Feldrichtung steht. Dann werden beide Komponenten von 2537 angeregt und reemittiert. Infolge ihrer Kohärenz und verschiedenen Frequenz setzen sie sich zu einer elliptischen Schwingung von mit der Zeit wachsender Elliptizität zusammen. Berücksichtigt man noch die zeitliche Abklingung der Resonatoren und damit der Strahlung. so resultiert eine Schwingung wie sie Fig. 12 zeigt. Die Strahlung ist partiell elliptisch polarisiert. Aus der Depolarisation bzw. der mittleren Elliptizität und der Abklingzeit kann man die Grösse der Aufspaltung im elek trischen Feld berechnen. Mit dieser Methode wurden winzige elektrische Aufspaltungen gemessen, für welche die normale Methode versagt.

Über die Frage, ob die links und rechts zirkular polarisierten σ-Komponenten, welche im elektrischen Feld gleiche Frequenz haben, kohärent

<sup>1</sup>) W. Hanle, Z. Physik, 35, 346, 1926.

W. Winkler, Z. Physik, 64, 799, 1930.

P. Brazdziunas, Ann. Physik 6, 739, 1930.

sind, also zusammen linear polarisiertes Licht geben, oder unkohärent sind. zusammen also unpolarisiertes Licht geben, herrscht keine Einigkeit. Vom Verfasser<sup>1</sup>) wurde bei 2537 von Quecksilber und von Winkler<sup>2</sup>) bei den *D*-Linien von Natrium der Fall untersucht, dass das elektrische Feld senkrecht zum elektrischen Vektor des Primärlichtes steht. Bei Beobachtung parallel zum elektrischen Vektor des Primärlichtes wurde die Fluoreszenz durch das elektrische Feld polarisiert. Bei Beobachtung in der Feldrichtung, also senkrecht zum elektrischen Vektor des Primärlichtes, wurde die zunächst polarisierte Fluoreszenz durch das elektrische Feld depolarisiert. Diese allerdings sehr schwierigen und nur qualitativ durchgeführten Experimente sprechen für Inkohärenz der  $\sigma$ -Komponenten. P a u l i hingegen glaubt aus theoretischen Gründen, dass die  $\sigma$ -Komponenten gleicher Frequenz kohärent sein müssten.



Fig. 12.

Elektrischer Elliptizitätseffekt (F Elektrisches Feld, R Resonatorrichtung ohne Feld).

Versuche mit zirkularer Anregung im elektrischen Feld sind nicht gemacht und dürften auch experimentell sehr schwierig sein, da man in dem einzig interessanten Fall durch die Elektroden hindurch beobachten muss. Man kann jedoch aus dem Termschema schliessen, dass bei Anregung mit zirkularem Licht und Beobachtung in der Einstrahlrichtung ein elektrisches Feld in der Einstrahlrichtung auch die andere zirkulare Komponente hervorruft, das Fluoreszenzlicht also depolarisiert.

## 8. Polarisation der Fluoreszenz von Molekeln.

Regt man etwa Joddampf mit linear polarisiertem oder natürlichem Licht an, so ist das senkrecht zur Einstrahlrichtung emittierte Fluoreszenzlicht teilweise polarisiert<sup>3</sup>). Dies gilt im Prinzip für sämtliche Molekelfluoreszenzen. Die Depolarisation ist eine Folge der Rotation der Moleküle und der Stösse mit Nachbarmolekeln. Über die Theorie der Molekülpolari-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. Hanle, l. c.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) M. Winkler, l. c.

<sup>3)</sup> R. W. Wood. Physik Z., 14, 1200, 1913.

sation siehe die Arbeiten von Placzek<sup>1</sup>), über weitere experimentelle Ergebnisse den Artikel von Mrozowski in diesem Bande.

Negative Fluoreszenz (Umkehrung der linearen Polarisation) ist bei der Molekelfluoreszenz in Gasen noch nicht nachgewiesen, im Gegensatz zur negativen Fluoreszenz von Gasatomen und von Molekülen in Flüssigkeiten (siehe den Artikel von Perrin). Vermutlich wird man so etwas finden, wenn man die Molekelfluoreszenz durch eine im entfernten Ultraviolett liegende Absorption anregt.

Wird die Jodfluoreszenz durch zirkular polarisiertes Licht einer in zigen Rotationslinie angeregt und in der Einstrahlrichtung beobachtet, so ist im Resonanzfluoreszenzspektrum jeweils die eine der Dublettlinien links, die andere rechts zirkular polarisiert<sup>2</sup>). Insgesamt ist das Fluoreszenzlicht unpolarisiert, ebenso auch bei nicht streng monochromatischer Einstrahlung.

Eine magnetische Beeinflussung der Polarisation der Molekelfluoreszenz ist bis lang nicht bekannt. Es ist ja auch nur in ganz wenigen Fällen eine Aufspaltung von Bandenlinien im Magnetfeld nachgewiesen. Jedenfalls ist der Effekt viel schwächer als bei den Atomlinien. Eigene frühere Versuche, die Depolarisation der Jodfluoreszenz magnetisch zu beeinflussen, schlugen fehl. Allerdings wurde damals nicht spektral zerlegt. Dies ist wohl nötig, denn wenn überhaupt eine magnetische Beeinflussbarkeit existiert, se nimmt sie mit der Rotationsquantenzahl stark ab. Man muss also bei den ersten Linien einer Rotationsbande nach einer magnetischen Beeinflussung suchen. Vielleicht dient diese Bemerkung zur Anregung für entsprechende Versuche, um diese Lücke, die uns noch in unserer Erkenntnis der Polarisation der Fluoreszenz und ihrer magnetischen Beeinflussung fehlt, zu schliessen.

Ebensowenig wie über die magnetische Beeinflussung ist etwas über die elektrische Beeinflussung der Molekülfluoreszenz bekannt. Frühere eigene Versuche am Joddampf sind ergebnislos verlaufen.

### 9. Polarisation der Fluoreszenz von Flüssigkeiten und Festkörpern.

Da die Fluoreszenz der Festkörper und Flüssigkeiten in anderen Artikeln ausführlich behandelt wird, beschränken wir uns auf einige Bemerkungen allgemeiner Natur über die Polarisation dieser Fluoreszenzen. Auf Grund unserer Kenntnisse von der Auslöschung der Fluoreszenz

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) G. Placzek. Handb. d. Radiologie, Band Quantenmechanik der Materie und Strahlung. Teil II. Leipzig 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) W. Hanle, Z. Physik, 85, 300, 1933.

P. Daure u. A. Kastler, C. R. 198, 557, 1934.

von Gasen durch Stösse können wir schliessen, dass die Fluoreszenz der Flüssigkeiten und Festkörper nur in Ausnahmefällen polarisiert ist. Diese Ausnahmefälle können aber gerade sehr charakteristische Fluoreszenzen sein. In dem einen Fall, bei den Festkörpern, kann die Polarisation der Fluoreszenz eine Folge der Kristallstruktur sein. Das von anisotropen Kristallen ausgesandte Fluoreszenzlicht dürfte prinzipiell mehr oder minder stark polarisiert sein (bei einem einheitlichen Kristall)<sup>1</sup>.

Was die Flüssigkeiten anbelangt, so wurde zuerst die Polarisation der Fluoreszenz gerade bei den Farbstofflösungen gefunden. Offenbar ist die Störung durch die benachbarten Moleküle des Lösungsmittels gering, die Störung durch die Farbstoffmoleküle selbst stark, denn nur sehr verdünnte Lösungen sind polarisiert. Diese Polarisation scheint nicht auf die Farbstoffe beschränkt zu sein, sondern allgemein für alle Fluoreszenzen stark verdünnter Lösungen zu gelten. Z. B. ist auch die Fluoreszenz von in Glyzerin gelöstem Anthrazen polarisiert. Näheres über die Polarisation der Flüssigkeitsfluoreszenz siehe in dem Artikel von Perrin.

#### DISCUSSION.

#### M. P. Pringsheim:

Die Inkohärenz der beiden zirkularen Komponten gleicher Frequenz im elektrischen Feld scheint doch unabhängig von rein theoretischen Überlegungen sehr überraschend, weil ja das, was von dem Vortragenden als "Drehung der Polarisationsebene" in schwachen longitudinalen Magnetfel dern bezeichnet wurde, auch nichts anderes ist, als die Superposition der Strahlung zweier mit sehr wenig verschiedener Frequenz und entgegenge setztem Drehsinn rotierender Resonatoren, die also in diesem Falle kohärent sein müssen. Ich möchte dabei fragen, wie weit die experimentelleu Resultate, die vom Vortragenden erwähnt wurden, ganz eindeutig sind

#### M. W. Hanle:

Die Inkohärenz müsste eben erst mit wachsendem elektrischen Feld eintreten. Im Magnetfeld werden die Komponenten wegen der Frequenzüberstrahlung sowieso inkohärent. Ich bin mir absolut bewusst, dass man zunächst sich für Kohärenz aussprechen würde, wenn das Experiment, wenn auch nicht ganz sicher, das Gegenteil zeigt. Die experimentellen Schwierigkeiten bei der Messung im elektrischen Feld sind ausserordentlich gross. Zwar haben wir Versuche sowohl mit Quecksilber wie mit Natriumfluoreszenz gemacht, beides ging mit den damals zur Verfügung stehenden

<sup>1)</sup> Einzelheiten siehe Artikel von Jabłoński u. Pringsheim.

Mitteln schlecht. Wir beabsichtigen aber, in Kürze den Versuch mit besseren Mitteln zu wiederholen.

#### M. S. Mrozowski:

Das übliche Verfahren der Darstellung des Einflusses der Zusatzgase auf den Polarisationsgrad der Resonanzfluoreszenz in Form der Kurven, die den Polarisationsgrad in Abhängigkeit von dem Druck des Zusatzgases darstellen, scheint mir nicht bequem zu sein, weil man aus diesen Kurven direkt keine Regelmässigkeiten herauslesen kann. Jedes Zusatzgas übt auch eine auslöschende Wirkung aus, die Lebensdauer der angeregten Atome ist also vom Druck abhängig in für verschiedene Zusatzgase verschiedener Weise, was bewirkt, dass die Kurven miteinander direkt nicht vergleichbar sind. Sie nähern sich asymptotisch nicht zur Abszissenachse, son dern jede Kurve hat eine eigene von Null verschiedene Asymptote (s. den Vortrag vom Verfasser). Erst wenn man die Experimentalkurven auf konstante Lebensdauer umrechnet, d. h. Kurven der Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Zahl der depolarisierenden Stösse konstruiert, danu werden die Kurven direkt vergleichbar, d. h. können durch entsprechende Änderung des Abszissenmasstabes übereinandergelagert werden.

Wenn man entsprechende Rechnungen für die in Fig. 8 des Vortrags von Herrn Hanle dargestellten Kurven durchführt, erhält man eine Schar von Kurven, die folgende Reihenfolge bilden: H2, H2O, CO2, N2, O2, He, A. Alle diese Moleküle und Atome besitzen geschlossene äussere Elektronenschalen, die also keine Spin- und Bahnmomente haben. Man kann sie in drei Gruppen: der ein-, zwei- und dreiatomigen einteilen; in jeder Gruppe ist die Depolarisation desto stärker, je leichter das Molekül ist; dies ist wahrscheinlich nur durch die grössere Stosszahl im Fall der leichteren Moleküle hervorgerufen. Bei gleicher Masse (und also gleicher Stosszahl) depolarisieren die zweiatomigen stärker als die einatomigen, da gegen schwächer als die dreiatomigen. Es ist also ersichtlich, dass die Wirkung eines depolarisierenden Stosses von der Masse des störenden Moleküls wenig abhängig ist (weil der Energie- und Impulsvorrat des stossenden Moleküls relativ gross ist), dagegen hängt sie stark von der Struktur des Moleküls ab. Die Verhältnisse sind ganz denen im Fall der Depolarisation der Molekülfluoreszenz, wo der Strukturfaktor viel weniger wichtig ist (s. den Vortrag vom Verfasser), entgegengesetzt. Diese Verschiedenheit ist damit verbunden, dass im Fall der Molekülfluoreszenz beim Stoss grössere Energie- und Impulsmengen übermittelt werden.

Das übliche Verfahren der Darstellung des depolarisierenden Einflusses durch Ausbeutezahlen und depolarisierende Wirkungsquerschnitte scheint mir viel weniger übersichtlich zu sein. W. Kapuscinski (Warszawa).

## Über die Abklingung und Anklingung der Fluoreszenz von Dämpfen.

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

(Eingegangen am 12. Mai 1936).

#### § 1.

Die Problemstellung bei der Frage nach der zeitlichen Evolution der Fluoreszenz ist sehr einfach. Ein im Vergleich mit der Dauer dieser Evolution kurzdauernder<sup>1</sup>) "Blitz" der anregenden Strahlung soll zur Zeit t = 0 eine Anzahl Atome oder Moleküle angeregt haben: es handelt sich darum, die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Zeit experimentell zu ermitteln und theoretisch zu deuten. Die Realisierung dieses Programms, auch in einfachen, typischen Fällen, ist aber noch sehr unvollständig. Den einfachsten Fall würde die Atomresonanzstrahlung bei sehr kleinen Dichten darstellen, wo also die angeregten Atome praktisch ungestört strahlen können; theoretisch genommen, muss hier die Resonanzstrahlung vom Moment der Anregung an exponentiell abklingen. Die experimentellen Untersuchungen haben sich bisher meistens mit der Bestimmung der mittleren "Leuchtdauer" der Resonanzstrahlung beschäftigt (vgl. die Vorträge von H an l e und von D u s c h in s k y in ds. Bde) ohne direkt auf den Verlauf der Abklingungskurve einzugehen: ist doch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Im wirklichen Experiment darf oft die Dauer des Lichtblitzes nicht mehr als kurz betrachtet werden; wenn aber die Intensität des erregenden Lichtes als Funktion der Zeit bekannt ist. lässt sich dieser Umstand rechnerisch stets berücksichtigen.

die Untersuchung der meist sehr kurzdauernden Prozesse mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Die rechnerische Bearbeitung der Messresultate vielmehr setzt meistens das exponentielle Abklingungsgesetz voraus; eine direkte Verifizierung wäre vor allem im Falle der langlebigen Interkombinationslinien  $1^{1}S_{0} - 2^{3}P_{1}$  von *Cd* und *Zn* möglich<sup>1</sup>).

Die Erhöhung des Dampfdrucks im Resonanzgefäss hat die bekannte Erscheinung der "Einsperrung der Resonanzstrahlung" zur Folge<sup>2</sup>), die auf dem vielmaligen Austausch der Erregung durch Ausstrahlung und Reabsorption zwischen benachbarten Atomen beruht: die Nachleuchtdauer der Resonanzstrahlung wird dadurch scheinbar sehr verlängert. So z. B. betrug bei den Versuchen von Z e m an s k y diese Leuchtdauer der Quecksilberresonanz bis  $10^{-4}$  sec statt  $10^{-7}$  sec für den Elementarakt. Bei etwas höheren Dichten soll hier übrigens auch die strahlungslose Überführung der  $6^{3}P_{1}$ -Atome in den metastabilen Zustand  $6^{3}P_{n}$  durch Stösse, sowie die Rückkehr letzterer Atome nach  $6^{3}P_{1}$  eine Rolle spielen.

In diesen Fällen, wie auch im allgemeinen bei indirekter Anregung des Anfangszustands der Emission, haben wir mit keiner rein exponentiellen Abklingung mehr zu rechnen. Es sei z. B. die Anzahl der mittels eines Strahlungsblitzes zur Zeit 0 angeregten Träger  $N_{o1}$ . Wenn sie nun im einfachsten Falle infolge spontaner Ausstrahlung oder infolge von Zusammenstössen in einen anderen angeregten Zustand mit der reziproken Zeitkonstante  $\lambda_1$  übergehen, und erst nachher unter Fluoreszenzemission nach einem tieferen Zustand (r. Z.  $\lambda_2$ ) gelangen, so ist die Anzahl  $n_2$  der pro Zeiteinheit stattfindenden Übergänge der letzteren Art durch den Ausdruck:

$$n_2 = N_{01} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ e^{-\lambda_1 t} e^{-\lambda_2 t} \right]$$

gegeben. Es ist dies eine aus der Theorie des radioaktiven Zerfalls gut bekannte Gleichung. Bei dreistufiger Evolution hätten wir:

$$n_3 = N_{01} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_3 - \lambda_1) (\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2) (\lambda_1 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_3)} \right] \quad \text{u. s. w.}$$

Zemansky, Phys. Rev. 29, 513, 1927. Mitchell and Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Koenig and Ellett, Phys. Rev. 39, 576, 1932. Soleillet, C. R. 195, 372, 1932, 196, 1991, 1933.

Wenn also im ersten Falle 2, und 2, von nicht sehr verschiedener Grössenordnung sind, vollzieht sich die Evolution der Fluoreszenz in der Weise, dass die Emission im Augenblick der Anregung einsetzt, zu einem Maximum anklingt, um später nahezu exponentiell nach Null abzunehmen.

Wenn als Zwischen- oder Endglied der Trägerevolation Atome oder Moleküle in metastabilen Zuständen auftreten, so kann diese Evolution in Zeuräumen erfolgen, deren Länge eine experimentelle Untersuchung verhäunismä-sig leicht macht. Als Beispiel mögen hier die Arbeiten von Asada<sup>1</sup> und von Samson<sup>2</sup> angeführt werden. In der Arbeit von A = 2 d 2 wurde der bei Zimmertemperatur gesättigte Ho-Dampi, dem etwa 10 mm N. zugemischt wurde, durch eine Offnung in einer rotierenden Phosphoroskopscheibe mit dem Licht einer Hg-Lampe bestrahlt. Eine zweite offnung in derselben Scheille gestattete es, die Emission nach einem Zeitmiervall zu beobachten: es zeigte sich, dass die Resonanzimi- 2537 Å noch <sup>1</sup> me see nach der Anregung im Nachleuchten leicht festzustellen war. Die "Einsperrung der Re-manzstrahlung konnte bei dieser kleinen Dampfdichte keine Rolle spielen: die lange Nachleuchdauer ist zweifellos der Überführung der langlebigen 6 P.-Atome, die hauptsächlich durch Zusammenstösse mit den N.-Molekülen stark angereichert werden, in den 6 P.-Zustand zurück zuzuschreiben.

Dasselbe Problem wurde später von S a m s o n mittels einer ähnlichen Methode genauer untersucht, speziell was die Abhängigkeit der Abklingung von der Temperatur und vom Druck des  $N_{22}$  also von den für die Wirksamkeit und Zahl der Zusammenstösse massgebenden Faktoren, betrifft. Das Nachleuchten der Resonanzlinie zeigte einen beinahe exponentiellen Verlauf, wobei die mittlere Leuchtdauer bei wachsender Temperatur stark abnahm, z. B. von etwa 1.2.  $0^{-3}$  bis  $8.10^{-5}$  sec für eine Temperaturänderung von  $25^{\circ}$  bis 213° C, bei konstantem N.-Druck von 100 mm

#### 2 2

Die erwähnten Erscheinungen, wo Prozesse, die sich zwischen verschiedenen at om ar en Zustinden abspielen von ausschlaggebender Bedeutung sind, sind prinzipiell relativ einfach, wenn auch viele Einzelfragen nich einer Erklärung harren. viel komplizierter ist das Problem der Evolution der Fluoreszenz, wenn es sich um B an d en fluoreszenzen han

<sup>1</sup> Asada, Phys. Zo. 29, 7 8, 1926.

<sup>21</sup> Samson, Phys. Rev. 10, 930, 1932.

Webb and Massanger. Phys. Rev. M. 466, 1982.

delt; es ist dies eine Folge davon, dass der Mechanismus der Bandenemission wegen der Beteiligung zahlreicher, zum Teil metastabiler Molekülzustände und angesichts des entscheidenden Einflusses, den hier die Zusam menstösse spielen, sehr kompliziert ist. Andererseits muss die Knappheit und Unvollständigkeit der experimentellen Kenntnisse betont werden: es gibt wenig quantitative Angaben, und sogar qualitative Beobachtungen derselben Erscheinung werden oft in ganz abweichender Weise gedeutet.

Wir werden uns in diesem Paragraphen mit dem Nachleuchten der langlebigen Bandenfluoreszenzen des Hg-Dampfes beschäftigen, da diese Erscheinungen am besten erforscht und übrigens für den ganzen Fragenkomplex typisch sind.

Bei den bis jetzt durchgeführten Untersuchungen dieser langdauernden Emissionen wurde hauptsächlich die Dampfstrahlmethode angewandt. Sie beruht auf der Erzeugung einer rapiden Strömung von destillierendem Dampf, z. B. in einem einseitig geheizten fl-Rohr; der Dampf wird in einer gewissen Höhe mit einem schmalen Bündel des erregenden Lichtes bestrahlt. Das Nachleuchten der Fluoreszenz macht sich in einer einseitigen Verbreiterung der vom Dampfstrahl mitgerissenen Leuchterscheinung bemerkbar.

Die Dampfstrahlmethode besitzt gegenüber der phosphoroskopischen Methode, die mit ruhendem Dampf arbeiten kann, einige wichtige Nachteile. Dazu gehört vor allem die grosse Unbestimmtheit der im Strahl herrschenden Dichte- und Temperaturverhältnisse; die Verknüpfung der Geschwindigkeit des Dampfstromes mit der Dichte; endlich, der Umstand. dass zum Zweck der Dampfdichteregulierung oft ein Zusatzgas in das Kondensationsgefäss eingeführt werden muss, was nicht immer bedenklos erscheint. Demgegenüber zeichnet sich diese Methode durch die Möglichkeit aus, leicht grössere als die in den üblichen Phosphoskopen angewandten Geschwindigkeiten, also auch grösseres Auflösungsvermögen zu erhalten, sowie vor allem durch ihre Einfachheit, die Abwesenheit von bewegten Teilen u. s. w. Dies ist wohl der Hauptgrund, weshalb sie so oft verwendet wurde.

Das Nachleuchten in dem mit der Strahlung eines *Hg*-Bogens angeregten *Hg*-Dampf wurde zuerst von Phillips im Strom des destillieren den Dampfes gefunden<sup>1</sup>): die grüne Fluoreszenz wurde von der Strömung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Phillips, Proc. Roy. Soc. (A), 89, 39, 1913. Betreffs der Literatur bis 1927 siehe Peter Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin, Springer, 1928, sowie den Artikel desselben Verfassers im Handbuch der Physik, Bd. XXIII/1. (2. Aufl.), 1933.

auf einer beträchtlichten Länge mitgerissen, die der Nachleuchtdauer von etwa  $10^{-3}$  sec entsprach<sup>1</sup>).

W o o d<sup>2</sup>) hat bei der Untersuchung des durch Einstrahlung von kurzwelligem Al-Funkenlicht hervorgerufenen Nachleuchtens des Hg-Dampfes auch eine phosphoroskopische Methode angewandt. Die am Rand einer rotierenden Scheibe angebrachte Linse entwarf auf einer photographischen Platte das Bild eines vertikalen Spaltes, das sich vor dem Quarzrohr mit leuchtendem Hg-Dampf befand. Die Fluoreszenz wurde durch einen Funken in dem Augenblick erregt, wenn die Geschwindigkeit der Linse senkrecht zum Spalt war. Das durch das Fluoreszenzlicht des nachleuchtenden Dampfstrahls erzeugte Bild des Spaltes war zu dem vertikalen Spaltbild, das vom zerstreuten Funkenlicht erzeugt wurde, unter einem Winkel geneigt; aus dessen Wert und aus der bekannten Geschwindigkeit der Linse konnte die Dampfstrahlgeschwindigkeit, also auch die Nachleuchtdauer ermittelt wurden.

Bekanntlich wird die Emission der grünen 4850 Å-Bande dem Übergang des  $Hg_2$ -Moleküls von dem starkgebundenen  $6^1S_0 + 6^3P_0$ -Zustand in den Abstossungsast der Grundzustandskurve zugeschrieben<sup>-1</sup>); die lange Nachleuchtdauer dieser Fluoreszenz lässt sich mit dem metastabilen Charakter des Anfangszustands in Beziehung setzen. Die durch Absorption direkt zu dem  $6^1S_0 + 6^1P_1$ - oder  $6^1S_0 + 6^3P_1$ -Zustand angeregten Moleküle werden durch Stösse in den  $6^1S_0 + 6^3P_0$ -Zustand übergeführt. Es könnte also eine exponentielle Abklingung mit langer Halbwertszeit erwartet werden. Dass aber der Mechanismus der Fluoreszenz in Wirklich keit komplizierter sein muss, beweist die von W o od entdeckte A n k l i ng u ng s z e it der Fluoreszenz.

Auf seinen oben erwähnten Aufnahmen war nämlich eine dunkle Lücke zwischen dem Einsatz des schrägen Fluoreszenzstreifens und dem vertikalen Spaltbid zu sehen, was auf die Existenz einer etwa  $\frac{1}{15000} - \frac{1}{20000}$  sec dauernden "Dunkelzeit" zwischen der Anregung und dem Beginn der Emission hinzuweisen schien. Dasselbe merkwürdige Ergebnis war auch visuell nach der einfachen Dampfstrahlmethode festzustellen: der Einsatz des auseinandergezogenen Fluoreszenzbandes war durch eine deutliche, anscheinend dunkle Lücke von dem Ort des schmalen erregenden Bündels getrennt.

<sup>1)</sup> Eine Nachleuchtdauer von derselben Grössenordnung wurde auch bei elektrischer Erregung des Hg-Dampfes festgestellt. Vgl. Lord Ravleigh, Proc. Rov. Soc. (A), 108, 262, 1925.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Wood, Proc. Roy. Soc. (A), 99, 365, 1921.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Vgl. z. B. die Artikel von Finkelnburg und Mrozowski in diesem Bande.

Diese und die später gefundenen<sup>1</sup>) analogen Erscheinungen wurden anfangs oft als Beweis interpretiert, dass das Molekül die aufgespeicherte Energie eine gewisse Zeit behalten könnte, ohne zu strahlen, um sie dann, etwa exponentiell abklingend, auszusenden. Eine solche Auffassung ist aber mit unseren sonstigen Kenntnissen über die Emission der Strahlung kaum vereinbar; wie Gaviola<sup>2</sup>) in einer Diskussion diesbezüglicher Arbeiten zu begründen versuchte, ist auch die Annahme wirklicher Dunkelpausen in der Fluoreszenz experimentell bisher nicht bewiesen, die Beobachtungen seien vielmehr mit der Auffassung verträglich, dass die Emission im Augenblick der Anregung einsetzt und allmählich zu einem Maximum anklingt, um dann wieder annähernd exponentiell abzuklingen (vgl. § 1). Die anscheinend ganz lichtlose Lücke wäre nur als eine Kontrastwirkung aufzufassen. Die Anklingung wäre so zu interpretieren, dass der  $6^{1}S_{0} + 6^{3}P_{0}$ -Zustand aus einem anderen langlebigen Zustand ( $6^{1}S_{0} +$  $6^{3}P_{2}$ ?) erzeugt wird, der seinerseits von dem direkt infolge von Einstrahlung entstehenden herrührt. Man soll aber nicht unberücksichtigt lassen, dass in manchen Aufnahmen Lord Rayleighs z. B. noch in einiger Entfernung von dem Ort des erregenden Lichtbündels keine Spur der Fluoreszenz zu sehen ist, so dass man in diesen Fällen ganz gewaltige photographische Kontrastwirkungen annehmen müsste. Vielleicht ist das Anklingungsgesetz komplizierter, als es Gaviola versuchsweise angenommen hat (s. erste Formel in § 1); wenn der Anstieg viel flacher verliefe und die zweite Ableitung der Anklingungskurve zunächst positiv wäre. dann liesse sich die fast lichtlose Lücke in den genannten Aufnahmen leicht erklären (dreistufige Evolution?). Der Mangel an genauen Messungen des Verlaufs der Fluoreszenzevolution macht sich hier besonders fühlbar.

Der Einfluss der Dampfdichte im Dampfstrahl auf das Nachleuchten der Hg-Fluoreszenz wurde u. a. in den Arbeiten von Franck und Grotrian<sup>3</sup>), sowie von Houtermans<sup>4</sup>) behandelt. Bei höherem Druck des zum Hg-Dampf zugefügten Zusatzgases, also auch bei grösserer Dampfdichte, wird das Leuchten intensiver, zugleich aber bedeutend kürzer, was wohl. wenigstens zum Teil, der verminderten Geschwindigkeit des Dampfstrahls, zum Teil aber vielleicht der durch zahlreichere Zusammenstösse veskürzten Lebesdauer der angeregten Molekülzustände zuzuschreiben wäre.

Houtermans hat das Nachleuchten auch spektral untersucht und gefunden, dass es aus einem langlebigen Teil, zu dem das grosse ultra-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Wawilow und Lewschin, ZS. f. Phys. 35, 920, 1926. Vgl. auch ZS. <sup>†</sup>. Phys. 44, 539, 1927.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Gaviola, Phys. Rev. 33, 1923, 1929.

<sup>3)</sup> Franck und Grotrian, ZS. f. Phys. 4, 89, 1921; 6, 35, 1921.

<sup>4)</sup> Houtermans, ZS. f. Phys. 41, 140, 1927.

violette Kontinuum bei 3300 Å gehört, und einem kurzlebigen Teil, zu wel chem die grüne 4850-Bande sowie die Resonanzlinie und die anschliessende 2540-Bande zuzurechnen sind, besteht.

Das Problem der "Dunkelzeit" in der grünen Fluoreszenz wurde von Pieńkowski<sup>1</sup>) aufgenommen, der sie bei Anregung des Hg-Dampfes mit dem Licht einer gekühlten Quecksilberlampe, also in der Hauptsache mit der nicht selbstumgekehrten Resonanzlinie, gefunden hat. Das Quecksilber zirkulierte in einem einscitig geheizten O-Rohr, wobei der Dampfstrahl aus einer Düse mit Geschwindigkeiten, die von 75 bis 250 m/sec betrugen, heraustrat. Bei geeigneter Dampfdichte im Strahl konnte ausser dem gewöhnlichen Nachleuchten eine deutliche Anklingungszeit festgestellt werden, die mit wachsender Dichte von 5,1 bis auf 2,4.10<sup>-5</sup> see abnahm. Diese Abhängigkeit ist wenigstens qualitativ zu erklären, wenn man annimmt, dass die Anreicherung der Anfangszustände der 4850-Bande durch Zusammenstösse erfolgt.

Im allgemeinen zeigt hier die Erscheinung des Nachleuchtens denselben Charakter, wie die bei der Anregung mit dem *Al*-Funkenlicht erhaltene. Pieńkowski neigt daher zur Ansicht, dass auch bei der Erregung mit nicht selbstumgekehrter Resonanzlinie die für die Fluoreszenz verantwortliche Absorption den Molekülen und nicht den Atomen zuzuschreiben wäre.

Einen grossen Teil seiner auf dem Gebiete der Hg-Dampffluoreszenz grundlegenden Arbeiten hat Lord Rayleigh<sup>2</sup>) dem Problem des Nachleuchtens gewidmet. Seine unter Anwendung der Dampfstrahlmethode — in verschiedenen Modifikationen — erhaltenen Ergebnisse seien im Folgenden zusammengestellt.

Drei Hauptteile des Fluoreszenzspektrums wurden auf ihr Nachleuchten untersucht: die 4850-Bande, die 3300-Bande, sowie das die Resonanzlinie 2537 und die im Anschluss daran sich nach langen Wellen hin erstreckende 2540-Bande umfassende Spektralgebiet. Die verschiedenen Spektralbereiche wurden sowohl in der Anregung als auch in der Emission mittels geeigneter Filterkombinationen ausgesondert.

Das Verhalten der genannten drei Arten der Lumineszenz hängt von der Art der Erregung, wie auch von den im Dampfstrahl herrschenden Dichteverhältnissen ab.

Wir wollen die Beschreibung mit der sg. "core-Anregung" beginnen. So bezeichnet Rayleigh die Anregung mit dem "Kern" der nicht selbst-

<sup>1)</sup> Pieńkowski, ZS. f. Phys. 50, 787, 1928; Bull. Acad. Pol. (A), 241, 1928.

<sup>2)</sup> Lord Rayleigh, Froc. Roy. Soc. (A), 125, 1, 1929; 132, 650, 1931; 135, 617, 1931; 137, 101, 1932; 139, 507, 1932; 146, 272, 1934.

umgekehrten Resonanzlinie, die von einem stark gekühlten und durch ein Magnetfeld an die Lampenwand gepressten Hg-Bogen emittiert wird.

Die core-Anreigung unterscheidet sich nach L or d R ayleigh von den anderen Anregungsarten des Hg-Dampfes (insbesondere von der "wing-Anregung", die z. B. durch die "Flügel" der in einer gekühlten Lampe stark verbreiterten und umgekehrten Resonanzlinie erzeugt wird) grundsätzlich dadurch, dass hier primär die Hg-A tome angeregt werden. Diese Auffassung stützt sich u. a. auf die Tatsache, dass kleine Mengen Wasser stoff oder Luft die core-angeregte Fluoreszenz vernichten, auf die wingangeregte dagegen keinen Einfluss haben.

Die sichtbare Hg-Fluoreszenz zeigt bei core-Anregung und bei kleineren Dampfdichten sehr deutlich das übliche Nachleuchten, jedoch, wie Lord Rayleigh nachdrücklich betont, keine "Dunkelzeit". Es mag aber bemerkt werden, dass aus der blossen Betrachtung der von ihm publizierten Aufnahmen") dieser Schluss nicht zwangläufig zu folgen scheint. Wenn man an ihm festhalten will, kann man jedenfalls nicht annehmen, dass die Stromlinien im Dampfstrahl in 1-2 mm Entfernung von der Rehrwand der Rohrachse parallel verlaufen. Ob die Diffusion der angeregten Zentren im Dampfstrahl zur Erklärung der Form der beobachteten Nachleuchterscheinung ausreicht, bleibt noch dahingestellt.

Es besteht ein offenbarer Widerspruch zwischen den Angaben von Pieńkowski und der angeführten Behauptung-Rayleighs. Dieser Widerspruch ist wahrscheinlich einerseits in dem eben erwähnten Unterschied in der Interpretation des beobachteten Nachleuchtbildes begründet, anderseits scheint die in der Arbeit von Pieńkowski angegebene Fig. 2-e<sup>2</sup>) darauf hinzuweisen, dass dort doch eine schwache wing-Anregung im Spiel ist. Die grüne Fluoreszenz weist aber bei wing-Anregung<sup>3</sup>) auch nach Lord Rayleigh eine deutliche Anklingungszeit auf.

Die 3300-Bande, als deren Anfangszustand der  $6^{1}S_{0} + 6^{3}P_{1}$ -Zustand angenommen wird, zeigt bei core-Anregung ebenfalls ein Nachleuchten von einer mit derjenigen des 4850-Nachleuchtens vergleichbaren Dauer, und ebenfalls keine merkliche Anklingungszeit. Wichtig ist die Feststellung Rayleighs, dass in dem Nachleuchten metastabile 6  ${}^{3}P_{0}$ - und 6  ${}^{3}P_{2}$ -Atome vorhanden sind. Man könnte vermuten, dass ihre Anwesen-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) z. B. Proc. Roy. Soc. 146, 280, 1934. Abb. III. Platte 1; oder ebenda, 137, 113, 1932, Abb. IV-X, Pl. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) ZS. f. Phys. 50, 790, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Lord Rayleigh fasst unter der Bezeichnung "wing excitation" auch die Anregung mit sehr langwelligen, bis 1000 Å von der Resonanztinie (z. B. von einem Eisenbogen stammenden) entfernten Spektralgebieten zusammen.

heit mit dem langdauernden Nachleuchten ursächlich verbunden ist; wie wir aber sehen werden, ist das nicht notwendig der Fall.

Was die Resonanzlinie betrifft, so wird sie erst bei sehr kleinen Zusatzgasdrucken, also auch bei möglichst grossen Geschwindigkeiten vom Dampfstrom mitgerissen —- wenn diese letzteren im Vergleich mit der sowohl nach vorwärts, wie nach rückwärts erfolgenden Übertragung der Anregung durch sukzessive Absorptionen und Reemissionen das Übergewicht erhalten.

Lord Rayleigh konnte bei der core-Anregung im Nachleuchten nicht nur die besprochenen Banden, sondern auch das ganze Hg-Linienspektrum erhalten, das genau den 4850- und 3300-Banden zu folgen scheint, — mit Ausnahme der Resonanzlinie, die bei den hier in Betracht kommenden nicht sehr kleinen Drucken vom Dampfstrom nicht merklich mitgerissen wird. Die Intensität dieses Spektrums ändert sich schneller als die erste Potenz der erregenden Intensität, was auf eine mehrstufige (zweistufige?), der Anwesenheit von metastabilen Atomen zu verdankende Anregung hinweist.

Die *wing-Anregung* unterscheidet sich nach Lord Rayleigh in ihrer Wirksamkeit von der core-Anregung dadurch, dass hier in der 4850 Fluoreszenz eine deutliche, wenn auch relativ kurze, Anklingungszeit auftritt. Die 3300-Bande weist wiederum ein Nachleuchten von etwa derselben Dauer, wie die grüne Bande, dagegen kaum eine sicher feststell bare Anklingungszeit auf. Auf dieselbe Weise verhält sich auch die 2537 — 2540-Emission, wenn sie überhaupt auftritt, d. h. wenn die erregenden Wellenlängen von der Resonanzlinie nicht zu weit entfernt sind.

Die 4850-Fluoreszenz konnte noch bei Anregung mit Wellenlängen um 2850 Å herum im Nachleuchten erhalten werden. Hier haben wir es aus schliesslich mit molekularer Anregung zu tun: ein Versuch, metastabile Atome im Nachleuchten zu finden, verlief unter diesen Bedingungen völlig negativ. Es entsteht also besonders die Schwierigkeit, die Langlebigkeit der 3300-Bande zu deuten, da wir zu metastabilen Atomen keine Zuflucht mehr nehmen können. Lord Rayleigh hält die Möglichkeit, dass die  $6^{1}S_{o} + 6^{3}P_{1}$ -Moleküle aus den  $6^{1}S_{o} + 6^{3}P_{0}$ -Molekülen unmittelbar vor der Emission der 3300-Bande erzeugt werden könnten, für unwahrscheinlich; bekanntlich vernichtet doch die Überhitzung des Dampfes die Emission der 4850-Bande, also vermutlich auch die für diese Emission verantwortlichen  $6^{1}S + 6^{3}P_{0}$ -Moleküle, wobei jedoch die 3300-Bande im Gegenteil verstärkt werden kann. Diese Schwierigkeit führt nun Lord Ray-Ieigh zum Schluss, dass auch dem  $6^{1}S_{0} + 6^{3}P_{1}$ -Molekülzustand des  $Hg_{2}$ eine lange Lebensdauer zugeschrieben werden soll. Die Erscheinung des Anklingens der grünen Fluoreszenz tritt besonders stark bei *kurzwelliger Anregung*, z. B. mit dem *Al*-Funken, auf; wie wir wissen, wurde sie eben unter diesen Bedingungen von W o od entdeckt. Was die Existenz einer Anklingungszeit der 3300-Fluoreszenz betrifft, so könnte man vielleicht an Hand einiger von R ayleigh gegebenen Reproduktionen vermuten, dass das Maximum der Emission mit der Stelle des Erregungsbündels doch nicht zusammenfällt; die Frage, ob dies reell ist, liesse sich erst mittels genauer photometrischer Messungen entscheiden. Das endgültige Urteil R ayleighs ist aber negativ.

Entgegen der Ansicht Woods, zeigt die 2537-Emission bei der kurzwelligen Anregung keine Anklingungszeit.

Der Schluss, den Lord Rayleigh aus allen diesen Beobachtungen über die "Dunkelzeit" zicht, klingt recht pessimistisch: "I do not think that we have at present the necessary key to a definite explanation". Vielleicht könnte man den Beobachtungen gerecht werden, indem man annähme, dass die für des Auftreten der "Dunkelzeit" entscheidende langsame Übergabe der Anregungsenergie an die  $6^{1}S_{0} + 6^{3}P_{0}$ -Moleküle entweder von seiten des anscheinend langlebigen(?)  $6^{1}S_{0} + 6^{3}P_{1}$ -Molekülzustands erfolgt, oder auch, dass in anderen Fällen (kurzwellige Anregung?) der sicher langlebige  $6^{1}S_{0} + 6^{3}P_{2}$ -Zustand die Rolle eines Vermittlers über nimmt. Die letztere Annahme würde auch eine eventuelle Anklingungszeit (sollte sie sich als reell herausstellen) der 3300-Bande bei *Al*-Erregung verständlich erscheinen lassen. Man sieht jedoch deutlich, wie spärlich unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sind.

#### § 3.

Die Fluoreszenz des Cd-Dampfes ist der des Hg-Dampfes weitgehend analog<sup>1</sup>). Insbesondere wird die kontinuierliche Bande im Sichtbaren dem Hg-Kontinuum 3300 Å zugeordnet; es konnte also erwartet werden, dass diese Cd-Bande ebenfalls die Erscheinung des Nachleuchtens zeige. Zur Klärung dieser Frage wurde eine der von W awilow und Lewschin<sup>2</sup>) angewandten nachgebildete phosphoroskopische Methode benutzt<sup>3</sup>). Das durch einen Funken erregte Fluoreszenzlicht wurde auf ein an der Achse eines Motors angebrachtes totalreflektierendes Prisma und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. z. B. Finkelnburg, Phys. ZS. 34, 529, 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Wawilow und Lewschin, Zs. f. Phys. 35, 920, 1926.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Kapuściński, Acta Phys. Pol. 1, 111, 1932. — Schon aus experimentellen Gründen scheint die Anwendung der Dampfstrahlmethode bei einer relativ hochsiedenden Substanz nicht geeignet, auch wenn man die oben erwähnten prinzipiellen Nachteile dieser Methode nicht beachtet.

weiter auf eine photographische Platte geworfen; die Umdrehung des Prismas war mit dem Funken synchronisiert. Das Nachleuchten der Fluoreszenz wurde in der Tat festgestellt; sie machte sich in sehr starker einseitiger Verbreiterung des Bildes des schmalen Fluoreszenzbündels bemerkbar; die mikrophotometrisch bestimmte Intensitätsverteilung in diesem Band liess auf die Form der Zeitevolutionsfunktion der Fluoreszenz schliessen.

Es hat sich weiter gezeigt, dass die Fluoreszenz eine Anklingungszeit von etwa 2.10<sup>-5</sup> sec aufweist. Die Beobachtungen geben auch hier keinen Anlass dazu, eine wahre "Dunkelzeit" im Sinne Woods anzunehmen und sind mit der oben erwähnten Betrachtungsweise Gaviolas -wenigstens qualitativ — vereinbar. Das "Auflösungsvermögen" der Apparatur war aber noch zu gering, um eine Entscheidung darüber zu treffen.

Die Gestalt der Abklingungskurve in den vom Maximum mehr entfernten Teilen unterscheidet sich nur wenig von einer Exponentialkurve. Die Erhöhung der Dampfdichte hat eine Verkürzung der Evolution zur Folge: die "Halbwertszeit", vom Maximum an gerechnet, beträgt etwa  $1,3.10^{-4}$  sec bei 70 mm und etwa  $0,8.10^{-4}$  sec bei 400 mm Druck des gesättigten Dampfes.

Die Existenz einer Anklingungszeit macht die sichtbare Fluoreszenz des Cd-Dampfes mehr der 4850-Bande als der 3300-Bande des Hg analog. wenn wir uns der Behauptung Lord Rayleighs anschliessen, dass die Anklingungszeit im letzten Falle nicht festgestellt werden konnte. Man könnte also diese Erscheinung als einen Hinweis betrachten, dass diese Fluoreszenz eher den  $5^{1}S_{0} + 5^{3}P_{0}$  - Molekülen zugeschrieben werden sollte. Die allgemeine, in der Theorie begründete Zuordnung der Spektren der drei Moleküle Hq, Cd und Zn, sowie z. B. die experimentellen Ergebnisse M r ozowskis<sup>1</sup>) über den Einfluss der Überhitzung des Cd-Damufes auf die Emission der betrachteten Bande scheinen zwar - wenn man wieder die Analogie mit den Ha-Kontinua festhält – dagegen zu sprechen, doch würde es vielleicht am vorsichtigsten sein, kein endgültiges Urteil noch jetzt zu fällen. Es sind doch die Beobachtungen über das Nachleuchten der Cd-Fluoreszenz noch sehr viel spärlicher als die entsprechenden Beobachtungen für den Hg-Dampf-sie wurden bis jetzt bei einer einzigen Anregungsart durchgeführt (die im Falle des Hg-Dampfes energetisch der Anregung mit dem Al-Funken entspricht); in anderen Absorptionsbanden des Cd-Dampfes lässt sich nur eine viel schwächere Fluoreszenz anregen, was die phosphoroskopischen Messungen natürlich sehr erschwert oder gar vereitelt.

<sup>1)</sup> Mrozowski. ZS. f. Phys. 62, 314, 1930.

50

Was die ultraviolette Fluktuationsbande der Cd-Dampffluoreszenz betrifft, so zeigt sie, wie übrigens von vornherein zu erwarten war, keine mit der beschriebenen Anordnung messbare Nachleuchtdauer; ihr Anfangszustand ist nämlich der kurzlebige  $5^{1}S_{0} + 5^{1}P_{1}$ -Zustand des  $Cd_{2}$ Moleküls.

In diesem Zusammenhang mögen einige Worte über mögliche Verfeinerungen der oben skizzierten Methode Platz finden. Die wahre Zeitevolutionskurve X(t) der Fluoreszenz ist durch die Intensitätsverteilung W(x) in dem verbreiterten Bild noch nicht unmittelbar gegeben, da sie durch wenigstens drei Faktoren entstellt ist: <sup>1</sup>).

1) die Intensitätsverteilung  $\varphi(x)$  im (ruhenden) Bild des Fluoreszenzbündels, das eine nicht ganz vernachlässigbare Breite besitzt:

2) die nicht vollkommene Synchronisierung des erregenden Funkens mit der Umdrehung des Prismas, also mit der Lage des momentanen Bildes auf der Platte;

3) die Diffusion der angeregten Moleküle aus dem erregenden Lichtbündel, also eine fortschreitende Änderung der Verteilung  $\varphi(x)$  mit der Zeit. Dieser Umstand spielt bei höheren Dampfdichten eine nur ganz unbedeutende Rolle.

Der Einfluss der Schwankungen in der Synchronisierung wurde auf die Weise abgeschätzt, dass man das erregende Licht dicht vor dem Eintrittsfenster des Beobachtungsgefässes an einem, dem einfallenden Bündel ungefähr parallelen, Stück dünnen Draht "zeitlos" zerstreuen liess; infolge der unvollkommenen Synchronisierung nahm das Bild des Drahtes auf der Platte die Form eines beiderseits abschattierten Streifens von etwa 1 mm Breite an. Die Intensitätsverteilung im Streifen,  $\Psi(x)$ , senkrecht zur Längsrichtung desselben bestimmt, ist der Wahrscheinlichkeit des Überspringens des Funkens bei entsprechender Lage des Prismas proportional. Wäre die Leuchtdauer der Fluoreszenz praktisch unendlich kurz, so liesse sich die Intensitätsverteilung in dem nun wegen 1. und 2. etwas verschwommenen Fluoreszenzbild folgendermassen ausdrücken:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x - \xi) \, \psi(\xi) \, d\xi \,.$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ausserdem müssen natürlich die sich aus der Geometrie des Strahlenganges ergebenden geringen Deformationen der Abklingungskurve berücksichtigt werden. — Die Dauer einzelner Lichtblitze war bei den hier besprochenen Versuchen vernachlässigbar klein, was sich bei visueller Beobachtung in vollkommener Schärfe der ..momentanen" Bilder des Hilfsdrahtes (s. u.) äusserte.

Die zu bestimmende wahre Evolutionskurve X(t) lässt sich aus der Integralgleichung bestimmen:

$$W(x) = \int_{0}^{\infty} X(\xi) F(x-\xi) d\xi,$$

wo W(x) die beobachtete Intensitätsverteilung in dem Nachleuchtbild bedeutet.

Um nicht nur die Gestalt, sondern auch die Lage der X(t)-Kurve relativ zu der Kurve F(x) (der praktisch zeitlosen Fluoreszenz) zu finden, muss ein Nullpunkt von x festgestellt werden. Dem zur  $\varphi$ -Bestimmung benutzten Bild des Fluoreszenzbündels bei ruhendem Prisma entspricht ein scharfes Bild des zeitlos zerstreuenden Hilfsdrahts; man erhält diese Aufnahme zweckmässig bei sehr wenig nach rückwärts verdrehtem Prisma, damit sie nahe an die verbreiterten, bei der Umdrehung erhaltenen Bilder fällt. Es ist leicht einzusehen, dass man jetzt imstande ist, die erwähnte Lage der W(x)-Kurve relativ zu der F(x)-Kurve zu bestimmen. Die Auflösungskraft der Methode, die bei den oben geschilderten Versuchen etwa  $10^{-5}$  sec betrug, liesse sich bei Einführung dieser Verfeinerungen ohne Mühe bis etwa  $10^{-6}$  sec steigern. Natürlich bietet dabei der aufsteigende Teil der Kurve das Hauptinteresse.

#### § 4.

Eine der oben erwähnten Fehlerquellen der phosphoroskopischen Methode — nämlich die Diffusion der angeregten Träger — hat unlängst Heil<sup>1</sup>) zur Bestimmung der Nachleuchtdauer der  $NO_2$ -Fluoreszenz verwendet, nachdem schon Stern und Volmer<sup>2</sup>) den Versuch machten. sie im Falle der Joddampffluoreszenz anzuwenden.

In einem Gefäss mit fluoreszierendem  $NO_2$  werden einige in das erregende Strahlenbündel quer eingebrachten Drähte abgebildet, die also im Fluoreszenzbündel Schatten erzeugen und es in parallele Streifen teilen. Wenn die  $NO_2$ -Dichte genügend gross ist (entsprechend z. B. einigen mm Druck), sehen die Streifen fast vollkommen scharf aus: die freie Weglänge ist so klein, dass die angeregten Moleküle keine Zeit haben, in den Schattenraum einzudringen um dort zu emittieren. Wird aber die Gasdichte klein genug genommen (freie Weglänge von der Grössenordnung 1 cm) so erscheinen die Streifen gänzlich verwaschen. Auf Grund der Kenntnis der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Heil, ZS. f. Phys. 77, 563, 1932.

<sup>2)</sup> Stern und Volmer, Phys. ZS. 20, 183, 1919.

Temperatur- und Druckverhältnisse im Gasraum sowie des Durchmessers der Drähte kann die Leuchtdauer der Fluoreszenz abgeschätzt werden; im vorliegenden Falle wurde sie zu etwa  $10^{-5}$  gefunden, in Übereinstimmung mit dem aus den Auslöschungsversuchen bestimmten Wert.

Diese Methode ist einer quantitativen Umgestaltung fähig. Wir wollen uns vorstellen, dass das erregende Lichtbündel die Gestalt eines sehr dünnen und sehr breiten Bandes besitzt, und dass die zum Strahlengang senkrechte Beobachtungsrichtung in die Bandebene fällt. Die Verteilung der vor einer Zeit t im Bandvolumen angeregten Moleküle ist durch eine aus der Theorie der Diffusion (oder bei sehr grossen Weglängen aus der kinetischen Gastheorie) sich ergebende Funktion f(x, t) bestimmt, wo x in der Richtung senkrecht zum Band weist. Die Anzahl der im Zeitintervall dt unter Aussendung der Strahlung desaktivierten Moleküle ist durch

gegeben, wo X(t) wieder die Evolutionsfunktion bedeutet; die totale beobachtete Emission ist daher zu

$$\int_{0}^{\infty} f(x, t) X(t) dt$$

proportional. Die von einem unendlich dünnen Band abweichende Form des erregenden Bündels (bei Abwesenheit von Diffusion!) liesse sich leicht berücksichtigen.

Selbstverständlich würde diese Methode bei grösseren Dampfdichten zu einer genauen Bestimmung der X(t)-Funktion gänzlich ungeeignet sein: es wäre aber doch interessant, sie einmal bei sehr kleinen Dichten quantitativ anzuwenden.

#### DISCUSSION.

M. P. Pringsheim:

Bezüglich der Nichtaulöschbarkeit der grünen Fluoreszenzbande bei "wing-Anregung", die von Lord Rayleigh angegeben wird, möchte ich bemerken, dass hier ein Widerspruch mit älteren Versuchen von Herrn Terenin und mir besteht. Rayleighs Annahme, dass unsere Versuchsbedingungen einfach unsauber waren, kann ich nicht ohne weiteres zugeben; anderseits hatten wir bei Anregung mit einer voll belasteten He raeus-Hg-Lampe sicher keine "core-Anregung". Diese Frage scheint mir also noch ganz offen zu sein.

#### M. W. Kapuscinski:

Es besteht hier wirklich ein scharfer Widerspruch; Lord Rayleigh betont ausdrücklich, dass selbst bei etwa Atmosphärendruck des Wasserstoffs (und etwa 10—100 mm Hg-Dampfdruck) die wing-erregte grüne Fluoreszenz in einem zugeschmolzenen Gefäss noch beobachtet werden konnte.

#### M. S. Pienkowski:

Dans la discussion se rapportant à l'excitation par le centre et les ailes de la raie 2537 il se pose la question, à quelle pression de la vapeur cette excitation est observable? Il est bien difficile de fixer quelle est la pression dans la veine de la vapeur en mouvement. Mais on sait que pour obtenir la fluorescence verte d'une intensité appréciable, la pression moyenne doit être de l'ordre de quelques millimètres: dans la veine elle même de la vapeur elle doit être plus forte. La lumière excitatrice doit donc passer une couche de quelques millimètres. Peut-on supposer que le centre de la raie ne soit pas completement absorbe bien avant que le milieu du courant de la vapeur soit atteint? Certainement non. Je crois donc que même cette excitation est une excitation par les ailes de la raie.

La différence dans l'extinction par les gaz étrangers de la fluorescence excité par le centre (core) et les ailes (wings) ne peut jouer aucun rôle dans le cas des observation dans le courant de la vapeur. Dans ce cas, en effet, il n'est pas douteux que le gaz éventuellement additionné ne se trouve pas dans la partie luminescente du courant — il est totalement pompé par le courant vers les parties froides du tube et ne peut donc exercer aucune influence directe.

D'autre part, la netteté de la constation de la partie plus obscure au voisinage du faisceau excitateur dépend beaucoup de la densité de la vapeur: sous faible pression le contraste est beaucoup plus faible.

#### M. W. Finkelnburg:

Wie ist der Unterschied der Rayleighschen "core"-und "wing"-Fluoreszenz zu erklären, wenn core- und wing-Absorption als Molekülabsorption aufzufassen sind und reine Atom-Absorption bei der core-Absorption keine Rolle spielt?

#### M. S. Mrozowski:

Im Zusammenhang mit den Fragen über die Nachleuchtdauer möchte ich auf eine sehr wichtige Arbeit von Pringsheim und Saltmarsh<sup>1</sup>) hinweisen. Diese Verfasser haben gezeigt, dass die Lord Rayleighs "core"-Anregung keine primäre Atom- sondern eine Molekülanregung darstellt, die sich wahrscheinlich nur dadurch von der "wing"-Anregung unterscheidet, dass das Licht vom Quecksilberdampf viel stärker absorbiert wird. Es wären also keine prinzipiellen Unterschiede in den Nachleucht dauern in den beiden Fällen zu erwarten; die von Lord Rayleigh beobachteten Unterschiede sind wahrscheinlich nur durch die zum Experimentieren nötigen Verschiedenheiten des Dampfdruckes hervorgerufen. Obwohl in den Versuchen von Lord Rayleigh die Temperatur- und Druckbedingungen sehr schlecht definiert sind, stösst man von diesem Standpunkt aus bei der Betrachtung der Aufnahmen von Lord Rayleigh auf keinerlei Schwierigkeiten. Was die von Herrn Finkelnburg hervorgehobene scharfe Trennung der zwei Anregungsarten durch die starke Abklingung des Fluoreszenzbündels bei "core"-Anregung und dann sehr langsame für die "wing"-Anregung betrifft, so möchte ich bemerken, dass durch eine Überlagerung vieler e-Funktionen für stark und schwach absorbierte Strahlen, die einem kontinuierlichen Bandenabsorptionsgebiet zugehören, die von Lord Rayleigh beobachtete Abklingung leicht dargestellt werden kann.

#### M. P. Pringsheim:

Zu der Bemerkung von Herrn Mrozowski über die Arbeit von Miss Saltmarsh und mir möchte ich sagen, dass wir über Lord Ray leigs core-bezw. wing-Anregung der bekannten Hg-Banden uns sehr zurückhaltend geäussert haben. Die grüne Fluoreszenzbande haben wir überhaupt nicht beobachtet, da wir mit relativ sehr niedrigen Drucken gearbeitet haben. Wir haben nur gezeigt, dass bei Erregung mit einer schmalen. nicht selbstumgekehrten 2537 Å-Linie (Houtermans-Lampe) die Resonanzstrahlung sich vollkommen an das Eintrittsfenster zurückgezogen hat, wenn der Hg-Dampf bei 80° gesättigt ist, während bei Erregung mit einer etwas breiteren, aber auch noch relativ schmalen Linie unter den gleichen Bedingungen im Raume hinter der Oberflächenresonanz wieder eine Strahlfluoreszenz mit einer Wellenlänge  $\sim 2537$  Å auftritt, die zudem bei polarisierter Erregung partiell polarisiert ist. Diese Strahlfluoreszenz muss wohl sicher einer molekularen Absorption zugeschrieben werden. Wir

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Proc. Roy. Soc. (A), 154, 90, 1936.

glauben daraus schliessen zu dürfen, dass auch Lord Rayleighs bei noch höheren Drucken beobachtete "core-Erregung" der grünen Hg-Bande nicht der eigentlichen Linienmitte zuzuschreiben ist, und dass es sich kaum um eine Absorption in Hg-Atomen handelt.

### M. H. Niewodniczański:

Anlässlich der Deutung der Anklingung der Fluoreszenz, meine ich, dass in Verbindung mit meiner Beobachtung über die Abhängigkeit der Intensität der grünen Fluoreszenzstrahlung des destillierenden Hg-Dampfstrahles von der Feldstärke des Magnetfeldes in der Anregungsstelle, auch die Anregung der Hg-Atome und nachherfolgende Bildung der van der Waalsschen  $Hg_2$ -Moleküle, die als Träger der kontinuierlichen Hg-Fluoreszenz angesehen werden, bei der Betrachtung der Anklingzeit in Be tracht genommen werden muss.

#### M. W. Kapuściński:

Es scheint mir, dass die Erklärung aller von Lord Rayleigh beobachteten Einzelheiten und Unterschiede in dem Verhalten verschiede ner core- und wing-angeregter Fluoreszenzen (wenn diese Unterschiede natürlich nicht bloss durch äussere Umstände hervorgerufen werden), gar nicht so leicht ist, wenn man — wie man es allem Anschein nach tun muss die core-Anregung auch als molekulare Anregung betrachtet. Vieles (so wohl die Tatsachen, als auch deren Deutung) erscheint hier noch wenig gesichert und unklar.

#### M. S. Mrozowski:

Da Herr N i e w o d n i c z a  $\hat{n}$  s k i hier die Ergebnisse seiner Versuche über den Einfluss des Magnetfeldes auf die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes als Beweis für die primäre Anregung der *Hg*-Atome durch das Licht einer Quecksilberbogenlampe hervorgehoben hat, möchte ich ausdrücklich betonen, dass nach meiner Ansicht diese Deutung keineswegs aufrechtzuerhalten ist. Wie bekannt, werden die Mitten der Hyperfeinstrukturkomponenten der Quecksilberresonanzlinie sehr stark durch den Quecksilberdampf absorbiert. Eine etwa 8 cm dicke Schicht bei Zim mertemperatur genügt, um das Licht eines gekühlten Quecksilberbogens fast völlig zu absorbieren; auf dieser Wirkung basiert doch die Konstruktion meines Hyperfeinstrukturfilters. Bei den von N i e w o d n i c z a  $\hat{n}$ s k i benutzten Temperaturen und Dampfdrucken wird die Absorption völlig in einer sehr dünnen Dampfschicht (etwa ein Bruchteil von einem mm/ an der Wand bei der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes stattfinden. so dass die Fluoreszenz im Innern des Versuchsgefässes nur durch den zwischen den Hyperfeinstrukturkomponenten gelegenen Hintergrund erregt wird; es werden also nicht die Atome, sondern die Moleküle angeregt, wie dies Pringsheim und Saltmarsh gezeigt haben.

Es fragt sich, woher der merkwürdige Effekt der Intensitätsveränderung der Fluoreszenz beim Einschalten eines starken Magnetfeldes stammen kann. Niewodniczański hat das als einen Zeemaneffekt in den das fluoreszenzerregende Licht absorbierenden Atomen gedeutet, welche Auffassung durch die Ähnlichkeit seiner und der Schein schen Inten sitätskurven bekräftigt zu sein scheint. Dagegen, wie bekannt, sind die Molekülfluoreszenzen magnetisch unbeeinflussbar. Herr Niewod niczański hat insofern recht, dass der Zeemaneffekt ein atomarer Effekt ist, der Sitz des Effektes ist aber nicht im Innern des Gefässes. wo die Fluoreszenz beobachtet wird, zu suchen, sondern in der dünnen Dampfschicht an der Eintrittstelle des erregenden Bündels. Die Intensitätsschwankungen der Fluoreszenz beim Einschalten des Magnetfeldes sind als eine Art von Schirmwirkung der Eintrittsschicht aufzufassen, in dem anfänglich maximale Fluoreszenzintensität und dann schwankende Intensitäten beobachtet wurden, wobei ein Intensitätsminimum beobachtet wird, wenn die Zeemankomponenten der Atomlinien durch die zwischen den Hyperfeinstrukturkomponenten liegenden Gebiete hindurchwandern. In dem letzten Fall wird der die Molekülfluoreszenz im Gefässinnern erregende Hintergrund in der dünnen Eintrittsschicht teilweise aufgefangen. Die Wirkung der dünnen Oberflächenschicht des Quecksilberdampf ist mit der Wirkung des von mir konstruierten magnetischen Hyperfeinstrukturfilters identisch.

Dass man in der Versuchen von Herr N i e wodniczański nicht mit einer Atomanregung, sondern mit einer Molekülanregung zu tun hat. wurde ein bester Beweis dafür von Herrn N i e wodniczański selbst gegeben, indem er gezeigt hat, dass ganz ähnliche Intensitätsschwankun gen auch bei Erregung mit einer ungekühlten Quecksilberbogenlampe, also mit einer selbstumgekehrten Quecksilberresonanzlinie hervortreten. Dagegen müsste man bei Annahme einer primären Atomanregung mittels einer selbstumgekehrten Linie ein umgekehrtes Verhalten, d. h. anfänglich eine Intensitätssteigerung bis zu einem Maximum und erst dann weitere Schwankungen der Fluoreszenzintensität erwarten.

#### M. R. Rompe:

In einer Hg-Entladung wird die Bande 4850 Å nicht beobachtet; nach Abschaltung der Entladung erfolgt Nachleuchten und zwar mit starker Emission der Bande 4850Å, wobei des Nachleuchten nach einer Dunkel pause einsetzt. die ca. 10<sup>-4</sup> Sek. Dauer besitzt

M. W. Kapusciński:

Die Sache verhält sich so, als ob der 6 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>-Molekülzustand durch Elektronen- und Ionenstösse verloren ginge, bevor die Ausstrahlung der grünen Bande erfolgt. Nach Abschaltung der Entladung kann dieser Zustand seine normale Evolution durchmachen.

M. A. Jablonski:

Aus dem "Schwanz" der Anklingungs-Abklingungskurve, wo die Intensität exponentiell abklingt, kann man leicht die richtige Lebensdauer des Ausgangsniveaus der Fluoreszenzbande ermitteln.

M. W. Kapuscinski:

Gewiss, die Messungen sind aber in diesem Teil der Kurve weniger genau, da die Intensität relativ gering ist.

M. P. Pringsheim:

1. Ist bei dem Versuch von Rayleigh, bei dem die Dunkelpause fehlt, die Sache nicht einfach so, dass bei dem höheren Druck das erregende Licht nicht bis zu den tiefen Schichten im Dampf eindringt und darum eben dort auch keine Emission stattfindet?

2. Ist bei Ihren phosphoroskopischen Messungen der zuerst von Lewschin und Wawilow gemachte Fehler, der aus "geometrischen Gründen" eine Dunkelzeit bei verschiedenen Fluoreszenzprozessen vortäuschte, vermieden?

M. W. Kapusciński:

1. Wenn man an der Auffassung, dass die " Dunkelpause" bei den erwähnten Versuchen fehlt. festhalten will, so ist man gezwungen anzu nehmen, dass die Stromlinien des Dampfes der Rohrwand nicht parallel verlaufen, denn nur dann könnte das in der unmittelbaren Nähe der Wand angeregte kleine Dampfvolumen in einen gekrümmten Streifen auseinandergezogen erscheinen. Dieselben Beobachtungen liessen sich aber auch auf die Weise deuten, dass eine Dunkelzeit existiert, die sich eben durch das Fehlen der Emission in der Verlängerung der auffallenden Lichtbündels und in einer etwas grösseren Entfernung von der Rohrwand bemerkbar macht: die Dampfgeschwindigkeit ist ja hier bedeutend grösser als in der Nähe der Wand.

2. Der von Ihnen erwähnte Fehler könnte durch die Anwendung der im Referat skizzierten "Analyse" der Evolutionskurve exakt eliminiert werden. Bei den in Rede Messungen wurden zwar diese Rechnungen nicht vollständig durchgeführt, doch lehrt die Abschätzung der Fehlergrenze, dass es nicht möglich ist, die beobachtete Verschiebung der maximalen Emission relativ zu der maximalen Erregung nur dieser Ursache zuzuschreiben. A. Kastler (Bordeaux).

## Fluorescence de la vapeur de mercure produite par excitation double').

(Manuscrit reçu le 9 mai 1930).

1. Polarisation de la fluorescence de la vapeur de mercure.

La fluorescence de la vapeur de mercure produite par excitation multiple a été découverte par Füchtbauer (1) et étudiée par R. W. Wood (2). Sa polarisation a fait l'objet d'études remarquables de la part de W. Hanle et E. F. Richter (3) qui ont montré qu'en présence d'azote la raie 4046 avait une forte polarisation positive, et la raie 4358 une forte polarisation négative, résultat qui est en parfait accord avec la théorie de la polarisation qui se base sur la structure Zeeman des raies, l'excitation ayant lieu dans ce cas par la raie 4046 Å à partir du niveau isotrope  $6^{3}P_{0}$ .



Fig. 1. Schéma de l'excitation = en lumière naturelle par 4046 A.

A. Kastler a étudié dans sa thèse (Paris, 1936) la polarisation de la fluorescence de la vapeur de mercure pure.

Lorsqu'on évacue l'azote l'intensité de fluorescence diminue, mais en même temps les taux de polarisation des deux raies s'inversent.

1) Conférence présentée par M. P. Soleillet.

Dans la vapeur pure, c'est la raie 4358 qui est polarisée positivement et la raie 4046 Å qui est polarisée négativement. Ce résultat est encore prévu par la théorie du phénomène se basant sur la structure Zeeman des raies, à la condition d'admettre la cohérence entre les 2 étapes successives d'excitation par 2537 et 4358 Å, ce qui veut dire qu'entre les 2 étapes d'excitation, l'atome de mercure se trouvant alors à l'état intermédiaire  $6^{3}P_{1}$ doit conserver son orientation dans l'espace.





#### 2. Perturbation thermique et magnétique du phénomène.

La durée de vie de l'état  $6^{3}P_{1}$  étant relativement grande ( $\tau = 1, 1.10^{-7}$  seconde), l'atome de mercure se trouvant à cet état doit être très sensible à la perturbation thermique (par choc) et à la perturbation magnétique (rotation de Larmor).

Cette sensibilité se manifeste dans la dépolarisation rapide de la lumière de résonance par élévation de température de la goutte de mercure et par un champ magnétique H croissant dirigé vers l'observateur (travaux de V. v. Keussler (4), champ caractéristique pour la résonance  $H_0 = 0.35$  gauss réduisant la polarisation à moitié).

La fluorescence en présence d'azote ne fait intervenir que l'état  $7^3S_1$  de très courte durée de vie ( $\tau' = 0.8 \cdot 10^{-8}$  sec.). Sa polarisation est peu sensible à la perturbation thermique et à la perturbation magnétique ( $H_0 = 3.5$  gauss, travaux de A. C. G. Mitchell et E. Murphy (5).

Il était intéressant d'étudier les perturbations thermiques et magnétiques de la polarisation de fluorescence de la vapeur de mercure pure, ce phénomène faisant intervenir à la fois les 2 états atomiques  $6^3P_1$  et  $7^3S_1$ .

A. Kastler a fait ces études expérimentales.
Il a montré que la perturbation par choc est ici bien plus rapide qu'en présence d'azote et aussi rapide que pour la raie de résonance, ce qui confirme l'intervention de l'état  $6^3P_1$  dans le phénomène.

Quant à la perturbation magnétique, les mesures de A. Kastler sont en bon accord avec les courbes théoriques calculées par P. Soleillet (6).

#### 3. Excitation en lumière polarisée. Sélection des isotopes.

En polarisant séparément les radiations excitatrices dans l'excitation par échelon et modifiant la direction du champ magnétique, l'expérimentateur peut varier à son gré les types d'excitation par les composantes Zeeman et confronter dans chaque cas les résultats expérimentaux avec les schémas théoriques.



Fig. 3. Excitation de l'état atomique 7<sup>3</sup>S<sub>1</sub> avec des vibrations 2537 et 4358 A polarisées.

En opérant avec les 2 vibrations excitatrices rectilignes et parallèles (excitation  $\pi \pi$ ) ou avec des vibrations circulaires de même sens (excitation  $\sigma^+ \sigma^+$ ) l'excitation des isotopes pairs est impossible, seuls les isotopes impairs (199 et 201) sont excités. Dans ces cas, on réalise la sélection optique des isotopes pairs et impairs et l'intensité de fluorescence est faible.

La différence d'intensité de fluorescence constatée, en employant dans un cas des vibrations circulaires de même sens ( $\sigma^+\sigma^+$ ) et dans l'autre cas des vibrations circulaires de sens contraire ( $\sigma^+\sigma^-$ ), pour exciter l'atome Hg, peut être considérée comme une nouvelle preuve expérimentale du principe de conservation de moment cinétique dans les échanges d'énergie entre l'atome et la radiation.

#### 4. Le problème des vecteurs non coaxiaux.

L'emploi de radiations excitatrices polarisées permet encore de réaliser des cas où les 2 vibrations excitatrices ne sont pas coaxiales.

C'est le cas, par exemple, où les 2 vecteurs 2537 et 4358 À sont orthogonaux. En absence de champ extérieur quantifiant, ce cas pose aux théoriciens le problème de la généralisation du postulat de Heisenberg et de la cohérence des vibrations. La résolution de ce problème fait l'objet des travaux récents de P. Soleillet (7).

Des expériences pour étudier ce cas sont à l'étude 1).

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 21, 635. 1920.
- (2) R. W. Wood, Phil. Mag. 50, 774, 1925.
- (3) W. Hanle u. E. F. Richter, Zeitschr. f. Phys. 54, 811, 1929.
   E. F. Richter, Ann. der Phys. 7, 293, 1930.
- (4) V. v. Keussler, Ann. der Phys. 82, 793, 1927.
- (5) A. C. G. Mitchell a. E. J. Murphy, Phys. Rev. 46, 53, 1934.
- (6) P. Soleillet. C. R. 202, 1167, 1936.
- (7) P. Soleillet. Journal de Physique 7, 77 et 118. 1936.

#### DISCUSSION.

M. W. Hanle:

Da ich aus eigener Erfahrung die Schwierigkeiten bei der stufenweisen Anregung ohne Stickstoffzusatz kenne, möchte ich fragen, was für eine Quecksilberlampe Sie zur Einstrahlung benutzt und bei welchem Dampfdruck Sie gearbeitet haben?

M. A. Kastler:

Pour l'excitation de la fluorescence j'ai utilisé un arc à mercure usuel à basse tension (110 volts) d'environ 20 cm de long, brûlant dans la position horizontale et utilisant un courant de 2 à 3 ampères. Pour atténuer l'effet de renversement de la raie de résonance, les électrodes étaient refroidies par circulation d'eau, et un aimant permanent en fer à cheval pressait l'arc lumineux contre la paroi du côté du tube éclairé.

<sup>1)</sup> Les résultats quantitatifs sont donnés dans la thèse de l'auteur (Paris 1936) qui paraîtra dans les Annales de Physique au cours de l'année 1936.

Malgré ces précautions, la fluorescence de la vapeur de mercure pure, assez intense au moment de l'allumage de l'arc pour être observée à l'oeil nu, s'affaiblit rapidement et devient imperceptible au bout de peu de minutes. L'arc excitateur n'a donc un rendement intéressant que pendant les quelques secondes qui suivent immédiatement l'allumage.

Pour remédier à cet inconvénient et pour pouvoir faire des poses photographiques prolongées, j'ai travaillé avec un système d'allumage automatique intermittent. Un disque tournant à contacteur avec conjoncteur - disjoncteur provoquait l'allumage de l'arc toutes les 2 minutes environ et l'éteignait chaque fois après un quart de minute de fonctionnement. Ainsi l'arc reste froid et on n'utilise que les instants qui suivent l'allumage. L'amorçage de l'arc se faisait sans basculage, par un champ de haute tension: le pôle négatif était entouré de quelques spires reliés au secondaire d'un transformateur haute-tension, actionné également par le conjoncteur, et le brûleur contenait à cet effet un peu d'argon (<sup>5</sup>/<sub>100</sub> à <sup>1</sup>/<sub>10</sub> mm de mercure). Avec ce dispositif d'éclairage intermittant j'ai pu obtenir une impression photographique suffisante en 10 à 20 minutes lorsque la pression de la vapeur de mercure fluorescente correspondait à une température de  $\Theta = 20^{\circ}$  centigrade, en 1 à 2 heures lorsque  $\Theta = 0^{\circ}$  centigrade et en 5 à 10 heures lorsque la pression de vapeur était très faible ( $\Theta = -10^{\circ}C$ ). Dans ce dernier cas la lumière parasite diffusée par le fond du tube et la face d'observation fournissait un pourcentage important à l'impression photographique, qui était évaluée en plongeant le tube dans l'air liquide ou en interposant une lame de verre sur le faisceau excitateur. Cette correction rendait les mesures imprécises à basse pression de vapeur (voir aussi au sujet de ces questions ma thèse, Paris, 1936, pages 50 et 51).

Pour l'excitation en lumière circulaire, j'ai utilisé des sources indépendantes pour 2537 et 4358 Å.

4358 Å était fourni par le brûleur décrit à basse tension, et la raie de résonance 2537 Å était fournie par un tube quartz capillaire haute tension (3000 volts, 100 milliampères), qui donne une raie de résonance non renversée (voir ma thèse page 87 et l'article de Déjardin et Schweigler, Revue d'Optique 13 (1934) p. 251).

Les sources lumineuses utilisées étaient fournies par les usines Gallois de Lyon.



V. K on dr a t j e w (Leningrad).

### Lumineszenz der Flammen.

Institut für chemische Physik, Laboratorium für elementare Vorgänge.

(Eingegangen am 27. Februar 1936).

Die Untersuchungen der Flammenlumineszenz sind aus verschiedenen rein physikalischen wie auch aus chemischen Gründen von grosser Bedetung. Sie sind besonders wichtig im Zusammenhang mit der Kinetik und dem Mechanismus der Verbrennungsvorgänge, da prinzipiell die Möglichkeit besteht, auf Grund dieser Untersuchungen gewisse Aussagen über die Natur der labilen Zwischenstoffe wie auch über die einzelnen chemischen Elementarvorgänge zu machen. In diesem Vortrag soll die Erscheinung der Flammenlumineszenz hauptsächlich von diesem Standpunkte aus betrachtet und diskutiert werden.

Bezüglich ihrer spektralen Zusammensetzung zerfällt die Emission der Flammen in zwei Bestandteile: die infrarote Emission, welche hauptsächlich die Rotationsschwingungsspektren verschiedener Moleküle, grösstenteils der der Reaktionsprodukte, darstellt, und die sichtbare wie auch ultraviolette Emission, die mit der Anregung der Elektronenspektren der Moleküle verbunden ist. Die Flammenemission kann man aber auch nach der Natur der energieliefernden Prozesse einteilen in solche, welche mit der Flammentemperatur im Gleichgewicht steht und durch diese Temperatur völlig bestimmt wird (Thermolumineszenz), und in solche, welche ihre Energie unmittelbar von den chemischen Wärmetönungen der einzelnen exothermischen Elementarvorgänge erhält (Chemilumineszenz). Vom Standpunkte des Mechanismus der Verbrennungsreaktion aus ist selbstverständlich dieser letzte Bestandteil der Flammenemission von der grössten Bedeutung. Beide Lumineszenzsorten sind offenbar in jeder Flamme gleichzeitig vorhanden und ihre Trennung stellt im allgemeinen keine leichte Aufgabe dar. Trotzdem ist augenblicklich schon eine grosse Zahl von Flammen bekannt, deren Lumineszenz ganz eindeutig als Chemilumineszenz charakterisiert werden kann. Bevor wir aber zur näheren Diskussion der einzelnen Fälle von Chemilumineszenz und der allgemeinen Eigenschaften dieser Lumineszenz übergehen, wollen wir ganz kurz einige Beispiele reiner Thermolumineszenz betrachten.

#### Thermolumineszenz.

Neben dem infraroten Teil der Flammenemission, welcher in der Re gel als reine Thermolumineszenz aufgefasst werden kann, sind augenblicklich viele Fälle der Anregung dieser Lumineszenzsorte bekannt. Hier sind vor allem zahlreiche Arbeiten von K in g<sup>-1</sup>) zu erwähnen, welcher das sichtbare und ultraviolette Leuchten der Dämpfe einer grossen Menge von Elementen im Vakuumofen bei Temperaturen von 2000° — 3000° abs. beobachtet hatte. Dabei hatte K in g neben den Linienspektren der betreffenden Elemente in einigen Fällen auch Bandenspektren beobachtet (zum Beispiel Swanbanden von  $C_2$ ).

Die grosse Helligkeit der Thermolumineszenz in den Kingschen Versuchen wird verständlich, wenn man eine einfache Berechnung vornimmt. Die Zahl der im Gleichgewicht befindlichen angeregten Atome n'pro cm<sup>3</sup> bei der absoluten Temperatur T und dem Druck p = nkT wird durch die Formel

$$n' = n e^{-\frac{E}{kT}}$$
(1)

angegeben, worin E die Anregungsenergie bedeutet. Vernachlässigt man die Absorption, so erhält man für die Intensität des Leuchtens, das von jedem cm<sup>3</sup> des erhitzten Gases emittiert wird (als Mass der Intensität ist die Anzahl der pro Sekunde emittierten Quanten angenommen), folgenden Ausdruck:

$$l = \frac{1}{\pi} n' = \frac{1}{\pi} n e^{-\frac{E}{kT}},$$
 (2)

worin  $\tau$  die mittlere Lebensdauer eines angeregten Atoms bedeutet. Setzt man für *n* eine Zahl, welche dem Druck p = 1 bar entspricht, sowie

1) S. eine Serie der Arbeiten im Astrophys. Journ. und Mt. Wilson Contrib.

E = 69000 cal = 3 V,  $T = 3000^{\circ}$  und  $\tau = 10^{-8}$  sec, so bekommt man aus (2)

 $l \simeq 2.10^{15}$  Quanten pro sec.

Andererseits sind nach Bonhoeffer und Farkas<sup>2</sup>) 2.10<sup>15</sup> Quanten, die den Spektrographenspalt treffen, ausreichend für eine deutliche Schwärzung der photographischen Platte. Wir sehen also, dass ein Temperaturleuchten von der Wellenlänge 4000 Å (entspr. 3 V), welches bei den oben angegebenen Bedingungen von einem Gase emittiert wird, sich nicht nur visuell beobachten, sondern auch spektrographisch fixieren lässt.

Als nächstes Beispiel einer reinen Thermolumineszenz können wir das Leuchten der Halogendämpfe  $(Cl_2, Br_2, J_2)$  erwähnen, die sich in einem evakuierten Quarzgefäss bei der Temperatur von 1500° befinden. Im Spektrum dieses Leuchtens ist neben dem Bandenbereich auch ein kontinuierliches Gebiet zu beobachten, wobei beide Spektren die Umkehrung des Absorptionsspektrums des entsprechenden Halogens darstellen <sup>3</sup>). Daraus folgt, dass in erhitzten Halogendämpfen folgende Prozesse stattfinden:

und

$$\begin{array}{rcl} X_2' & - & \rightarrow & X_2 + hv \\ X' + X & - & \rightarrow & X_2 + hv \end{array}$$

(X = Cl, Br, J). Es sei noch bemerkt, dass sich durch photometrische Untersuchung des kontinuierlichen Spektrums, das bei der Bildung der  $Br_2$ -Moleküle aus Br-Atomen emittiert wird, die Wahrscheinlichkeit eines solchen Rekombinationsprozesses experimentell bestimmen lässt<sup>4</sup>). Das Auftreten eines Temperaturleuchtens von Schwefeldampf unter Bedingungen, welche den oben besprochenen analog sind, erwähnt auch Rosen<sup>5</sup>).

Betrachten wir schliesslich noch das Beispiel des Temperaturleuchtens von  $NO_2$ , das in folgender Hinsicht vom Interesse ist. Das Fluoreszenzspektrum von  $NO_2$  bei der Anregung mit dem Quecksilberbogen wurde von Norrish<sup>6</sup>) beobachtet. Da aber dieses Spektrum sich leicht auslöschen lässt<sup>7</sup>), was nach Heil<sup>8</sup>) mit der ungewöhnlich langen Lebensdauer

- 7) W. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 3920, 1930.
- <sup>3</sup>) O. Heil. ZS. Phys. 77, 563, 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) ZS. phys. Chem. 132, 235, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) V. Kondratjew u. A. Leipunsky, ZS. Phys. 50, 366, 1928.

V. Kondratjew u. A. Leipunsky, ZS. Phys. 56, 353, 1929; s. auch
 V. Kondratjew. Phys. ZS. Sow. 1, 501, 1932; Journ. exp. u. theoret. Phys. (russ.)
 5. 250, 1935.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) B. Rosen, ZS. Phys. 43, 69, 1927.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) R. Norrish, Journ. Chem. Soc. 1611, 1929.

der angeregten  $NO_2$ -Moleküle  $(10^{-5} \text{ sec})$  im Zusammenhang steht, braucht man zur Aufnahme dieses Spektrums ungefähr 100 Stunden. Dagegen ist es uns gelungen, dieses Spektrum bei Temperaturanregung nach 1 — 2stündiger Exposition zu erhalten. Dabei befand sich  $NO_2$  in einem evakuierten Quarzrohr bei einem Druck von 1 Atm. und der Temperatur  $T = 1500^{\circ}$ . Aus diesem Beispiel geht besonders klar hervor, dass die thermische Methode der Anregung von Spektren in einer Reihe von Fällen mit der optischen Methode erfolgreich konkurrieren kann. Der Vorzug der thermischen Anregung besteht darin, dass die Auslöschungsvorgänge hier keine Rolle spielen, wie zum ersten Mal von Pringsheim<sup>9</sup>) ausdrücklich betont wurde. In der Tat finden in einem Gase, welches sich im evakuierten Gefäss befindet und vom aussen erhitzt wird, folgende Prozesse statt:

(a) 
$$M + M \longrightarrow M' + M$$
 (Anregung),  
(b)  $M' + M \longrightarrow M + M$  (Auslöschung),  
(c)  $M' \longrightarrow M + h\nu$  (Emission).

Benutzt man den üblichen gaskinetischen Ausdruck für die Zahl der Zusammenstösse und setzt man für T den Wert 1500° abs, für den effektiven Wirkungsquerschnitt q, der dem Prozesse (b) entspricht,  $3.10^{-15} \approx \text{cm}^3$  $\approx$  bedeutet die Wahrscheinlichkeit der Auslöschung), für das Molekulargewicht der sich stossenden Teilchen — 30, so findet man für das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Vorgänge (b) und (c) folgenden Ausdruck:

$$\frac{W_b}{W_c} = 0.3.10^7 \,\varepsilon \,\tau \,p \tag{3}$$

(p in mm). Nach den Versuchen über Fluoreszenzauslöschung ist  $\varepsilon$  meistens von der Grössenordnung 1<sup>10</sup>). Mit  $\varepsilon = 1$  und  $\tau = 10^{-7}$  ergibt sich (3) zu

$$\frac{W_b}{W_c} = 0.3 \, . \, p \, ,$$

woraus folgt, das schon bei den Drucken von 30 mm an  $W_b \gg W_c$  ist. Das bedeutet, dass das Gleichgewicht M + M = M' + M durch den Prozess (c) praktisch gar nicht gestört wird. Die Intensität der Strahlung wird in diesem Fall durch die Formel (2) gegeben und wächst proportional dem Druck des erhitzten Gases. Dadurch entsteht die grosse Intensität der Temperaturstrahlung.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>) P. Pringsheim, ZS. Phys. 57, 739, 1929.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>) S. N. Prileshajewa, Acta physicochim. 2, 647, 1935; V. Kondratjew u. M. Siskin, Phys. ZS. Sow. 8, 644, 1935.

Zusammenfassend können wir also behaupten, dass die spezifische Eigenschaft der Thermolumineszenz in dem Fehlen einer merklichen Auslöschung besteht (und zwar schon bei mässigen Drucken), was sich in der Proportionalität zwischen Intensität und Druck äussert.

#### Chemilumineszenz.

Wir wollen uns nun der Betrachtung der Chemilumineszenz - dem Hauptthema dieses Vortrages -- zuwenden. Wie schon oben betont wurde, ist augenblicklich eine grosse Zahl von Flammen bekannt, deren Lumineszenz im grossen Ganzen als Chemilumineszenz qualifiziert werden kann. In erster Reihe kommen hier in Frage alle sogenannten hochverdünnten Flammen<sup>11</sup>). Dank den zahlreichen Arbeiten von Beutler, Polanyi und ihren Mitarbeitern<sup>11</sup>) ist augenblicklich nicht nur der chemische Mechanismus der in diesen Flammen stattfindenden Reaktionen erschöpfend aufgeklärt, sondern auch der elementare Mechanismus der Anregung von einzelnen für diese Flamme charakteristischen Spektrallinien sichergestellt. Eine charakteristische Eigenschaft der Spektren dieser Flammen beruht in der weitaus überwiegenden Intensität derjenigen Linien, deren Anregungsenergie unter der bei den einzelnen exothermischen Elementarprozessen freiwerdenden Energie liegt. So beträgt nach den Untersuchungen von Polanyi, Beutler und Bogdandy<sup>12</sup>) die Intensität der D-Linien von Na in den Flammen  $Na + HgCl_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $J_2$  etwa 99% der Gesamtintensität des Fiammenspektrums. Die D-Linien sind dabei die einzigen, deren Anregungsenergie kleiner ist als die Wärmetönungen der am stärksten exothermischen Prozesse Na + HgCl und  $Na_2 + X$ . Ein sehr charakteristisches Beispiel haben wir auch in den Flammen  $K + HqX_{2}$ (X = Cl, Br, J). Hier treten als stärkste Linien bei den ersten beiden Flammen (X = Cl, Br) die ersten beiden Dublette der Hauptserie von K (7665/7699 und 4044/47 Å) auf. Im Spektrum der Flamme  $K + HgJ_2$  ist dagegen die Intensität des violetten Dubletts unvergleichlich geringer als die des roten<sup>13</sup>). Diese Tatsache erklärt sich ohne weiteres durch den Vergleich der Anregungsenergie des violetten Dubletts (70500 cal.) mit den Wärmetönungen der Prozesse:

und

$$K + HgCl = KCl + Hg + 77000$$
 cal.,  
 $K + HgBr = KBr + Hg + 72000$  cal.,  
 $K + HgJ = KJ + Hg + 62000$  cal.

<sup>13</sup>) V. Kondratjew, Phys. ZS. Sow. 4, 57, 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>) F. Haber u. W. Zisch, ZS. Phys. 9, 302, 1922. Weitere Literatur s. G. Schay, Hochverdünnte Flammen, Berlin, 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>) Naturwiss. 14, 164, 1926.

Eine andere Klasse von Flammen, deren Lumineszenz ohne jeden Zweifel auch chemischen Ursprungs ist, stellen die bei Reaktion der atomaren Gase entstehenden Flammen dar (O, H, N, S, Cl). Hier betrachten wir nur die Reaktionen des atomaren Sauerstoffs, die von Standpunkte der für die meisten Flammen typischen Oxydationsvorgänge von besonderer Bedeutung sind. Nach Harteck und Kopsch<sup>14</sup>) treten in den Spektren der meisten Flammen die OH-Banden auf. Ein überzeugender Beweis für die chemische Natur der Lumineszenz in der Flamme, welche bei Reaktionen des atomaren Sauerstoffes auftritt, besteht darin, dass keinerlei Parallelismus zwischen der Erwärmung der Reaktionszone (infolge der Reaktion) und der Intensität der Spektren vorhanden ist. So ist zum Beispiel im Falle der Reaktionen O + HBr, HJ eine starke Erwärmung der Reaktionszone zu beobachten, ohne dass OH-Banden im Flammenspektrum auftreten, während in vielen anderen Fällen sich in der viel weniger erhitzten Reaktionszone intensive OH-Banden feststellen lassen. Was nun das Fehlen der OH-Emission im Falle der Reaktionen O + HBr, HJ betrifft, so erklärt sich offenbar diese Tatsache durch die zu geringen Wärmetönungen der Prozesse  $O + HX \rightarrow OH + X$  (die Anregungsenergie der OH-Banden beträgt 94000 cal.), sowie auch der nachfolgenden Prozesse  $OH + HX \rightarrow H_2O + X$ .

Eine weitere sehr wichtige Klasse der Flammen haben wir in den sogenannten kalten Flammen. Wie schon aus dem Namen dieser Flammen hervorgeht, sind sie durch ungewöhnlich niedrige Temperatur charakterisiert, die in einigen Fallen nur etwa 100 Grad beträgt. Als Folge einer so niedrigen Temperatur der kalten Flammen hat man keine volle Verbrennung, weshalb die Reaktionsprodukte einer kalten und einer gewöhnlichen Flamme bei denselben Ausgangsstoffen fast immer verschieden sind. Am eingehendsten sind bis jetzt die kalten Flammen von  $P_4$ ,  $PH_3$ , Äther und Kohlenwasserstoffen untersucht. Die Spektren der ersten zwei Flammen sind nur teilweise analysiert<sup>15</sup>) wobei neben den Spektren komplizierter Struktur die PO-Banden festgestellt sind. Es ist interessant zu bemerken, dass die Spektren der Flammen  $P_4 + O_2$  und  $P_2O_2 + O_2$  identisch sind. Daraus folgt, dass die Lumineszenzvorgänge mit der Oxydation des  $P_2O_3$  (in  $P_2O_5$ ) verbunden sind. Das Auftreten von PO-Banden im Flammenspektrum weist auf den komplizierten Mechanismus dieser Reaktion hin.

Was die kalten Flammen von Äther und von Kohlenwasserstoffen anlangt<sup>16</sup>), so ergibt sich als einziger Träger ihres Spektrums das Molekül

<sup>14)</sup> P. Harteck u. U. Kopsch, ZS. phys. Chem. B. 12, 527, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>) A. Petrikaln, ZS. Phys. 51, 395, 1928; H. J. Emeléus. Nature 115, 460, 1925.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>) H. J. Emeleus, Journ. Chem. Soc. 1733, 1929.

 $H_{*}CO^{(17)}$ ). Da in diesen Fällen Formaldehyd als Hauptprodukt der Oxydation erscheint, haben wir es folglich mit einem der wenigen Beispiele (s. unten) von Reaktionen zu tun, deren Produkte als angeregte Moleküle auftreten.

Wenn die chemische Natur der Lumineszenz kalter Flammen von vornherein klar ist, so bieten in dieser Hinsicht die gewöhnlichen Flammen grosse Schwierigkeiten, insbesondere wegen ihrer verhältnismässig hohen Temperatur. Wie wir schon gesehen haben, hat die Thermolumineszenz bei den Temperaturen dieser Flammen (2000° – 2500° abs) eine bedeutende Intensität. Deshalb stellt wahrscheinlich der Hauptteil der Lumineszenz gewöhnlicher Flammen eine reine Thermolumineszenz dar. Und trotzdem steht der chemische Ursprung des Leuchtens einer Reihe von Flammen ausser Zweifel. So folgt z. B. aus der Identität der Spektren der kalten und gewöhnlichen Flamme des Phosphors <sup>18</sup>), dass die hohe Temperatur keine notwendige Bedingung der Anregung dieser Spektren ist. Dasselbe gilt offenbar auch für den Fall der Flamme von  $CS_2$  <sup>19</sup>).

Betrachten wir nun die Flamme  $CO + O_{s}$ . In diesem Falle stellen offensichtlich die Lumineszenzzentren, welche mit denen des Nachleuchtens im CO2<sup>20</sup>) identisch sind, die angeregten CO3-Moleküle dar<sup>21</sup>). Aus der kurzwelligen Grenze des Flammenspektrums (2100 A)<sup>22</sup>) findet man für die Anregungsenergie der CO.-Moleküle E 🛸 136000 cal. Unter der Annahme thermischer Anregung dieser Moleküle bekommen wir bei  $T = 2000^{\circ}$ abs, p = 50 mm und  $\tau = 10^{-8}$  sec. nach der Formel (2)  $J = 2.10^{10} \ll 2.10^{17}$ (s. oben). Daraus folgt mit Sicherheit, dass das Leuchten der Flamme  $CO+CO_4$  eine Chemilumineszenz ist. Sogar bei für die Temperaturanregung viel günstigeren Bedingungen, nämlich  $T = 2500^{\circ}$  abs. und p = 1 Atm. ergibt sich für J immer noch ein zu kleiner Wert-1,5.1014 (besonders wenn man die Bandenstruktur des CO2 - Spektrums in Betracht zieht). Auf Grund dieser Überlegungen muss man offenbar dem in allen kohlenstoff. haltigen Flammen auftretenden CO2 - Spektrum einem chemischen Ursprung zuschreiben. Derselbe Ursprung, wenigstens einiger Teile der Spektren vieler gewöhnlichen Flammen ist auch aus anderen Gründen sehr wahrscheinlich<sup>23</sup>).

- <sup>19</sup>) A. Fowler a. W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc. 132, 310, 1931.
- <sup>20</sup>) A. Fowler a. A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc. 142, 362, 1933.
- <sup>21</sup>) V. Kondratjew, ZS. Phys. 63, 322, 1930.
- 22) F. Weston, Proc. Roy. Soc. 109, 176, 1925.
- 23) G. M. Rassweiler a. L. Withrow, Ind. Eng. Chem. 24, 528. 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>) V. Kondratjew, Acta physicochim. im Druck.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>) H. J. Emeleus a. Downey, Journ. Chem. Soc. 2491, 1924.

#### Einige Eigenschaften der Lumineszenz.

Da die Chemilumineszenz keine Gleichgewichtstrahlung ist, sollte sie viele Züge der Fluoreszenz besitzen. In erster Linie sollte die Chemilumineszenz ebenso empfindlich für Fremdgaszumischungen und Druckerhöhung wie die Fluoreszenz sein und eine Chemilumineszenzauslöschung sollte sehr verbreitet sein. Leider ist auf diesem Gebiet experimentell noch zu wenig bekannt. Ein gut ausgeprägter Effekt der Chemilumineszenzauslöschung wurde zum ersten Mal an einigen hochverdünnten Flammen entdeckt, nämlich an den Flammen  $Na + Cl_2$ ,  $J_2$ ,  $Hg Cl_2$ <sup>24</sup>) und an  $K + HgCl_2$ <sup>13</sup>). Die Warscheinlichkeit der Auslöschung durch  $N_2$  war in allen diesen Fällen von der Grössenordnung 1, was im guten Einklang mit den bei der Untersuchung der Fluoreszenzauslöschung erzielten Resultaten steht.

Von uns wurde auch der Versuch gemacht eine Auslöschung der Chemilumineszenz der  $(CO + O_2)$  - Flamme festzustellen<sup>25</sup>). Zu diesem Zweck wurden von uns Messungen der relativen Intensität der Flamme (im Blauviolett) bei den Drucken des  $(CO + O_2)$  Gemisches von 10— 150 mm und bei einer konstanten Temperatur (740° C) vorgenommen. Als eine die Lichtausbeute der Flamme charakterisierende Grösse wurde dabei die Grösse *i* genommen, welche die in beliebigen Einheiten gemessene Intensität *I* darstellt, dividiert durch die Menge der sich pro Sekunde bildenden Kohlensäure  $\Delta$  [ $CO_2$ ], d. h. durch die Geschwindigkeit der  $CO_2$  - Bildung:

$$i = \frac{I}{\Delta[CO_2]} \, . \tag{4}$$

Die experimentell gefundenen Werte von i sind graphisch als Funktion von p in der Fig. 1 dargestellt. Die Analyse der so erhaltenen Kurve zeigt, dass der rechte Teil dieser Kurve (p = 40 - 150 mm) dem für die Auslöschungsvorgänge charakteristischen Gesetz

$$i = \frac{l_0}{1 + k p} \tag{5}$$

folgt. Lässt man vorläufig (s. unten) die Frage nach der Natur des Maximums offen und erklärt man den Abfall der Grösse i im Druckintervall 40—150 mm durch die Chemilumineszenzauslöschung, so kann man versu-

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>) M. Polanyi u. G. Schay, Z. S. phys. Chem. B. 1, 30, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>) H. Kondratjewa a. V. Kondratjew. Acta physicochim., im Druck.

chen, die Auslöschungswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  auf Grund des experimentell bestimmten Wertes von k (0,1133 mm<sup>-1</sup>) zu berechnen. Bei einer solchen Berechnung ergibt sich für  $\varepsilon$  der sehr plausible Wert (s. oben) von 3 (für  $= 10^{-8}$  sec).

Von anderen der Chemilumineszenz und Fluoreszenz gemeinsamen Eigenschaften muss man das Auftreten von Stössen II. Art in der Reaktionszone erwähnen, das sich in der Erscheinung einer sensibilisier-



ten Chemilumineszenz äussert, welche der sensibilisierten Fluoreszenz ganz analog ist. Diese Erscheinung ist offenbar in hochverdünnten Flammen die gewöhnliche, da die meisten Spektrallinien durch Stösse II. Art zwischen angeregten Teilchen zu erklären sind <sup>26</sup>).

Es wäre vielleicht noch der Fall der vom Verfasser<sup>27</sup>) in der CO-Flamme beobachteten sensibilisierten Chemilumineszenz von Hg(2537 Å) zu erwähnen. In diesen Versuchen betrug der Druck des mit Quecksilberdampf bei der Temperatur von ca. 50°C (was einem Partialdruck des Hg von einigen Hundertstel mm entspricht) gesättigten  $(CO + O_2)$ - Gemisches 50 – 100 mm. Die niedrige Temperatur dieser Flamme ( $T < 2000^\circ$  abs.) und das Fehlen solcher exothermischer Reaktionen zwischen Hg und Sauerstoff, welche eine Energie liefern könnten, die sich einigermassen der Anregungsenergie des Hg-Atoms (112000 cal)

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>) S. z. B. H. Beutler und B. Josephy, ZS. Phys. 53, 747, 1929.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup>) V. Kondratjew, Acta physicochim. 2, 126, 1935.

nähert, macht es sehr wahrscheinlich, den Anregungsmechanismus in dem Prozess:

 $CO'_{2} + Hg \longrightarrow CO_{2} + Hg'$ 

zu suchen.

Bedeutung der Chemilumineszenz für die chemische Kinetik.

Die Untersuchungen der Flammenlumineszenz sind ohne Zweifel von der grössten methodischen Bedeutung für die chemische Reaktionskinetik. Bekanntlich haben die Lumineszenzuntersuchungen der hochverdünnten Flammen bei dem kinetischen Studium dieser Flammen eine sehr grosse

Flamme	Spektrum
1. $H_2 + O_2$	<i>OH</i>
2. $CO + O_2$	<i>CO</i> <sub>2</sub>
3. $S_n + O_2$	<i>SO</i> , <i>S</i> <sub>2</sub>
4. $H_2S + O_2$	<i>SO</i> , <i>S</i> <sub>2</sub> , <i>OH</i>
5. $CS_2 + O_2$	<i>SO</i> , <i>S</i> <sub>2</sub> , <i>CS</i>
6. $P_4 + O_2$	<i>PO</i>
7. $P_2O_3 + O_2$	<i>PO</i>
8. $(CN_2 + O_2$	<i>CN</i> , <i>C</i> <sub>2</sub> , <i>CO</i> <sub>2</sub>
9. $HCN + O_2$	<i>CN</i> , <i>C</i> <sub>2</sub> (schw)
10. $NH_3 + O_2$	<i>NH</i> , <i>NH</i> <sub>2</sub> ?, <i>NH</i> <sub>3</sub> ?, <i>OH</i> , <i>NO</i>
11. $C_2H_5NH_2, (C_2H_1)_3N + O_2$	<i>NH</i> , <i>NH</i> <sub>2</sub> ?, <i>NH</i> <sub>3</sub> ?, <i>C</i> <sub>2</sub> , <i>OH</i>
12. $CH_4 + O_2$	<i>CH</i> , <i>OH</i>
13. $C_2H_2 + O_2$	<i>CH</i> , <i>C</i> <sub>2</sub> , <i>OH</i> , <i>HCO</i> ?
14. Kohlenwasserstoffe,	<i>CH</i> , <i>C</i> <sub>2</sub> , <i>OH</i> , <i>HCO</i> ?
Aldehyde, Äther + $O_2$	<i>CH</i> , <i>C</i> <sub>2</sub> , <i>OH</i> , <i>CO</i> <sub>2</sub>
15. Dasselbe (kalte Flamme)	<i>H</i> <sub>2</sub> <i>CO</i>
16. $H_2 + N_2O$	<i>NH</i> , <i>NH</i> <sub>2</sub> ? (schw.), <i>OH</i> , <i>NO</i>
17. $CO + N_2O$	<i>CO</i> <sub>2</sub>
18. $CO + NO$	<i>CO</i> <sub>2</sub>
19. $CO + NH_3$	<i>NH</i> , <i>CN</i> (schw.), <i>OH</i> , <i>CO</i> <sub>2</sub>
20. $CIN_3 + HN_3$	<i>NH</i> , <i>NH</i> <sub>2</sub> ?

Tabelle I<sup>26</sup>)

Rolle gespielt. Noch wichtiger sind solche Untersuchungen für gewöhnliche Flammen, deren Mechanismus viel komplizierter ist. Weiter unten geben wir eine Tabelle an, wo die wichtigsten Resultate der spektroskopischen Untersuchungen verschiedener Flammen zusammengestellt sind.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup>) Literatur s. V. Kondratjew, ZS. phys. Chem. (russ.) 2, 526, 1931.

In dieser Tabelle sind die Moleküle und Radikale angegeben, deren Spektren in den betreffenden Flammen beobachtet worden sind. Auf Grund dieser Zusammenstellung können wir die Träger der Flammenspektren in folgende vier Gruppen einteilen:

1) Moleküle der Reaktionsprodukte  $(CO_2, H_2CO)$ .

2) Radikale, welche Bruchteile der Moleküle der Ausgangsstoffe darstellen  $(S_2, CS, CN, C_2, NH, CH u. s. w.)$ ,

3) Radikale, welche von den aus beiden Reaktionskomponenten entstandenen Atomen gebildet sind und endlich

4) Gewöhnlich in geringer Menge vorhandene Radikale, welche aus gleichen Molekülen entstanden sind  $(S_2 \text{ in } 4, C_2 \text{ in } 9)$ .

Die letzte Gruppe der Radikale fehlt aber gewöhnlich, woraus folgt, dass die zu ihrer Bildung führenden Prozesse praktisch nicht vorkommen. Das Auftreten von Molekülen der Art *MO* (*HO*, *SO*, *PO*), die für die meisten Flammen sehr charakteristisch sind, macht weiter die Annahme sehr plausibel, dass in den Verbrennungsreaktionen der Prozess

$$O + MX \longrightarrow MO + X$$

eine bedeutende Rolle spielt. Es sei hinzugefügt, dass ein solcher Prozess für die Reaktion  $H_2 + O_2$  als bewiesen angesehen werden darf.<sup>14</sup>)<sup>29</sup>). Dieser Prozess scheint auch deshalb wahrscheinlich zu sein, da das Entstehen der Radikale der zweiten Gruppe in vielen Flammen sich ohne weiteres mit ihm verknüpfen lässt, wie es folgende Beispiele zeigen:

 $O + CS_2 \longrightarrow SO + CS$  (5) und  $O + HCN \longrightarrow HO + CN$  (9).

Da die Wärmetönungen dieser Vorgänge allein für die Anregung der beobachteten Spektren nicht ausreichend sind, muss man annehmen, dass in gewöhnlichen ebenso wie in hochverdünnten Flammen die Anregung der Spektren durch sekundäre Prozesse vor sich geht. Wie schon früher bemerkt wurde, muss zur Erklärung des Auftretens der meisten Spektrallinien in hochverdünnten Flammen das Zusammen wirken der angeregten Teilchen herangezogen werden. Analoge Vorgänge müssen natürlich eine noch grössere Rolle spielen in gewöhnlichen Flammen infolge der unvergleichbar grösseren Konzentration der angeregten Teilchen.

Zum Schluss kehren wir nochmals zur Flamme  $CO + O_2$  zurück, um etwas eingehender die Kurve der Fig. 1. zu analysieren. Ohne irgend

<sup>29)</sup> S. auch H. Neujmin u. B. Popov, ZS. phys. Chem. B. 27, 15, 1934.

welche Annahmen über den Mechanismus dieser Reaktion können wir schreiben

$$\Delta[CO_2] = \frac{d[CO_2]}{dt} = \varphi(p).$$

Die Geschwindigkeit der Bildung bzw. des Verschwindens der angeregten  $CO_2$  - Moleküle ist durch die Gleichungen

$$+ \frac{d [CO'_2]}{dt} = f(p) \text{ und } - \frac{d [CO'_2]}{dt} = \frac{1}{\tau} (1 + kp) [CO'_2]$$

angegeben. Unter der Annahme der Konstanz der  $CO_2$ -Konzentration erhalten wir auf Grund obiger Gleichungen folgenden Ausdruck für die Intensität der Emission

$$I = f(p) \frac{1}{1 + kp}$$

und folglich für unsere Funktion i (4):

$$i = \frac{f(p)}{\varphi(p)} \frac{1}{1+kp} = F(p) \frac{1}{1+kp},$$
 (6)

worin  $F(p) = \frac{f(p)}{\varphi(p)} = \frac{d[CO_2']}{d[CO_2]}$  ist. Diese Funktion, welche die Anzahl der auf ein  $CO_2$ -Molekül entstehenden angeregten Moleküle angibt, ist also gleich

$$F(p) = i(1 + kp).$$
 (7)

Graphisch ist diese Funktion in der Fig. 2 dargestellt. Wie aus dieser Fig. zu ersehen ist, steigt die Grosse  $\frac{d [CO'_2]}{d [CO_2]}$  mit dem Druck rasch an (und zwar bis zu einem Wert von  $p \cong 40$  mm) und bleibt dann praktisch konstant. Dieses Resultat ist offenbar dadurch zu erklären, dass es wenigstens zwei Mechanismen der CO - Oxydation gibt, welche bei verschiedenen Drucken verschieden häufig sind. Es scheint sehr plausibel anzunehmen, dass bei niedrigerem Druck die katalytischen, an den Gefässwänden stattfindenden Prozesse dominieren, was auch mit der starken Abhängigkeit der unteren Zündungsgrenze von dem Zustand der Wände des Reaktionsgefässes ü bereinstimmt<sup>30</sup>). Die Lichtausbeute der heterogenen Reaktion

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup>) V. Cosslett a. W. E. Garner, Trans. Farad. Soc. 26, 190, 1930.

ist natürlich sehr klein. Im Reaktionsmechanismus bei höherem Druck müssen dagegen die homogenen Prozesse die Hauptrolle spielen, z. B. der Prozess

$$CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$$
,

mit welchem nach einigen Autoren die Anregung der  $CO_2$ - Moleküle verknüpft ist<sup>31</sup>). Wir sehen also auch an diesem Beispiel, dass die Unter-



suchungen der Flammenlumineszenz die Möglichkeit bietet, weitgehende Schlüsse über den Reaktionsmechanismus zu ziehen.

Es sei noch bemerkt, dass die Ermittelung des Absolutwertes der Strahlungsenergie in der Flamme  $CO + O_2$  die Grösse  $F \simeq \frac{1}{10}$  gibt, woraus folgt, dass jedes zehnte der sich bildenden  $CO_2$  - Moleküle angeregt wird. Ein so grosser Prozent angeregter Moleküle lässt keinen Zweifel daran, dass diese Moleküle eine grosse Rolle in der Kinetik der CO - Oxydation spielen.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>) G. Hadman, H. W. Thompson a. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. *138*, 297, 1932.



G. Landsberg und L. Mandelstam (Moskau).

## Selektive Lichtstreuung im Quecksilberdampf.

Phys. Inst. der Moskauer Staatsuniversität, Optisches Laboratorium.

(Eingegangen am 9. März 1936).

Es wurde die selektive Streuung der Linie 2558 A im Hg-Dampf untersucht und eine Methode gegeben, welche mit Hilfe der Auslöschung durch Wasserstoff den Molekular- und den Atomanteil der Streuung zu trennen gestattet. Die Intensität der atomaren Streuung wurde gemessen und in Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung gefunden. Die Abhängigkeit der Streuintensität von der Dampfdichte wurde untersucht. Es ergab sich, dass sie der Dampfdichte proportional ist. Durch Messung des Intensitätsverhältnisses der beiden Spektrallinien 2558 A und 2502 Å wird der selektive Charakter der Streuung bestätigt. Die Polarisation des Streulichtes wurde untersucht. Der molekulare Anteil der Strahlung ist nur schwach polarisiert, der atomare Teil praktisch vollständig polarisiert. Die Abhängigkeit der molekularen Leuchtintensität vom Druck des zugesetzten Wasserstoffs lässt sich durch die Stern-Volmersche Formel ausdrücken. Die auslöschende Wirkung von Stickstoff ist gering.

E in leitung. In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup>), die vor einigen Jahren erschienen ist, haben wir auf das Vorhandensein selektiver Lichtstreuung hingewiesen, wie sie bei Untersuchung der Streuung in einatomigen Metalldämpfen für solche Wellenlängen zu erwarten ist, welche relativ nahe bei den Resonanzlinien des betreffenden Elementes liegen, jedoch in solchem Abstand, dass sich die Absorption nur noch schwach bemerkbar macht. In diesen Gebieten kann sich der Brechungsindex ( $\mu$ ) mit der Wellenlange ( $\lambda$ ) so schnell ändern, dass der in die Streuformel für Gase eingehende Faktor ( $\mu - 1$ )<sup>2</sup> bei geringer Änderung von  $\lambda$  eine wesentlich grössere Rolle spielen kann als der Faktor  $\frac{1}{4}$ .

In der genannten Veröffentlichung haben wir über die Ergebnisse orientierender Versuche berichtet, welche ergaben, dass von den zwei Linien, die zu beiden Seiten der Hg - Resonanzlinie liegen, die Linie 2558 Å im Hg - Dampf bedeutend stärker gestreut wird als die Linie 2502 Å.

In der Literatur wurden schon Fälle beschrieben, in denen Metalldämpfe "fremde" anregende Linien aussenden<sup>2</sup>), und zwar unter der allgemeinen Bezeichnung "Reemission". Ohne sich auf eine Erklärung näher einzulassen, nahmen die meisten Verfasser an, dass die Aussendung dieser Linien mit der Aussendung benachbarter molekularer Fluoreszenzstreifen zusammenhängt und dass man hierfür Vorgänge in den Molekülen verantwortlich zu machen hat, die sich entsprechend den Versuchsbedingungen im Metalldampf ausbilden. Kapuściński<sup>3</sup>) hat die Vermutung ausgesprochen, dass auch in unserem Falle die Erscheinung durch Ausstrahlung der Hg - Moleküle und nicht durch klassische (Rayleighsche) Streuung an den Hq - Atomen bedingt ist. Zu diesem Schluss kam auch Placzek<sup>4</sup>), der die Meinung aussprach, dass "die Atome der Edelgase sind die einzigen, bei denen Streustrahlung ausserhalb der Resonanzstellen beobachtet werden konnte". Es dürfte wohl kaum in der Absicht der genannten Verfasser gelegen haben, das Vorhandensein einer solchen selektiven Streuung zu verneinen; denn eine einfache Rechnung zeigt, dass ihre absolute Intensität im Falle des Hq - Dampfes beispielsweise völlig ausreichend ist, um mit den heutigen experimentellen Mitteln beobachtbar zu sein. Wahrscheinlich befürchteten sie, diese Erscheinung könnte durch Molekularstrahlung überlagert werden. Die hier mitgeteilte Untersuchung hatte den Zweck, diese Frage quantitativ zu klären und die atomare Lichtstreuung nach Möglichkeit in reiner Form zu erhalten.

Ein ausführlicher Bericht ist schon in der Phys. ZS. der Sow. Union (B. 8, H. 1) erschienen. Wir beschränken uns hier auf die Angabe der wichtigsten Ergebnisse.

Nach der Theorie der Lichtstreuung in Gasen ist die Intensität des gestreuten Lichtes in binreichendem Abstand von der Absorptionslinie proportional der Grösse:

$$R = \frac{1}{\lambda^4} - \frac{(\mu - 1)^2}{n} - \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho}$$

wo  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\mu$  der Brechungsindex, *n* die Anzahl der streuenden Zentren in der Volumeneinheit und  $\rho$  der Depolarisationsfaktor ist.

Wenn man diesen Ausdruck auf den atomaren Hg - Dampf anwendet, so ergibt sich leicht, dass von beiden Linien  $\lambda = 2558$  Å und  $\lambda = 2502$  Å die erste ungefähr 12 mal so stark gestreut werden muss wie die zweite.

Vergleicht man die Streuung der Linie  $\lambda = 2558$  Å an gesüttigtem atomaren Hg - Dampf bei der 'Femperatur  $t = 270^{\circ}C^{*}$ ) und an gesättig-

tem Ätherdampf bei  $t = 35^{\circ}C$ , so findet man, dass die erste Grösse 18,4% der zweiten betragen muss.

Ein unmittelbarer Vergleich der Intensitäten in diesen beiden Fällen mit Hilfe photographischer Photometrie führt zu einem wesentlich grösseren Wert (ungefähr 72%), was darauf hinweist, dass die atomare Streuung mit einer betrachtlichen Lichtmenge gemischt ist, welche molekulare Fluoreszenz des Hg darstellt. Es zeigt sich, dass man die beiden Effekte, den atomaren und den molekularen, trennen kann, indem man den Einfluss von Wasserstoff auf die Intensität der Hg-Strahlung beobachtet. Wasserstoff löscht merklich die Eigenstrahlung der Moleküle (molekulare Fluoreszenz) aus, indem er die Dämpfung der leuchtenden Moleküle vergrössert, wirkt hingegen praktisch nicht auf das Licht, dass von den erzwungene Schwingungen ausführenden Atomen gestreut wird.

Fig. 1 zeigt die Photographie des an Hg-Dampf bei verschiedenen Wasserstoffdrucken und des an Atherdampf gestreuten Lichtes. Der selektive Charakter der Streuung am Hg-Dampf und der Einfluss des Wasserstoffzusatzes ist deutlich zu sehen.



Fig. 1.

a. Streuung im Hg-Dampf bei  $t = 270^{\circ} C$ . b. dasselbe bei einem Wasserstoffdruck p = 3 mmc. ", ", ", ", ", p = 10 mmd. ", ", ", ", ", ", p = 50 mme. Streuung in Ätherdampf bei  $35^{\circ} C$ . f. g., h. dasselbe, aufgenommen mit Netzfiltern verschiedener Durchlässigkeit.

\*) Bei  $t = 270^{\circ}C$  braucht man die Absorption der Linie  $\lambda = 2558$  A im Hg-Dampf noch nicht zu berücksichtigen.

Das genannte Verfahren erlaubte, den von den Hg-Atomen gestreuten Teil des Lichtes abzutrennen und seine Intensität zu messen. Die Messung zeigte, dass die Intensität der atomar gestreuten Linie 2558 Å bei einer Temperatur des Hg-Dampfes von 270°C 18% der Intensität beträgt, welche an gesättigtem Ätherdampf von 35° C gestreut wird, in voller Übereinstimmung mit der theoretisch zu erwartenden Grösse (18,4%). Fig. 2 gibt den Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck (P) und erlaubt, den Grenzwert der Streuintensität bei völliger Be seitigung der molekularen Fluoreszenz zu bestimmen.

Indem wir auf diese Weise die atomare Streuung des Hg-Dampfes abtrennten, konnten wir die Intensität der Streuung für  $\lambda = 2558$  Å und  $\lambda = 2502$  Å vergleichen. Dabei ergab sich eine genügende Übereinstimmung mit dem oben angegebenen berechneten Wert. Ebenso untersuchten wir die Streuintensität in Abhängigkeit von der Hq-Dampfdichte (bei hohem Wasserstoffdruck) und fanden, das diese Abhängigkeit linear ist, wie es auch beim atomaren Effekt sein muss, und nicht quadratisch. was bei molekularer Strahlung der Fall wäre. Schliesslich untersuchten wir mit einem Kalkspatkristall die Polarisation des am Hg-Dampf gestreuten Lichtes und zwar sowohl bei hohem Wasserstoffdruck als auch ohne Wasserstoff. Im ersten Fall ergibt sich praktisch 100%-ige Polarisation. wie es auch bei Streuung an Atomen ohne scharf ausgeprägte Anisotropie (zu denen zweifellos die Hq-Atome gehören) sein muss. Im zweiten Fall, wo ein grosser Teil des Lichtes von Molekülen ausgesandt wird, ist die Polarisation gering. Diese Ergebnisse berechtigen zu dem Schluss, dass die Angaben Sosnowskis, nach denen die Polarisation der an Kadmiumdampf gestreuten Linien sehr klein (ungefähr 5%) ist, nur darauf hinweisen, dass in seinen Versuchsbedingungen die molekulare Strahlung in beträchtlichem Masse die selektive Streuung verschleierte. Daher können die Versuche Sosnowskis nicht, wie ihr Verfasser annahm, als Lösung des Problems der Natur der "reemittierten" Linien im allgemeinen dienen.

Die Abhängigkeit der von den Hg-Molekülen ausgesandten Intensität vom Wasserstoffdruck (Fig. 2) kann durch eine Formel vom Typ der Stern - Volmerschen dargestellt werden. Bekanntlich bestimmt der Druck, bei welchem die Intensität auf die Hälfte sinkt (Halbwertsdruck), dieLebensdauer des angeregten Zustandes. In unserem Falle hat diese Grösse einen ziemlich formalen Sinn. In der Tat stellen die Moleküle des Hg-Dampfes die Gesamtheit von Resonatoren mit allen möglichen Perioden eines bestimmten Frequenzbereiches vor. Insbesondere wird die Aus strahlung der Linie 2557 Å hervorgerufen durch die Wirkung einer Reihe Resonatoren mit Perioden, die nahe bei der Frequenz dieser Linie liegen, und zwar ist hierbei die Rolle jedes einzelnen Resonators um so wesentlicher, je dichter seine Periode bei der Periode der einfallenden Linie liegt. Die Berechnung der Lebensdauer des angeregten Zustandes nach der Methode von Stern-Volmer liefert eine gewisse mittlere Charakteristik dieser Gesamtheit. Nichtdestoweniger ist ihre Bestimmung nicht uninteressant. Aus der Kurve in Fig. 2 finden wir, dass der Druck, bei welchem die Intensität auf die Hälfte abnimmt, 25 mm beträgt. Hieraus ergibt sich als Wert der uns interessierenden Konstante ungefähr 1,5.10 <sup>9</sup> sec. Da die



Fig. 2.

Abhängigkeit der Intensität des Streulichtes in Hg-Dampf bei  $t = 270^{\circ} C$  vom Wasserstoffdruck.

gefundene Grösse, wie schon oben gesagt wurde, nur formale Bedeutung besitzt, hat es keinen besonderen Sinn, sie mit anderen Bestimmungen ähnlicher Art<sup>5</sup>) zu vergleichen. Übrigens sei bemerkt, dass die Molekülzustande, die in unserem Falle eine Rolle spielen, zum Typ  $(1^{1}S + 2^{3}P_{1})$ gehören, während in anderen Fällen Zustände  $(1^{1}S + 2^{3}P_{0})$  auftreten können, d. h. solche, bei denen sich im Molekülverband ein Hg-Atom im metastabilen Zustand befindet.

#### Schluss.

Der untersuchte Fall selektiver Streuung stellt demnach einen Fall von nicht durch Resonanz bedingter Streuung in einatomigem Dampf dar. deren Beobachtbarkeit Placzek in Zweifel zog. Zweifellos lassen sich auch andere Fälle einer solchen Erscheinung beobachten. Wie schon oben erwähnt wurde, wurden Fälle von Ausstrahlung "fremder" Linien im Kadmiumdampf in der Nähe von  $\lambda = 2288 \text{ A} (1^{1}S_{0} - 2^{1}P_{1})$  (Kapuściński) und im Quecksilberdampf in der Nähe von  $\lambda = 1850$  Å  $(1^{1}S_{0}-2^{1}P_{1})$  (T erenin und Eliaszewicz) beobachtet. Die Möglichkeit einer Abtrennung des atomaren Teils der Streuung in diesen Fällen muss gesondert untersucht werden. Vor nicht langer Zeit erschien eine Arbeit von A. Faterson<sup>6</sup>), welche die Linien 2139, 2100, 2064 und 2144 Å in Streuung am Hq-Dampf von ungefähr 100 mm Druck beobachtete. Frl. Faterson nimmt an dass in diesem Falle der atomare Effekt ausgeschlosen ist, weil "der Abstand der ausgestrahlten Linien von der Resonanzlinie zu gross ist (ungefähr 200 Å)". Dieser Schluss ist ganz offenbar das Ergebnis eines Missverständnisses. Für den absoluten Intensitätswert des Streulichtes spielt eine Rolle nicht der Abstand selbst der Linie von der Resonanzlinie. sondern der Wert des Brechungskoeffizienten. Die genannten Linien sind um 200 Å nach der Seite der zweiten Resonanzlinie ( $\lambda = 1850$  Å) verschoben, welche durch einen viel grösseren Wert des Parameters f gekennzeichnet ist. In der Tat zeigt eine einfache Rechnung, dass der Brechungsindex für alle von A. Faterson beobachteten Linien ziemlich gross ist, nämlich

$$(\mu - 1)_{2164} = 1990 \cdot 10^{-6}, \qquad (\mu - 1)_{2144} = 2050 \cdot 10^{-6},$$
  
 $(\mu - 1)_{2139} = 2060 \cdot 10^{-6}, \qquad (\mu - 1)_{2100} = 2260 \cdot 10^{-6},$ 

d. h. dass sich diese Werte wenig von dem Wert  $(p-1)_{2558} = 2605.10^{-6}$ unterscheiden, für den alle in vorliegender Arbeit beschriebenen Erscheinungen beobachtet wurden. Es steht daher ausser Zweifel, dass in dem von Frl. A. Faterson beschriebenen Falle die selektive atomare Streuung eine merkliche Rolle spielt. Wie es mit der molekularen Strahlung steht. können besondere Untersuchungen aufklären.

#### LITERATUR.

- 1. Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Ph., 72, 130, 1931.
- W. Kapuściński, Soc. Pol. de Phys., fasc. 8, 5, 1927, ZS. f. Ph., 41, 214, 1927.

A. Terenin a. Eliaszewicz, Nature, 125, 856, 1930.

A. Faterson, Bull. Acad. Pol., (A), 239, 1934.

- 3. W. Kapuscinski, ZS. f. Ph., 73, 137, 1931.
- 4. G. Placzek, Handbuch der Radiologie, Rayleighsche Lichtstreuung, § 12.
- 5. P. Pringsheim u. A. Terenín, ZS. f. Ph., 47, 330, 1928.
- 6. A. Faterson, l. c.

S. Mrozowski (Warszawa).

## Polarisation der Fluoreszenz von zweiatomigen Dämpfen und ihre Beeinflussung durch Stösse.

Institut für theoretische Physik der Josef Pilsudski Universität in Warschau.

(Eingegangen am 6. Mai 1936).

Dass die Bandenfluoreszenz der zweiatomigen Dämpfe bei Anregung sowohl mit linear polarisiertem wie auch mit unpolarisiertem Licht bei seitlicher Beobachtung einen gewissen Polarisationsgrad aufweist, wurde sehr früh von Wood (1908) bemerkt. Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen über diese Erscheinung, die ca. bis zum Jahre 1928 durchgeführt wurden, können folgenderweise kurz zusammengefasst werden <sup>1</sup>): der elektrische Vektor des polarisierten Anteils des Fluoreszenzlichtes schwingt (bei linear polarisierten Anregung) der Projektion des elektrischen Vektors des erregenden Lichtes auf die zur Beobachtungsrichtung senkrechte Ebene parallel. Deshalb wird in der Richtung des elektrischen Vektors des Erregungslichtes eine etwas kleinere Intensität des emittierten Fluoreszenzlichtes als in der dazu senkrechten Richtung beobachtet (Franck und Hertz, 1912). Der Polarisationsgrad ist relativ klein; in der Fluoreszenz der K.-Moleküle wurde von Wood (1908) bei polarisierten Anregung ein Polarisationsgrad P von ca. 28% gefunden, dagegen gibt Dunoyer (1912) viel höhere Werte an, indem er gezeigt hat, dass

<sup>1)</sup> Eine vollständige Zusammenstellung der Literatur bis zum Jahr 1928 kann man in (1) finden (die Zahlen in Klammern entsprechen dem Literaturverzeichnis der die Polarisation der Bandenfluoreszenz betreffenden Arbeiten am Ende des Artikels).

bei wachsender Dampfdichte die Polarisationsgrade abnehmen. Für Kund Rb<sub>2</sub>-Fluoreszenz bei polarisierter Anregung findet er maximale Pola risationsgrade P von 38,5 und 37,5%, bei unpolarisierter für  $K_2$ ,  $Na_2$  und  $Rb_2$  — entsprechend  $P_n = 21\%$ , 19%, 17,5%. Für die sichtbare  $J_2$ -Fluoreszenz wurden hei polarisierter Anregung von verschiedenen Forschern von 14 bis 19% schwankende Polarisationsgrade angegeben, indem gezeigt wurde, dass der Polarisationsgrad von der Temperatur des Dampfes. also von der Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle unabhängig ist (Pringsheim 1921). Daraus konnte man schliessen, dass die Rotationsperiode sehr kurz im Vergleich mit der Leuchtdauer der Fluoreszenz ist. Auch ist der Polarisationsgrad der  $J_2$ -Fluoreszenz von der Dampfdichte des Jods unabhängig, was mit der Beobachtung im Zusammenhang bleibt, dass die Stösse zwischen den Jodmolekülen eine sehr stark auslöschende Wirkung ausüben. Bei monochromatischer Anregung weisen alle Resonanzserienglieder denselben Polarisationsgrad auf; der Polarisationsgrad ist in der J2-Fluoreszenz von der erregenden Wellenlänge unabhängig, er sinkt aber recht beträchtlich, wenn dem Joddampf einige mm Helium zugesetzt werden (W o o d, 1911). Diese Depolarisation stammt wahrscheinlich davon, dass Moleküle mit gewisser Einstellungsrichtung der Rotationsachsen bevorzugt angeregt werden, die Stösse aber mit den Heliumatomen die Richtungseinstellung der Rotationsachsen zerstören (Pringsheim (1)). Was die quantitativen Angaben betrifft, so muss bemerkt werden, dass bei der Berechnung der Polarisationsgrade die von Gaviola und Pringsheim angegebene Korrektur für vielfache Reflexionen des Lichtes in den kompensierenden Glasplatten nicht berücksichtigt wurde, so dass alle angegebenen Polarisationsgrade als zu hoch angesehen werden müssen.

Was die Deutung dieser Erscheinungen betrifft, so konnte darüber nicht viel gesagt werden, weil die Theorie der Bandenspektren noch nicht genügend ausgearbeitet war. Es war naheliegend, als klassisches Modell des Schwingungsmechanismus eines zweiatomigen Moleküls einen anisotropen Oszillator anzunehmen. Wood hat gezeigt, dass im Fall der Anregung eines vollständig anisotropen Oszillators Resonanzlicht von einem Polarisationsgrad P = 50% seitlich emittiert wird. Wood hat aber anfänglich gemeint (1908), dass die Resonanzserien der Alkalimetalldämpfen von Atomen emittiert werden, und hat deshalb die Rotation der Oszillatoren nicht berücksichtigt. Wenn man dies tut und beachtet, dass zwischen dem Absorptionsakt und der Emission eine relativ zur Rotationsgrade der Fluoreszenzstrahlung wesentlich verkleinert werden, indem die *P*-Werte für den isotropen Oszillator von 100 auf  $60\%^{-1}$ ) und für den anisotropen von 50 auf 14,3% (Wawiłow und Lewschin, 1923) sinken. Es sollten also für die Fluoreszenz der zweiatomigen Dämpfe innerhalb dieser Grenzen (60%—14,3%) gelegene Polarisationsgrade erwartet werden, indem aus dem Polarisationsgrad über den Anisotropiegrad des Schwingungsmechanismus gefolgert werden könnte. Was die gleiche Polarisation verschiedener Resonanzserienglieder betrifft, so schien es selbstverständlich. dass die anregende Linie keineswegs bevorzugt sein kann, ein tieferer Grund dafür und auch für die Erscheinung der Unabhängigkeit von der erregenden Wellenlänge (in  $J_2$ ) konnte aber nicht angegeben werden.

Wie stark die experimentellen Fortschritte mit dem Stande der Theorie verbunden sind, haben die Untersuchungen im Fall der Polarisation der einatomigen Gase und Dämpfe gezeigt, die obwohl viel später entdeckt, zu einen hohen Grad der Vollkommenheit ausgearbeitet wurde (vgl. den Vortrag von W. H an le). Die wesentlichen Fortschritte wurden dank der genauen Erforschung des Zeemaneffektes in den Atomspektren erhalten, — im Fall der Bandenspektren wurden aber die Zeemaneffekte erst im letzten Jahrzehnte theoretisch erfasst und experimentell gründlich bear beitet<sup>2</sup>). Es ist also erst jetzt möglich, die Verhältnisse in dem betrach teten Gebiet genauer zu übersehen und neue Aussagen zu machen.

Wir nehmen an, dass die Bestrahlung längst der Y-Achse erfolgt und der elektrische Vektor parallel der Z-Achse schwingt. Dann kann man, um den Polarisationsgrad der emittierten Resonanzserienlinien zu berechnen, sich vorstellen, dass ein relativ starkes zur Z-Achse paralleles Magnetfeld eingeschaltet wurde, welches nach dem bekannten H e is en b er gschen Prinzip die Polarisationsverhältnisse der Resonanzstrahlung nicht verändern soll. Im magnetischen Felde zerfällt jedes durch die J-Zahl charakterisierte Rotationsniveau des Moleküls in 2J + 1 magnetische Niveaus, indem die erlaubten Übergänge zwischen den zu zwei kombinierenden Rotationsniveaus gehörigen Niveaus den vollständigen Zeemaneffekt der entsprechenden Bandenlinie ergeben. Da in dem betrachteten Fall

2) S. z. B. den Artikel von F. H. Crawford, Rev. Mod. Phys. 6, 90, 1934.

<sup>1)</sup> Wawiłow und Lewschin und Pringsheim (1) haben angegeben, dass für einen rotierenden isotropen Oszillator P = 100 % sein soll. Dies betrifft nur die Streustrahlung eines isotropen Oszillators, nicht aber das Fluoreszenzlicht, weil im letzten Fall die Rotation um die X-Achse (X-Beobachtungsrichtung, Y-Bestrahlungsrichtung, Z-Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors) eine vollständige Depolarisation herbeiführen, die Rotationen um die Z-Achse die Intensität unverändert lassen und nicht depolarisieren, endlich die Rotationen um die Y-Achse, obwohl sie den Polarisationsgrad nicht herabsetzen. doch die Intensität zweimal vermindern.

nur das Licht von  $\pi$ -Komponenten absorbiert wird, so sind leicht auf Grund der bekannten Intensitätsverteilung im Zeemaneffekt der absorbierenden Bandenlinie die relativen Besetzungszahlen verschiedener magnetischen Niveaus im angeregten Zustand des Moleküls und daraus der Polarisa tionsgrad der emittierten Linien zu berechnen. Da die Zeemaneffekte in allen Teilbanden desselben Bandensystems gleich sind, so müssen verschiedene Resonanzserienglieder denselben Polarisationsgrad aufweisen. Da weiter die Zeemaneffekte nicht von der Gestalt der Potentialkurve abhängig sind, so gilt dasselbe auch für die Polarisationsverhältnisse. Diese Bemerkung wird für uns weiter unten wichtig werden, wenn wir zur Betrachtung der Fluoreszenz der schwach gebundenen Moleküle und Quasimoleküle (Abstossungs-Potentialkurven) übergehen. Wie bekannt, sind die Zeemaneffekte in den Bandenspektren von den Kopplungsverhältnissen im Molekül abhängig; da die Erscheinungen sehr kompliziert und nur in den einfachsten Fällen gut erforscht sind, so werden wir uns darauf beschränken, nur einen Fall eines Singulettspektrums zu besprechen, der aber gerade aus experimentellen Gründen der wichtigste ist.

Betrachten wir ein Bandensystem, das einem Übergang vom Typus  $^{1}\Pi \rightarrow \Sigma$  entspricht. Im Magnetfeld spalten sich nur die oberen  $^{1}\Pi$ -Niveaus auf, so dass die Zeemaneffektdiagramme gleichzeitig die Aufspaltungsschemata der entsprechenden III-Niveaus darstellen. Eine diesbezügliche Zeichnung der Zeemanaufspaltungen der den niedrigsten J-Werten in jeder Bande des Systems  ${}^{1}\Sigma \rightarrow {}^{1}\Pi$  entsprechenden Linien ist in Fig. 1 dargestellt <sup>1</sup>). Um die Zeemaneffekte der Linien der  ${}^{1}H \rightarrow {}^{1}\Sigma$  Banden zu er halten, sind nur die J-Werte entsprechend zu ändern und die P und R-Zweige zu vertauschen. Die Besetzungszahlen der verschiedenen Niveaus bei der Anregung mit  $\pi$ -Licht sind den Längen der  $\pi$ -Zeemankomponenten proportional. In der Richtung der Z-Achse werden nur J-Komponenten emittiert, deren eine Hälfte rechts- und die andere Hälfte linkszirkular polarisiertes Licht enthält, das Fluoreszenzlicht ist also unpolarisiert. Bei Beobachtung längs der X-Achse werden von jedem Niveau  $\sigma$  - sowie  $\pi$ -Komponenten emittiert, deren Intensitätsverhältnis den Längen verhältnissen der entsprechenden Linien in der Figur 1 gleich ist. Durch Summierung der Intensitäten aller emittierten 5-Komponenten und aller  $\pi$ -Komponenten wird der Depolarisationsgrad  $\rho = \frac{\sum i_{\sigma}}{\sum i_{\sigma}}$  und daraus der Polarisationsgrad  $P = \frac{1-p}{1+p}$  between the betwe

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. E. C. Kemble, R. S. Mulliken und F. H. Crawford, Phys. Rev. 30, 438, 1927.



der Rechnungen dargestellt<sup>1</sup>), es sind fünf Kurven angegeben, weil entsprechend den drei Zweigen P, Q und R in diesen Banden durch Absorption in den Q-Linien einfache Resonanzserien, dagegen durch Absorption der Poder R-Linien Dublettserien erregt werden. Die in Klammern angegebenen Bezeichnungen betreffen die Anregungsart des Resonanzlichtes; es ist klar, dass die Linien R(R) und P(R) einerseits, und die Linien R(P) und P(P)andererseits Resonanzseriendubletts darstellen. Es ist aus der Fig. 2 ersichtlich, dass der Polarisationsgrad der Q-Linien mit der J-Nummer wächst und nach ca. 50% bei wachsender Liniennummer zu konvergieren scheint. Äbnlich scheint der Zahlenwert nach welchem die Polarisations-

89

Es wurden die Intensitätsverhältnisse der Zeemankomponenten auf Grund der Hönl-Kronigschen Formeln berechnet und erst dann die Polarisationsgrade ermittelt. Am Photolumineszenzkongress wurde eine entsprechende Zeichnung vorgetragen, wobei die Intensitätsverhältnisse der Zeemankomponenten direkt den Zeichnungen von Kemble, Mulliken und Crawford (I. c.) entnommen wurden. Die Ergebnisse waren mit den Formeln von Placzek (2) nicht in Übereinstimmung, was mir nicht verwunderlich schien, weil ich dachte, dass die Formeln von Placzek nur für den Fall eines  ${}^{1}\Sigma \rightarrow {}^{1}\Sigma$ -Überganges gültig seien. Herr Prof. G. Placzek war so freundlich, mich auf dieses Missverständnis brieflich aufmerksam zu machen und mich zu veranlassen, die Polarisationsverhältnisse noch einmal genauer zu berechnen. Es hat sich ergeben. dass die Nichtübereinstimmung nur von der Ungenauigkeit der Zeichnungen Fig. 1 stammt, und desweger musste der Inhalt der beiden folgenden Seiten des vorliegenden Vortrags in der Korrektur schon nach dem Photolumineszenzkongress einigen Änderungen unterworfen werden.

grade der *R*-Linien und *P*-Linien konvergieren 14,3% betragen. Die Polarisationverhältnisse sind also von der Wellenlänge des anregen den Lichtes stark abhängig. Es ist deshalb sehr zu bedauern, dassdie Untersuchungen über die Polarisation der Bandenfluoreszenz der



Alkalimetalldämpfe (die gerade  ${}^{1}\text{H} \rightarrow {}^{1}\Sigma$  Bandensysteme darstellen) bei Anregung mit linienreichen Bögen durchgeführt wurden (W o o d und D u n o y e r), weil dadurch die starke Differenz zwischen den einfachen und Dublettresonanzserien nicht entdeckt werden konnte. Jedenfalls kann man behaupten, dass der gefundene Polarisationsgrad dem theoretischen Mittelwert recht nahe kommt, wenn man berücksichtigt, dass die Q-Zweige eine angenähert zweimal grössere Intensität als die P- und R-Zweige haben  $\left(P_{mit} = \frac{2 \times 50 + 2 \times 14}{4} = 324\right)$ .

Wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist, nehmen die Zeemanaufspaltungen mit der Liniennummer sehr schnell ab, so dass eine Beeinflussung des Polarisationsgrades durch schwache magnetische Felder nur in den ersten Linien jedes Zweiges zu erwarten ist. Die Erforschung der Polarisation der ersten Linien wäre auch deshalb sehr interessant, weil durch die Anwesenheit der Kernmomente wahrscheinlich Abweichungen von den berechneten Polarisationsgraden hervortreten würden. Bei höheren Linien werden die Kernspins keinen Einfluss haben, weil die Kernmomente von der Molekülachse wegen der Trägheitskräfte entkoppelt werden. Es sind aber von Placzek, der auf den Einfluss des Kernspins auf den Polarisationsgrad der ersten Linien der Bandenzweige hingewiesen hat (2), bisher keine genaueren Angaben veröffentlicht worden.

Ganz änlich wie den Fall der  ${}^{1}\Pi \rightarrow {}^{1}\Sigma$  Banden kann man alle Fälle behandeln, mit einer einzigen Ausnahme der  ${}^{1}\Sigma \rightarrow {}^{1}\Sigma$  Bandensysteme, die auf diese elementare Weise nicht erfasst werden können, weil die Niveaus magnetisch unbeeinflussbar sind. Aber auch im Fall magnetisch beein flussbarer Niveaus sind die Zeemaneffekte so weitgehend kompliziert, dass die Berechnung der Polarisationsgrade in vielen Fällen ganz unnöglich ist Placzek (2) hat aber gezeigt, dass auf Grund der allgemeinen Theorie der Streustrahlung die Polarisationsgrade für verschiedene Bandenlinien mittels einfacher Formeln berechnet werden können, indem der Polarisztionsgrad nur von den J-Quantenzahlen des Ausgangsniveaus (von welchem durch Absorption die Fluoreszenz erregt wird), des erregten und des Endniveaus abhängig ist. Die in Fig. 2 dargestellten Ergebnisse der Rech nungen sind mit den Placze k schen Formeln in bester Übereinstimmung. Sie sind also nicht nur für die  ${}^{1}\Pi \cdots {}^{1}\Sigma$ -Banden, sondern ganz allgemein für jeden Bandentypus gültig.

Im Fall der  ${}^{1}\Sigma$   ${}^{1}\Sigma$  Banden gibt es nur die *P*- und *R*-Zweige, die sich durch die Polarisationsverhältnisse wenig unterscheiden, und deshalb ist es auch nicht verwunderlich, dass in der Fluoreszenz des Joddampfes keine Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der erregenden Wellenlänge beobachtet wurde (die Fluoreszenz wurde immer mit Linien von recht hohen Nummern erregt). Was den Polarisationsgrad betrifft, so ist er nach Berücksichtigung verschiedener Korrekturen in bester Ubereinstimmung mit der Theorie, z. B. beträgt für die Anregung mit der grünen *Hg*-Linie der theoretische Wert 14,9%, vom Verfasser dagegen wurde durch sorgfältige Messungen 14,6% gefunden (die Abweichung kann durch die Einwirkung der Stösse erklärt werden (3).

Wie wir gesehen haben, weisen die Q-Zweige einen relativ hohen Polarisationsgrad auf, der nicht viel kleiner als der Polarisationsgrad des von einem isotropen Oszillator emittierten Fluoreszenzlichtes ist; die P- und R-Zweige weisen eine Ähnlichkeit mit der Strahlung eines vollständig an isotropen Oszillators auf. Der Polarisationsgrad der mit kontinuierlichem Licht angeregten Fluoreszenz wird also in Bandensystemen, für welche die Quantenzahl  $\Lambda$  sich um  $\pm 1$  verändert, relativ hoch (starke Q-Zweige), für  $\Delta \Lambda = 0$  dagegen relativ klein sein (eventuelle sehr schwache Q-Zweige).

Die Polarisationsverhältnisse im Fall der Anregung mit zirkular polarisiertem Lichte können nach dem oben besprochenen Verfahren auch berechnet werden, indem ein magnetisches Hilfsfeld eingeführt wird, das der Bestrahlungsrichtung parallel ist. Dies ist aber ein sehr kompliziertes Verfahren, und es ist viel vorteilhafter, nach dem Verfahren von Placzek (2) die Umkehrkoeffizienten direkt zu berechnen. Im Fall der Resonanzseriendubletts R(R), P(R) und R(P), P(P) wurde gezeigt (2), dass bei einer der Bestrahlung entgegengerichteten Beobachtung die beiden Komponenten der Resonanzseriendubletts hauptsächlich entgegengesetzte Zirkularschwingungen ausführen (der Umkehrkoeffizient soll für die Linien  $\Delta J = 0$  und für grosse J zu 1/6 konvergieren, dagegen für  $\Delta J = +2$ 6 betragen, d. h. dass letztere Linien fast ausschliesslich der erregenden Strahlung entgegengesetzt zirkular polarisiert sein sollen). Diese Voraussage der Theorie, was den Richtungssinn der zirkularen Polarisation betrifft, wurde von Daure und Kastler (4) im Fall der sichtbaren Fluoreszenz des Joddampfes experimentell bestätigt, genaue Messungen des Umkehrkoeffizienten wurden aber von den genannten Verfassern nicht angestellt.

Wir wollen zum Fall der Anregung mit linear polarisiertem Licht zurückkehren. Es werden Moleküle mit gewissen Richtungseinstellungen der Rotationsachsen bevorzugt angeregt. Diese Richtungsanisotropie der angeregten Moleküle ist leicht aus den Besetzungszahlen verschiedener magnetischer Niveaus zu entnehmen; sie äussert sich in der teilweisen Polarisation des emittierten Fluoreszenzlichtes. Diese Richtungsanisotropie der angeregten Moleküle kann durch Stösse mit anderen Molekülen desselben Gases oder mit Molekülen eines Fremdgases zerstört werden. Die Stösse können in zwei Haupttypen eingeteilt werden, in s. g. auslöschende Stösse und in überführende Stösse. Diese Einteilung besitzt keine allge meine Gültigkeit, weil die Auffassung eines Stosses als zum einen der Ty pen gehörig davon abhängig ist, was im Experiment beobachtet wird. Wenn man z. B. die Polarisation einer einfachen Bandenlinie beobachtet. dann werden alle Stösse, die die Rotations-, Schwingungs- und Elektronenenergie verändern, als auslöschende Stösse aufgefasst werden (bei der theoretischen Behandlung des Problems muss die Einwirkung der Rückbildung des anfänglichen Zustandes durch weitere Stösse immer berücksichtigt werden). Als überführende Stösse werden in diesem Fall nur die richtungsstörenden, d. h. die die magnetische Quantenzahl verändernden Stösse aufgefasst. Wenn aber die Polarisation eines ganzen Bandensystems beobachtet wird, dann müssen die die Rotations- und Schwingungsenergie verändernden Stösse auch als überführende Stösse betrachtet werden. Da meistens die Beobachtungen, der experimentellen Schwierigkeiten wegen, nicht an einzelnen Linien, sondern an ganzen Bandensystemen durchgeführt werden, so werden wir uns mit diesem Fall näher befassen, wobei es sich zeigen wird, dass gleichzeitig auch gewisse Aussagen über das Verhalten einzelner Bandenlinien möglich werden. Wir werden stets weiter annehmen, dass die die Elektronenenergie verändernden Stösse wahre auslöschende Stösse sind, d. h. dass es keine Rückbildung gibt.

Man kann sich sehr leicht überzeugen, dass Stösse, die nur die Schwingungsenergie verändern, keine Depolarisation des Fluoreszenzlichtes herbeiführen können, da die Richtungseinstellung der Rotationsachsen nicht gestört wird. Die Besetzungszahlen verschiedener magnetischer Niveaus bleiben unverändert und da der Zeemaneffekt in verschiedenen Teilbanden desselben Systems der gleiche ist, so bleibt der Polarisationsgrad derselbe, obwohl die emittierten Spektrallinien von den ursprünglichen verschieden sind. Was die Einwirkung der die Richtungseinstellung der Rotationsach sen störenden und der die Rotationsenergie verändernden Stösse betrifft. so sind es Stösse, die mit Veränderung des als Vektor aufgefassten Drehimpulses des Moleküls verbunden sind. Wir können somit den Mecha nismus der Störung folgenderweise beschreiben (5): es besitze die mittlere Drehimpulsveränderung, die nach allen Richtungen gleichwahrscheinlich

# stattfinden kann, bei jedem Stoss den Absolutwert l (in $\frac{h}{2}$ Einheiten). Die

Betrachtung des Drehimpulsvektorraumes als kontinuierlichen Raumes und nicht als einer Gesamtheit von Kreisen, die verschiedenen Rotationsund magnetischen Quantenzahlen entsprechen, wird nicht zu Ungenauigkeiten führen, weil es hier auf Mittelwerte ankommt. Dann werden die Endspitzen der Drehimpulsvektoren der Moleküle, die anfänglich z. B alle den Wert J besassen (Fig. 3), unter dem Einfluss der Stösse eine A.t von Brownscher Bewegung im Vektorraume ausführen, indem sie nach N Stössen im Mittel gleichmässig auf der Oberfläche einer Kugel vom Radius  $r = l \cdot N$  zerstreut sein werden. Für die Änderung der Anisotropie der Richtungseinstellung der Rotationsachsen ist der Winkel massgebend. um welchen die Richtung der Rotationsachse im Mittel gestört wird. Aus der Figur 3 ist ersichtlich, dass anfänglich die grösste Störung, also die grösste Depolarisation für die ursprünglich angeregte Linie stattfindet; je grösser die Rotationsenergieveränderung, desto kleiner wird die mittlere Richtungsstörung, desto grösser also der Polarisationsgrad. Bei wachsender Stosszahl aber verschiebt sich das Maximum der Depolarisation immer mehr nach niedrigeren Bandenlinien. Diese Voraussage der Theorie wurde bisher noch nicht geprüft, weil man ausschliesslich die Polarisation der Banden mittels schwachauflösender Spektralapparate beobachtet hat.

Wenn man die Polarisation der ganzen Bande (oder des ganzen Bandensystems, was gleichbedeutend ist) beobachtet, dann kann man den



Fig. 3.

Winkel  $\alpha$  als Mass für die mittlere Depolarisation der ganzen Bande annehmen. Dann wird der Polarisationsgrad der durch Stösse gestörten Fluoreszenz  $P == P_0 \cdot f(\frac{l^2}{J^2} \cdot N)$  sein, wo  $P_0$  den Polarisationsgrad der Resonanzserie ohne Störungen und f eine von 1 anfangend abfallende zur Abszissenachse asymptotisch verlaufende Funktion des Arguments (die für unsere Zwecke nicht näher präzisiert zu werden braucht<sup>1</sup>) bedeutet. N stellt die mittlere Zahl der überführenden Stösse während der Lebensdauer des angeregten Moleküls dar; sie ist der Lebensdauer  $\tau$  und dem Druck p des störenden Gases proportional.

Wenn das Störgas keine auslöschende Wirkung ausübt, so wird die Lebensdauer  $\tau$  eine Konstante sein (weil die überführenden Stösse keines wegs die Lebensdauer beeinflussen können, wenn nur alle magnetischen Niveaus des betrachteten Eiektronenzustandes des Moleküls dieselbe Lebensdauer besitzen, was sicher stattfindet<sup>2)</sup>) und mit wachsendem Druck des Störgases fällt dann die Polarisation asymptotisch nach Null ab. Wenn es aber ausser den überführenden auch auslöschende Stösse gibt. so wird bei Erhöhung des Druckes gleichzeitig die Lebensdauer der ange-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Eine angenäherte Lösung für die Funktion *f* befindet sich in (5).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Es wurde von einigen Verfassern die Idee ausgesprochen, dass die überführenden und die zwischen artgleichen Systemen energieaustauschenden Stösse eine Verlängerung der Lebensdauer ergeben können. Es sei hier ausdrücklich betont. dass dies unmöglich ist.

regten Molekülen  $\tau$  verkürzt, und es muss dieser Faktor berücksichtigt werden. Wenn die auslöschende Wirkung des Störgases im ganzen Bandensystem gleichmässig ist (was z. B. für die Auslöschung der sichtbaren Jodfluoreszenz durch die Fremdgase von R am s a u er und Eliasche witsch festgestellt wurde<sup>1</sup>), und gemäss der Stern-Volmerschen Formel erfolgt, dann wird  $\tau = \frac{\tau_0}{1 + \alpha p}$  sein, wo $\tau_0$  die Lebensdauer des angeregten Moleküls in ungestörtem Zustand und  $\alpha$  eine der Wahrscheinlichkeit des auslöschenden Stosses proportionale Konstante darstellt, und man erhält  $P = P_0 \cdot f\left(\frac{l^2}{l^2} - \frac{\beta p}{1 + \alpha p}\right)$ , woßeine der Wahrscheinlichkeit des überführenden Stosses proportionale Konstante ist $\left(N = \tau, \frac{\beta p}{\tau_0}\right)$ . Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass der Polarisationsgrad bei wachsendem Druck des Störgases nicht bis Null, sondern asymptotisch bis zum Zahlenwert  $P_0 \cdot f\left(\frac{l^2}{J^2}, \frac{\beta}{\alpha}\right)$ abfällt. Einen extremen Fall dieses Typus stellen die Stösse zwischen den Jodmolekülen dar, die fast ausschliesslich eine auslöschende Wirkung haben, es ist  $\beta$  annähernd Null und  $P \cong P_0$  eine Konstante. Der asymptotische Zahlenwert ist bereits bei niedrigsten Drucken erreicht.

Was den Einfluss der Stösse auf die Polarisation der Fluoreszenz von Alkalimetalldämpfen betrifft, wurden keine genaueren Untersuchungen durchgeführt, so dass nichts bestimmtes darüber ausgesagt werden kann. Die Einwirkung verschiedener Zusatzgase auf die mittels der grünen Quecksilberlinie erregten Fluoreszenz des Joddampfes wurde vor kurzem vom Verfasser näher untersucht (3). In Fig. 4 sind die Ergebnisse dargestellt, wobei auf der Ordinate  $P/P_0$ , auf der Abszisse die Drucke des Zusatzgases eingetragen sind. Da die untersuchten Zusatzgase ein verschiedenes Auslöschungsvermögen haben, so muss die Korrektur für die Veränderung der Lebensdauern berücksichtigt werden, um aus diesen Kurven Schlüsse über die Verhältnisse der Koeffizienten  $l^2$ .  $\beta$  ziehen zu können. Was den Koeffizient  $\beta$  betrifft, so wurde früher im Fall des Heliums gezeigt, dass wenn man für l einen vernünftigen Wert annimmt,  $\beta$  grösser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) G. Ramsauer, ZS. f. Phys. 40, 675, 1927; M. Eliaschewitsch, Phys. ZS. der Sowjet. 1, 510, 1932. Da die Auslöschung gleichmässig und die magnetische Prädissoziation ein Maximum bei gewisser Wellenlänge hat, schliesst Eliaschewitsch, dass der Auslöschungsprozess einen von der magnetischen Prädissoziation verschiedenen Mechanismus darstellt. Eliaschewitsch hat aber nicht berücksichtigt, dass beim Stoss die Potentialkurven deformiert werden und der Schnittpunkt in unregelmässiger Weise verschoben wird, so dass es durchaus verständlich zu sein scheint. dass die Stossprädissoziation kein genügend ausgeprägtes Maximum haben kann.

als der gaskinetische Wert ausfällt, was auf einen vergrösserten Wirkungsquerschnitt der angeregten Jodmoleküle hinweist (5). Die neuen Resultate zeigen, dass die depolarisierende Wirkung der Stösse mit Heliumatomen etwas grösser ist, als früher erhalten wurde, woraus man einen noch grösseren Wirkungsquerschnitt erhält (Stosszahl 35 Mal grösser als



die gaskinetische). Für die anderen Zusatzgase findet man für  $l^2$ .  $\beta$  im Vergleich zum Fall des Heliums folgende relative Zahlenwerte:  $H_2$ —0,96, Ne— 1,9,  $N_2$ —2,2, A—3,1. Da wahrscheinlich die Koeffizienten  $\beta$  sich wenig voneinander unterscheiden können, ist hier die Verschiedenheit der *l*-Werte entscheidend. Es wäre deshalb zu erwarten, dass sich die Zahlenwerte in
der Reihenfolge der Massen der störenden Moleküle einordnen, weil l mit der Masse schnell wachsen muss. Dies ist für die ganze Reihe tatsächlich der Fall; was die zweiatomigen  $H_2$ -Moleküle betrifft, so ergeben sie vielleicht deshalb einen relativ zu grossen l-Wert, als nach ihrer Masse zu erwarten wäre, weil diese Moleküle im Mittel relativ mehr Energie abgeben können, da nicht nur die Translationsenergie, sondern auch ihre Rotationsenergie beim Stoss den Jodmolekülen übermittelt werden kann.

Für die Depolarisationsstärke ist der J-Wert des ursprünglich angeregten Niveaus entscheidend; deshalb ist zu erwarten, dass bei Anregung in der Nähe der Bandkante (kleine J-Werte) bei denselben Drucken der Zusatzgase viel stärkere Depolarisationen beobachtet werden. Doch sind diesbezügliche Beobachtungen noch nicht durchgeführt worden. Es ist nicht schwer, den Einfluss der Verkärzung der Lebensdauer der angeregten Moleküle auf den Polarisationsgrad der Fluoreszenz zu beobachten, indem man die Fluoreszenz des Joddampfes in einem kräftigen Magnetfeld erregt. Ohne Zusatzgas übt das Magnetfeld auf den Polarisationsgrad keinen Einfluss aus; wenn aber einige mm Helium eingefährt werden, wächst der Polarisationsgrad beim Einschalten des Magnetfeldes (15-20 kG), recht bedeutend (3). Diese Erscheinung ist mit der Verkürzung der Lebensdauer der angeregten Jodmoleküle durch die in starken Magnetfelder eintretende Prädissoziation hervorgerufen. Wie bekannt, überschneidet sich die Potentialkurve des angeregten Zustands des Jodmoleküls 311 (der den Charakter eines 1 Zustandes besitzt) mit einer abstossenden Potentialkurve 311 - und da im Magnetfeld das Übergangsverbot durchbrochen wird, tritt spontane Prädissoziation ein (s. Fig. 5). Ausser dieser spontanen tritt auch, wie es Berg1) gezeigt hat, eine Vergrösserung des Wirkungsquerschnitts für die bei Stössen induzierte Prädissoziation hervor. die einen weiteren die Lebensdauer verkürzenden Faktor darstellt.

Ausser der sichtbaren Fluoreszenz des Joddampfes wurde auch seine ultraviolette Fluoreszenz auf Polarisation geprüft (6). Diese Fluoreszenz entsteht durch Absorption kurzwelfiger Linien (unterhalb 2000 Å), indem das Molekül nach der C or des schen Deutung<sup>2</sup>) in hohe Schwingungsniveaus des  ${}^{1}\Sigma_{u}^{+}$  Zustandes gehoben wird. (s. Fig. 5, die der Arbeit von C or d e s entnommen wurde). Von da wird bei Rückkehr zum Grundzustand  ${}^{1}\Sigma_{u}^{+}$  eine Resonanzserie emittiert, die wegen der Absorption in der Polarisationsapparatur nicht untersucht werden konnte; das Molekül kann aber durch Ausstrahlung von ultraroten Licht in  ${}^{3}Il_{og}$ .  $Il_{12g}$ 

<sup>1)</sup> W. Berg, ZS. f. Phys., 79, 89, 1932.

H. Cordes. ZS. f. Phys., 97, 603, 1935.





teren abstossenden Potentialkurven diffuse s. g. Mc. Lennan-Banden emittieren. Diese Banden weisen einen relativ hohen Polarisationsgrad auf; dies stammt davon, dass die bei der Absorption entstandene Anisotropie der Richtungseinstellung der Rotationsachsen der angeregten Moleküle durch die Ausstrahlung des ultraroten Lichtes nur unwesentlich modifiziert wird (weil die Rotations- und magnetische Quantenzahlen bei der spontanen Emission sich nur um 0 oder  $\pm$  1 verändern können). Wenn dem Joddampf ein Zusatzgas zugesetzt wird, erscheinen neue Banden (u. a. die bekannte Oldenbergsche Bande bei 3460Å) die der Emission aus den niedrigsten Schwingungsniveaus der <sup>3</sup> $\Pi_{og}$ ,  $\Pi_{12g,1}$  <sup>3</sup> $\Pi_{1g}$ -Zustände nach den Abstossungs-Potentialkurven entsprechen. Diese Banden treten auch polarisiert hervor, doch ist der Polarisationsgrad kleiner, weil Ausgangszustände der Banden durch Stösse aus den höheren Schwingungsniveaus derselben Elektronenzustände entstehen.

Ausser der Mc. Lennan-Banden sind auch andere Beispiele von polarisierten Fluktuationsbanden bekannt. Dies sind die Steubingsche Bande im  $Hg_2$ -, die Van der Lingensche Bande im  $Cd_1$  und die K a p u ś c i ń s k i s sche Bande im  $Zn_2$ -Fluoreszenzspektrum. Die Polarisation wurde zuerst von einigen Jahren von Sosnowski in der  $Cd_2$ -Bande festgestellt (7), dann wurde die Steubingsche Bande vom Verfasser untersucht (8)<sup>1</sup>), endlich vor kurzem wurde auch die Polarisation der entsprechenden  $Zn_{2}$ -Bande beobachtet (9). Wie bekannt, sind die Bandenspektren dieser Moleküle vollständig analog, so dass es gänzlich ausreichend ist, die Ergebnisse der Untersuchungen und ihre Deutung an Hand des Potentialkurvenschemas des Quecksilbermoleküls (Fig. 6)<sup>2</sup>) zu besprechen. Die Absorption erfolgt aus dem Grundzustand vom Typus  ${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$ , der einen sehr locker gebundenen Zustand darstellt (hauptsächlich auf dem linken Abstossungsast desselben). Durch Absorption des Lichtes von entsprechender Wellenlänge wird das Molekül zum 0\* - Zustand von starker Bindung gehoben; da die Absorption nur dann hinreichend sein kann, wenn es genügend viele Stosspaare der Atome im Dampfe gibt, so wird die Fluoreszenz bei entsprechenden relativ hohen Drucken beobachtet. Dann werden aber die angeregten Moleküle durch Stösse mit Atomen in verschiedene niedriger gelegene Schwingungs- und Rotationsniveaus übergeführt und es

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Der Inhalt der Arbeit (8) wurde vom Verfasser auf der Sitzung der Warschauer Abteilung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft am 21.X.1933 vorgetragen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Dieses Potentialkurvenschema ist massstabsgetreu aufgezeichnet. Ein ähnliches Schema wurde von Finkelnburg in seinem Vortrag angegeben, da aber in den letzten Monaton zwei wichtige Abhandlungen, nämlich von Kremenewsky und von Pringsheim und Saltmarsh, erschienen sind, die viel Licht auf das  $Hg_2$ -Problem werfen, so wird es nicht ohne Nutzen sein, das neue Schema anzugeben. Über die genaue Begründung des Verlaufs der verschiedenen Kurven und über einige Neuigkeiten betreffs der Bandenzuordnungen hofft der Verfasser bei anderer Gelegenheit berichten zu können (ZS. f. Phys. im Erscheinen).

wird ausser der in eine Bande verbreiterten (wegen des Charakters der Fluktuationsbanden) Resonanzlinie eine ganze Bandenfolge in Fluoreszenz beobachtet. Die monochromatische Anregung im Fall der Fluktuationsbanden entspricht angenähert dem Fall der Anregung der Fluoreszenz eines diskreten Bandenspektrums mit kontinuierlichem Licht, und da der Elektronenübergang vom Typus 2-12 ist (ein 0 - Zustand im Fall c der Kopplung besitzt den Charakter eines 12-Zustandes), so ist ein Polarisationsgrad zu erwarten, der wegen der Störung durch Stösse kleiner als 14% sein soll. Da die die Schwingungsenergie verändernden Stösse keine Depolarisation herbeiführen, so ist ein konstanter Polarisationsgrad längs der ganzen Bandenfolge zu erwarten; ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet man in der sichtbaren Fluoreszenz des Joddampfes beim Zusatz von Helium und bei Untersuchung des Spektrums mittels eines Spektrographen von relativ kleiner Dispersion: alle Banden weisen angenähert denselben mittleren Polarisationsgrad auf. Was die Beobachtungen in den entsprechenden Banden in  $Hg_2$  und  $Cd_2$  betrifft, so werden diese Erwar. tungen voll bestätigt: die ganzen Bandenfolgen, samt der Resonanzbanden (in  $Cd_2$ ), weisen denselben konstanten Polarisationsgrad von ca. 11% auf. Was aber auf den ersten Blick merkwürdig erscheinen kann. das ist die in sehr weiten Grenzen festgestellte Unabhängigkeit des Polarisationsgrades von der Dampfdichte. Die Betrachtung der Fig. 6 zeigt aber, dass die Potentialkurve des angeregten 0\*-Zustandes durch die abstossende Kurve des 1"-Zustandes geschnitten wird (es gibt noch eine zweite schneidende Potentialkurve 2", diese aber spielt wahrscheinlich wegen des Verbots für die Anderung der Quantenzahl 2 um zwei Einheiten eine unbedeutende Rolle). Es ist also die Möglichkeit für eine spontane Prädissoziation vorhanden, die aber die Lebensdauer des angeregten 0\*-Zustandes praktisch nicht verkürzt, da die Wahrscheinlichkeit des strahlunglosen Zerfalls in einen normalen und einen metastabilen  $6^{3}P_{2}$  - Atom von derselben Grössenordnung wie für die Interkombinationsübergänge ist. Das Interkombinationsverbot kann aber beim Stoss des Moleküls mit einem Atom durchbrochen werden, es kann induzierte Prädissoziation eintreten, und es gibt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Stoss auslöschend wirkt. Die sehr starke Zunahme der Intensität der langwelligen Fluoreszenzbanden bei Vergrösserung der Dampfdichte ist mit diesem Pro zess der induzierten Prädissoziation direkt verbunden. Wenn man den Einfluss der auslöschenden Stösse berücksichtigt, so wird nach den oben durchgeführten Betrachtungen die Unabhängigkeit des Polarisationsgrades von der Dampfdichte leicht verständlich. Wenn 11% den asymptotischen Wert darstellt, so kann man auf Grund der angenäherten Formel für die Funktion  $f\left(\frac{2}{\sqrt{2}}N\right)$ , das Verhältniss der Wahrscheinlichkeiten der



Fig. 6.

101

überführenden und auslöschenden Stösse berechnen, indem eine vernünftige Annahme über das Verhältnis  $\frac{l}{J}$  gemacht wird (8). Es ergibt sich  $\frac{\beta}{\alpha} = 1,5$ , was auf die sehr hohe Wahrscheinlichkeit des Auslöschungsprozesses hinweist.

Eine gewisse Schwierigkeit für die oben angegebenen Betrachtungen bereitet der Fall der entsprechenden  $Zn_2$ -Bande, die einen Polarisationsgrad von ca. 14,5% aufweisen soll (9). Es gibt wohl zwei Erklärungsmöglichkeiten dafür: entweder ist das Ergebnis der Polarisationsmessungen falsch, was wegen der bekannten Schwierigkeiten der experimentellen Arbeit mit der Zinkfluoreszenz ganz plausibel scheint, oder ist die theoretische Zuordnung eines  ${}^{1}\Sigma \rightarrow {}^{1}\Sigma$  Überganges nicht richtig. Dass den stark gebun denen Zuständen die Quantenzahl  $\Omega = 0$ , den schwach gebundenen  $\Omega$  1 zugeschrieben werden muss, zeigen die Versuche von Pringheim und Saltmarsh (s. u.). Man könnte vermuten, dass wegen des relativ grossen Abstands der Atome im Molekül noch kein wahrer Kopplungsfall c. sondern ein Übergangsfall realisiert ist, dies scheint aber wenig plausibel, so dass wahrscheinlich die Zuordnung korrekt ist.

Pringsheim und Saltmarsh (10) haben die Fluoreszenz in der Umgebung der Hg-Resonanzlinie 2537 Å bei Anregung mit zu demselben Spektralgebiet gehörendem Lichte untersucht und gefunden, dass bei relativ kleinen Dampfdrucken, bei welchen die Beobachtungen durchgeführt wurden, der Polarisationsgrad 22% beträgt. Die untersuchte Fluoreszenz entspricht dem Übergang von einem schwach gebundenen 1"-Zustand zum Normalzustand  $\Sigma_g^+$ ; die starke Polarisation der Fluoreszenz zeigt, dass dem oberen Zustand nicht die Quantenzahl  $\Omega = 0$  zugeschrieben werden kann. Für die einzig übrigbleibende Möglichkeit  $\Omega = 1$ ist leicht zu ersehen, dass der mittlere Polarisationsgrad ohne Störungen  $P_0 = 32\%$  betragen muss (weil die Struktur der 1  $\rightarrow$  <sup>1</sup> $\Sigma$  Bande derjenigen der 'II  $\rightarrow$  ' $\Sigma$  Bande analog ist). Die recht beträchtliche Depolarisation wird durch Stösse hervorgerufen, die wegen einer viel längeren Lebensdauer des Moleküls im Triplettzustand recht zahlreich sein können. Es müsste aber auch in diesem Fall bei genauerer Diskussion der Verhältnisse der Einfluss der die 2540 Å-Bande auslöschenden Stösse und der ev. sehr schwachen depolarisierten Emission der niedriger gelegenen Hq2-Niveaus (die Beobachtungen des Polarisationsgrades wurden ohne spektrale Zerlegung durchgeführt) berücksichtigt werden.

Ein ähnlicher Fall von Polarisation einer Fluoreszenzbande, die dem Übergang zwischen zwei schwach gebundenen (Van der Waals-) Molekülzuständen angehört, wurde früher von Jabłoński und Pringsh e i m (11) im Fall des Natriumdampfes beobachtet, da aber in diesem Fall mehrere verschiedene abstossende Potentialkurven zu erwarten sind  $(3\sum_{g}^{+}, 1\sum_{s}^{+}, 1\Pi_{g}, \Pi_{g}^{-}, 3\sum_{a}^{+})$ , und der Einfluss der Stösse nich näher bekannt ist, so kann nicht näher ausgesagt werden, ob der gefundene Polarisationsgrad von 30% mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Der hohe Polarisationsgrad scheint aber darauf hinzuweisen, dass der obere Zustand ein II und nicht ein  $\Sigma$ -Zustand ist.

Sehr interessant ist die Beobachtung von Zieliński (12), die vom Verfasser nachgeprüft wurde, dass die 2540 Å Hg2-Fluoreszenzbande bei Anregung im kurzwelligen Gebiet (2200-1900 Å) polarisiert erscheint. Dies zeigt, dass während der induzierten Prädissoziation (auf Umweg über den 1"'-Zustand oder direkt nach dem 1"-Zustand) der Teil der Energie, der in kinetische Energie umgewandelt würde, vom störenden Atom gänzlich übernommen wird, dagegen bleibt die Einstellrichtung der Rotationsachsen teilweise erhalten (was vielleicht mit der Auswahlregel  $\Delta J = 0$  für die spontane Prädissoziation zusammenhängt). Natürlich ist dem Zielinskischen Messergebniss, dass der Polarisationsgrad demjenigen der Steubing schen Bande gleich ist, kein tieferer Sinn zuzuschreiben, weil es ersichtlich ist, dass diese Gleichheit als reiner Zufall betrachtet werden muss (weil der Polarisationsgrad der 2540 Å-Bande von den Zahlenwerten 3, «, den Typen der prädissozierten und prädissoziierenden Elektronenzuständen, dem Mechanismus der induzierten Prädissoziation u. v. a. Faktoren abhängt). Was die Zielinskische Angabe über die Polarisation der 2650 Å -Bande betrifft, so beruht sie offensichtlich auf einer Verwechslung dieser Bande mit den langwelligen Ausläufern der 2540Å-Bande, weil es bekannt ist, dass bei der von ihm benutzten Zn-Funkenanregung die 2650 Å-Bande nicht auftritt 1). Die Bemerkung von Zielinski, dass die Bande 2650 Å in Absorption auftritt (was nicht richtig ist), weist auch auf diesen Irrtum hin. Es ist im Fall der 2650 Å-Bande aus theoretischen Gründen wegen der Langlebigkeit des Anfangszustandes keine Polarisation zu erwarten.

Der Verfasser hofft, dass es ihm gelungen ist, in dem vorliegenden Vortrag zu zeigen, dass obwohl schon recht viel über die Polarisation der Bandenfluoreszenz der zweiatomigen Moleküle bekannt ist and obwohl die Erscheinungen in groben Zügen verständlich sind, jedoch weitere Untersuchungen vielversprechend sind und es noch sehr viele Fragen gibt. die einer Lösung" erwarten.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. z. B. S. Mrozowski, C. R. Soc. Pol. de Phys., IV, 221, 1929.

#### LITERATURVERZEICHNIS

der die Polarisation der Bandenfluoreszenz von zweiatomigen Dämpfen betreffenden Arbeiten:

- P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, J. Springer. Berlin, 1928.
  S. 106-109 und S. 136.
- (2) G. Placzek, Rayleighstreuung und Ramaneffekt. Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Teil II, 1934, S. 371-372.
- (3) Über diesbezügliche Versuche hofft der Verfasser in nächster Zeit in Bull. Acad. Pol. zu berichten.
- (4) P. Daure und A. Kastler, C. R. 198, 557, 1934.
- (5) S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. S. 346, 1933.
- (6) S. Mrozowski, Acta Phys. Pol. 2, 229, 1933.
- (7) L. Sosnowski. Acta Phys. Pol. 1, 327, 1932.
- (8) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. 87, 340, 1934.
- (9) M. Okóń, Acta Phys. Pol. 4, 215, 1935.
- (10) P. Pringsheim und O. D. Saltmarsh, Proc. Roy. Soc. 154, 90, 1936.
- (11) A. Jabłoński und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 70, 593. 1931.
- (12) J. Zieliński, Acta Phys. Pol. 4, 139, 1935.

### DISCUSSION.

### M. W. Hanle:

Ausser der von Ihnen gefundenen magnetischen Beeinflussung, die auf einer Verkürzung der Lebensdauer infolge Prädissoziation und Vergrösserung des Wirkungsquerschnittes beruht, gibt es doch wohl eine direkte Einwirkung, die jedoch nur bei kleinen Rotationsquantenzahlen bemerkbar sein wird. Falls es Schwierigkeit macht, die Molekülspektren bei Lichtanregung aufzulösen, könnte man durch Elektronenstossanregung genügende Intensität erhalten. Die Überlegungen von Herrn M r o z o w s k i gelten qualitativ auch für Elektronenstossanregung.

Ich möchte die Behauptung von Herrn Mrozowski, dass sich Atome und Moleküle gegenüber Stössen ganz verschiedener verhalten. noch durch folgende Bemerkung betonen. Es wurde versucht, die Richtungseinstellung von Atomen gegenüber Stössen durch grosse magnetische Felder zu stabilisieren; dies geht nicht, jeder Stoss bringt das Atom aus seiner Richtung. Dem gegenüber steht der Versuch von Herrn Mrozowski, durch welchen er bewiesen hat, dass die Moleküle infolge ihrer grosser Kreiselstabilität auch bei Stössen ihre Richtung behalten.

### M. S. Mrozowski:

Im Fall der Atomfluoreszenz ist es gänzlich genügend, wenn das stossende Molekül einen Drehimpuls von der Grösse  $h/2\pi$  der Elektronenwolke des Atoms übermittelt, um die Verhültnisse in der Polarisation der Fluoreszenz völlig zu verändern. Wenn aber der Drehimpuls des Moleküls entsprechend verändert wird, werden die Verhältnisse in der Polarisation der Molekülfluoreszenz fast gar nicht verändert, wie dies leicht aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Um eine messbare Depolarisation der Molekülfluoreszenz herbeiführen, muss der Drehimpuls des Moleküls um mehrere Quanten verändert werden. Deshalb ist auch die Depolarisation der Molekülfluoreszenz von der Masse der störenden Atome oder Moleküle abhängig.

### M. W. Finkelnburg:

Ein Vergleich der von Mrozowski gezeigten  $Hg_2$ -Potentialkurven mit dem von mir in meinem Referat gebrachten zeigt erfreulich, wie weitgehend schon die Ansichten über die Deutung der  $Hg_2$ -Spektren übereinstimmen. Ohne jetzt auf alle noch zu diskutierenden einzelnen Abweichungen einzugehen, möchte ich fragen, durch welche experimentellen Tat sachen die Überschneidung der Terme  $6^{1}S_{0} + 6^{1}P_{2}$  und  $6^{1}S_{0} + 6^{3}P_{2}$  (1<sup>'''</sup>) gesichert ist.

### M. S. Mrozowski:

Der Verlauf der Kurve 1<sup>""</sup> wurde auf Grund folgender Bemerkungen erhalten: das Minimum muss nach kleineren Kernabständen hin relativ zum Minimum des Grundzustandes liegen, weil die 2345 Å - Banden nach Violett abschattiert sind. Der weitere Verlauf nach kleineren Kernabständen wurde auf Grund der in Ihrem Vortrag klargelegten allgemeinen Prinzipien so eingezeichnet, dass die Kurve etwas steiler als die des Grundzustandes verläuft. Übrigens aber ist die Durchschneidung der Kurven für das Hervortreten der Stossprädissoziation nicht nötig, es wäre völlig ausreichend die 1<sup>""</sup>-Kurve etwas unterhalb der 0<sup>\*</sup>-Kurve, also mit einer kleineren Neigung eintragen.

M. S. Pienkowski:

Comment M. Mrozowski interprète le degré de polarisation des bandes de fluctuations et en particulier les valeurs si proches observées pour Zn, Cd, Hg et la noninfluence pratique de la pression?

### M. S. Mrozowski:

Wie ich in meinem Vortrag bemerkt habe, gibt es in diesem Fall ausser überführenden auch auslöschende Stösse. Bei gewissen nicht sehr hohen Dampfdichten wird praktisch der asymptotische Polarisationsgrad erreicht und wird bei einer weiteren Vergrösserung der Dampfdichte nicht verkleinert. Weil wenn z. B. das Verhältniss der Wahrscheinlichkeiten der Überführung und Auslöschung 5 beträgt, dann wird das Fluoreszenzlicht nur von solchen Molekülen emittiert, die im Mittel nicht mehr als vier Stösse überlebt haben, ganz unabhängig davon, wie hoch der Druck des Dampfes ist. Die Fluoreszenz der genannten Dämpfe wird aber erst bei genügend hohen Dampfdichten, wenn es viele Stosspaare gibt, beobachtet, so dass man von Anfang an mit Polarisationsgraden. die in der Nähe des asymptotischen Wertes liegen, zu tun hat.

M. P. Pringsheim:

Ich glaube nicht dass das Termschema von Cordes für die  $J_2$ -Niveaus mit den Beobachtungen von Evans sowie von Duschinsky und mir über die Mc. Lennan-Banden u. s. w. in Übereinstimmung zu bringen ist.

M. R. Rompe:

Die Abhängigkeit der elastisch übertragenen Energie vom Massenverhältnis sollte nach der Mechanik durch  $M_1/M_2$   $(M_2 > M_1)$  gegeben sein. d. h. am grössten für  $M_1 = M_2$ ; dieses Gesetz scheint nicht ganz bestätigt zu sein.

M. A. Jabłoński:

Die Gestalt der Kurve die die Polarisation der Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Druck des depolarisierenden Gases darstellen würde, ist wohl derjenigen durch die Perrinsche Formel für die Depolarisation der Fluoreszenz von Flüssigkeiten gegebenen ähnlich.

M. F. Perrin:

La loi de diminution en fonction de la pression de la polarisation d'une fluoreszence en milieu gazeux a été calculée par P. Soleillet (Ann. de Physique, 1929) en tenant compte des rotations et des désactivations par chocs. En milieu gazeux la rotation d'un atome ou d'une molécule lors d'un seul choc peut être grande, ce qui donne des lois de rotations aléatoires, essentiellement différentes des lois du mouvement brownien de rotation en milieu liquide.

### M. S. Mrozowski:

Es ist nicht von vornherein ersichtlich, ob eine diesbezügliche Formel mit den Erfahrungstatsachen in Übereinstimmung zu bringen wird. Ich habe versucht, die Betrachtungen so allgemein wie nur möglich durchzuführen und zu zeigen, dass schon durch einen Vergleich des Abszissenmassstabes verschiedener (auf konstante Lebensdauer korrigierter) Kurven weitgehende Schlüsse über den Mechanismus der Depolarisation durch Stösse-gefolgert werden können. Die spezialisierten Formeln sind erst dann nötig, wenn man die Wirkungsquerschnitte im abscluten Einheiten kennen will.

## ERGÄNZENDE BEMERKUNGEN ZU VORTRÄGEN FINKELNBURG UND MROZOWSKI.

Wegen der Länge der Diskussion über die Deutung des  $Hg_2$ -Spektrums haben sich die Beteiligten entschlossen, von einer Veröffentlichung der auf Einzelheiten sich beziehenden Diskussionsbemerkungen abzusehen und nur als Ergebnis ihre Ansicht über den gegenwärtigen Stand des  $Hg_2$ -Problems mitzuteilen. Dabei haben die Herren Cram und Kapuściński, die selbst über das  $Cd_2$  gearbeitet haben, speziell an der Klärung der Fragen mitgewirkt, die in beiden Spektren in analoger Weise auftreten. Im Folgenden werden die Molekülzustände des  $Hg_2$  in der Reihenfolge steigender Energie besprochen.

1. Über den Verlauf der Potentialkurve des Grundzustandes herrscht Übereinstimmung. Über die Steilheit des Anstiegs vom Minimum nach abnehmendem Kernabstand zu ist nichts Bestimmtes bekannt.

2. Die Kurve des  $6 {}^{s}P_{0}$ -Zustandes besitzt ein tiefes Minimum, von dessen untersten Schwingungszuständen aus das 4850-Kontinuum emittiert wird. Da der Atomübergang  ${}^{s}P_{0}$ — ${}^{1}S_{0}$  verboten ist, muss die Übergangswahrscheinlichkeit vom kernfernen Ast dieser Potentialkurve zum Grundzu stand sehr klein sein; die Zuordnung der core-Banden und des Bands 2650 A zu diesem Zustand erscheint deshalb unbefriedigend. Die Zuordnung des 2650-Kontinuums zum  ${}^{s}P_{0}$  war ursprünglich erfolgt, weil es nach Volkringer bei Temperaturerhöhung gleichzeitig mit dem Kontinuum 4850 verseffwinden soll. Nach den Erfahrungen von Mrozowski ist dieser Beobachtung von Volkringer keine grosse Genauigkeit beizumessen, sodass dieser Schluss nicht bindend ist. Gegen die Zuordnung der core-Banden zu diesem Zustand spricht ferner, dass sie nicht an das Kontinuum 4850 Å anschliessen.

3. Zum  ${}^{3}P_{1}$ -Zustand gehören zwei Molekülterme mit den Quantenzahlen  $\Omega = 0$  und 1, und zwar ist nach den Polarisationsuntersuchungen von Pringsheim und Saltmarsh dem stark gebundenen Zustand die Quantenzahl 0, dem van der Waals-Zustand  $\Omega = 1$  zuzuordnen. Über den Verlauf beider Kurven und die Zuordnung der Kontinua 3350 Å und 2540 Å besteht Übereinstimmung. Schwierigkeiten bestehen allerdings noch bezgl. der Deutung der langen Abklingzeit des Leuchtens des 3350-Kontinuums (vergl. den Vortrag von Kapuściński).

4. Zum 6  ${}^{3}P_{2}$ -Atomzustand gehören die Molekülterme mit den Quan tenzahlen  $\Omega = 0$ , 1 und 2, von denen die Terme mit 0 und 1 mit dem Grundzustand kombinieren. Aus Gründen der Analogie zu den anderen Triplettzuständen liegt es nach M r o z o w s k i nahe, dem 0-Zustand ein deutliches Minimum zuzuordnen, von dem aus bei Übergang zum Grundzustand das nur in Emission beobachtete Band bei 2650 Å emittiert werden soll. Für diese Zuordnung spricht der den anderen Kontinua 4850 und 3350 Å ähnliche Intensitätsverlauf und sein Verhalten bei Änderung der Anregungsbedingungen. Das Kontinuum ist ferner, da seine Zuordnung zum  ${}^{3}P_{0}$  unbefriedigend scheint, kaum anders im Termschema ein zuordnen. Seine geringe spektrale Ausdehnung und der auslöschend-Einfluss der Überhitzung sind nach M r o z o w s k i durch Prädissoziation zu erklären, da die 0-Kurve des  ${}^{3}P_{2}$  von der 1-Kurve des  ${}^{3}P_{1}$ -Zustands geschnitten wird.

Die  $\Omega = 1$  Kurve des 6  ${}^{s}P_{2}$  muss dann dem in Emission und Absorption beobachteten Band bei 2345 Å zugeordnet werden, wobei sich allerdings die geringe Ausdehnung des Spektrums aus dem bisher bekannten Potentialkurvenverlauf nicht völlig verstehen lässt.

5. Über die Zuordnung der wing-Banden zum  $\Omega = 0$  Zustand des  $P_1$ -Terms herrscht Übereinstimmung. Da die Zuordnung der core-Banden zum  ${}^{3}P_{0}$ -Zustand nach der spektralen Lage auf Schwierigkeiten stösst, eine Zuordnung zum  ${}^{3}P_{2}$  aber wegen der Konvergenzstelle schwer möglich ist, scheint auch die Zuordnung der core-Banden zum  ${}^{3}P_{1}$  am wahrscheinlichsten. Core- und wing-Banden müssten dann als Fluktuationsfolgen gleicher Elektronen- und Schwingungs-Quantenzahlen, aber mit verschiedenen Rotationsquantenzahlen aufgefasst werden. Das Verhalten gegen über Änderung der Anregungsbedingungen scheint mit dieser Auffassung vereinbar.

6. Zum 6  ${}^{1}P_{1}$ -Zustand gehören zwei Molekülterme mit  $\Omega = 0$  und 1. die beide mit dem Grundzustand kombinieren. Der 0-Zustand ist stark gebunden und stellt den oberen Zustand der Steubing-Banden dar. Dass sich an die Steubing-Banden kein langwelliges Kontinuum an schliesst, lässt sich nur durch die Annahme deuten, dass der kernnahe Ast der 0-Kurve steiler verläuft als der entsprechende Teil der Grundzustandskurve, sodass das diesen Übergängen entsprechende wenig intensive Kontinuum sich den Steubing-Banden überlagert, also kurzwelliger liegt als die langwelligste der Banden<sup>1</sup>).

7. Ein klares Verständnis des zur  $\Omega = 1$  Kurve des 6  ${}^{1}P_{1}$  Terms gehörenden Kontinuums bei 1807 Å scheint zur Zeit noch nicht möglich. Deutungsversuch von Finkelnburg mittels einer reinen Abstossungskurve setzt eine ausserordentlich geringe Lebensdauer des oberen Zu stands voraus und ist mit den Beobachtungen von Cram über die Linien-Reemission in dem entsprechenden Cd.-Gebiet schwer vereinbar, da diese eine grössere Lebensdauer des oberen Zustands bedingen. Auf der anderen Seite scheint auch die sich auf das  $Cd_2$  beziehende Deutung Crams durch Annahme einer Potentialkurve mit Maximum und sekundärem Minimum wenig befriedigend, weil die Annahme eines solchen Kur venverlaufs bisher niemals zur Deutung eines Spektrums notwendig gewesen ist, und die Erklärung der beobachteten scharfen Grenze des Spek trums (1807 Å bei  $Hg_{\tau}$ , 2212 Å bei  $Cd_2$ ) durch Crams Annahme auf die gleiche Schwierigkeit stösst, wie durch die Hypothese Finkeluburgs (geringe Lebensdauer des oberen Zustands wegen der Durchdringung des Potentialbergs). Eine Entscheidung über den Verlauf der  $\Omega = 1$  Kurve des 6  ${}^{1}P_{1}$ -Zustands scheint also zur Zeit noch nicht möglich.

8. Dagegen herrscht Übereinstimmung über die Zuordnung des Bands 1690 Å zum 7 <sup>1</sup>S-Zustand, und diese Zuordnung von Finkelnburg wird ergänzt durch das Auffinden eines Bands bei 1755 Å durch

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. — Als ich nach dem Photolumineszenzkongress eine genauere Bearbeitung des Potentialkurvenschemas des  $Hg_2$ -Moleküls unternommen hatte, stellte ich jedoch fest, dass die oben angegebene Deutung nicht zutreffend sein kann, weil erstens die Absorptionsbande  $0^*$  — bei hohen Quecksilberdampfdrucken sich nach langen Wellenlängen in der Richtung bis zu der Resonanzlinie 2537 Å ausbreitet (s. z. B. die Aufnahmen in der Arbeit von H. Kubn und K. Freudenberg, ZS. f. Phys., 76, 38, 1932) und zweitens eine kleinere Neigung des kernnahen Teiles der Potentialkurve  $0^*$  von der Hund-Mullikenschung über den Einfluss der Zusatzgase auf die  $Hg_1$ - und  $Cd_2$ -Fluoreszenz gefordert wird. Die Schwierigkeit, dass man kein langwelliges Kontinuum in Emission beobachtet, bleibt alsobestehen. Alle diese Fragen werden in einer in der ZS. f. Phys. im Druck sich befindenden Arbeit näher besprochen. — S. Mrozowski.

Kremenewsky, das bei Cd und Zn nicht auftritt und dementsprehend wohl als Triplettspektrum zu deuten und dem 7 <sup>3</sup>S zuzuordnen ist. Ebenso herrscht Übereinstimmung über die Zuordnung des Bands 1403 Å zum 7 <sup>1</sup>P-Zustand. Doch fehlen noch experimentelle Einzelheiten über dieses kurzwellige Spektrum.

> W. Cram W. Finkelnburg W. Kapuściński S Mrozowski

H. Niewodniczanski (Wilno).

# Verbotene Spektrallinien.

1 Physikalisches Institut der Stefan Batory Universität in Wilno.

(Eingegangen am 16. März 1936).

Im vorliegenden Vortrag hat der Verfasser nicht die Absicht, einen austührlichen Bericht über die verbotenen Spektrallinien anzugeben.

Es gibt zwei glänzende zusammenfassende Berichte über das im Titel stehende Problem. Beide sind in den "Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften" erschienen: ein Artikel über "Die Quadrupolstrahlung" von A. Rubinowicz und J. Blaton, Bd. 11, S. 176 (1932), und ein früherer "Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien" von F. Becker und W. Grotrian, Bd. 7, S. 8 (1928). Die theoretischen Betrachtungen über das Wesen der verbotenen Spektrallinien, so wie mehrere Beispiele und Beobachtungstatsachen, sind dort ausführlich besprochen.

Im Laufe der letzten 3-4 Jahre wurden aber in weiteren Forschungen einige neue theoretische und experimentelle Ergebnisse erhalten. Das Ziel, welches sich der Verfasser in diesem Artikel gestellt hat, ist, eine kurze und auf Grund dieser neuen Ergebnisse mehr zeitgemässe Übersicht einiger mit den verbotenen Spektrallinien verknüpften Probleme darzustellen, ohne aber gleichzeitig viele sehr wichtige und interessante Betrachtungen der beiden oben erwähnten Berichte zu wiederholen. Betreffend der älteren Literatur wird hier auch auf diese zwei Artikel hingewiesen. Dabei beschränkt sich der Verfasser nur auf das optische Spektralgebiet; die sonst relativ viel intensiveren verbotenen Spektrallinien, die im Röntgenund  $\gamma$ -Strahlengebiet auftreten, werden ausser Acht gelassen.

### 1. Allgemeine Betrachtungen.

"Verbotene Spektrallinien" werden diejenigen Linien genannt, die mit Quantenübergängen in einem Atom verbunden sind, welche den Auswahlregeln für die normale elektrische Dipolstrahlung widersprechen.

Es gibt einige solche Auswahlregeln, nicht alle sind aber in allen Fällen streng anwendbar. In der oben gegebenen Definition der verbotenen Spektrallinien handelt es sich nur um die zwei wichtigsten Auswahlregeln für die normale elektrische Dipolstrahlung, welche immer streng gelten. Diese Auswahlregeln sind folgende<sup>1</sup>):

- 1. die Laportesche Regel, nach welcher nur die Übergänge zwischen einem geraden und einem ungeraden Quantenzustand (oder umgekehrt) zugelassen sind,
- 2. die Auswahlregel für die Änderung der Gesamtimpulsquantenzahl  $J: J = 0, \pm 1$ , mit dem Zusatzverbot des Überganges 0 = 0.

Wenn man klassisch in einem Aufpunkt das elektromagnetische Feld einer schwingenden Punktladung berechnet, erhält man in erster Annäherung das periodisch veränderliche Feld eines *elektrischen Dipols*. Die zweite Approximation ergibt, wenn auch die Änderung der Entfernung der schwingenden Ladung vom Aufpunkt berücksichtigt wird, noch ein anderes, viel weniger intensives, elektromagnetisches Schwingungsfeld. welches sich in zwei Strahlungsfelder, das einer *elektrischen Quadrupolstrahlung* und das einer *magnetischen Dipolstrahlung*. zerlegen lässt.

Quantentheoretisch entsprechen diese beiden Strahlungsarten den Übergängen zwischen zwei geraden, oder zwei angeraden, Quantenzuständen, gehören also zu den durch die Laportesche Auswahlregel verbotenen Übergängen. Die übrigen Auswahlregeln für diese beiden Strahlungsarten sind:

1 Für die elektrische Quadrupolstrahlung:  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2,$ mit der Zusatzregel:  $J_1 + J_2 \ge 2$ , wo  $J_1$  und  $J_2$  die Gesamtimpulsquantenzahlen der beiden Atomzustände, zwischen denen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bei einer Russell-Saundersschen Kopplung gilt dabei noch eine dritte Auswahlregel für die Bahnimpulsquantenzahl  $L: \Delta L = 0 + 1$ , deren Durchbrechung oft auch das Merkmal eines verbotenen Überganges ist. Die Atomzustände, von denen die mit der Emission der verbotenen Spektrallinien verknüpften Quantenüberginge erfolgen, sind meistens die tiefsten Zustände in einem Atom, für welche sich aber in beinahe allen Fällen die Quantenzahlen L und S bestimmen lassen.

der Übergang erfolgt, sind <sup>1</sup>); bei einer Russell-Saundersschen Kopplung ist:  $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ ; und bei einer extremen Russell-Saundersschen Kopplung:  $\Delta S = 0$  (nach dieser Regel sind die Interkombinationslinien verboten).

2. Für die magnetische Dipolstrahlung:  $\Delta J = 0, \pm 1$ , mit dem Zusatzverbot des Überganges  $0 \rightarrow 0$ ; bei einer Russell-Saundersschen Kopplung ist:  $\Delta L = 0, \pm 1$ ; und bei einer extremen Russell-Saundersschen Kopplung:  $\Delta S = 0$ .

Unter dem Einfluss eines genügend starken äusseren oder intermolekularen elektrischen Feldes können auch Übergänge zwischen zwei geraden, oder zwei ungeraden Atomzuständen bei der Emission einer elektrisch erzwungenen Dipolstrahlung stattfinden. Die Auswahlregeln für diese Strahlung sind die gleichen wie für die elektrische Quadrupolstrahlung. mit Ausnahme der Zusatzverbote für  $\Delta J$ , welche hier nicht mehr gültig sind.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die elektrische Quadrupolstrahlung und die magnetische Dipolstrahlung lassen sich in einfacheren Fällen wellenmechanisch berechnen. Im allgemeinen fallen sie für das optische Spektralgebiet für die spontane elektrische Quadrupolstrahlung etwa 10<sup>6</sup> mal kleiner aus als für die normale elektrische Dipolstrahlung; für die magnetische Dipolstrahlung sind die Übergangswahrscheinlichkeiten etwa 10 bis 10<sup>3</sup> mal grösser als bei der elektrischen Quadrupolstrahlung. Die Intensitäten der verbotenen Spektrallinien sind also im allgemeinen sehr gering. Die Intensität einer elektrischen Quadrupollinie, die einem Quantensprung von einem Atomzustande entspricht, von welchem auch die mit der Emission normaler elektrischer Dipollinien verbundenen Quantensprünge möglich sind, wird also etwa 10° mal kleiner als die Intensität dieser elektrischen Dipollinien sein. Die absolute Intensität einer verbotenen Spektrallinie kann in der Absorption erheblich gesteigert werden, wenn diese von dem Grundzustand erfolgt, da die Anzahl der nichtangeregten Atome durch das Vergrössern der Dampfdichte beliebig gesteigert werden kann. Ein Beispiel dafür sind die Linien der verbotenen  ${}^{2}S_{1} - {}^{2}D_{2}$ , 3 Serien der Alkalien, die zuerst von Datta<sup>2</sup>) in der Absorption beobachtet wurden.

8

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Also sind folgende 4 Quantensprünge  $J_1 \rightarrow J_2$  verboten:  $0 - 0, 1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 1$  Brinkman (Dissertation, Utrecht, 1932) hat diesen Vebrot folgendermassen für eine beliebige Multipolstrahlung verallgemeinert: für eine 2 -Polstrahlung ( $n \equiv 1, 2, 3, \ldots$ ) können nur solche  $J_1 \rightarrow J_2$  Übergänge stattfinden, bei welchen  $J_1 + J_2 \ge n$  ist.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) S. Datta, Proc. Roy. Soc. (A) 101, 539, 1922.

Wesentlich andere Bedingungen liegen aber beim Vorhandensein metastabiler Zustände vor. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass von ihnen keine durch die Auswahlregeln für die normale elektrische Dipolstrahlung erlaubten Übergänge zu tieferen Quantenzuständen möglich sind. Da die mittlere natürliche Lebensdauer eines Quantenzustandes der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten von diesen zu allen tieferen Zuständen umgekehrt proportional ist, so ist die mittlere natürliche Lebensdauer eines metastabilen Atomzustandes, von welchem nur die mit der Emission der elektrischen Quadrupollinien verbundenen Quantensprünge erfolgen können, etwa 106 mal grösser als die mittlere Lebensdauer der instabilen Zustände, also von der Grössenordnung etwa  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  Sekunden. In den meisten irdischen Lichtquellen und bei den üblichen Bedingungen der Laboratoriumversuche ist allerdings eine so lange ungestörte mittlere Lebensdauer nicht verwirklicht. Die metastabilen Atome werden vor dem Ablaufe ihrer mittleren Lebensdauer durch unelastische Zusammenstösse mit anderen Atomen zu den energetisch tieferen oder höheren instabilen Quantenzuständen übergeführt. Es sind aber auch solche Fälle möglich. bei welchen wegen einer genügend kleinen Gasdichte, oder dank irgendwelchen anderen äusseren Bedingungen, die metastabilen Atomzustände lange genug ungestört verbleiben, um spontane Übergänge zu den tieferen Zuständen im beobachtbaren Masse zu ermöglichen. Im extremen Fall sehr seltener unelastischer Zusammenstösse ist die Intensität der mit diesen Quantensprüngen verknüpften verbotenen Spektrallinien nur von der Anzahl der zu den metastabilen Zuständen angeregten Atomen abhängig. Die Intensität der verbotenen Linien wird also von der gleichen Grössenordnung wie diejenige der normalen elektrischen Dipollinien sein. Da aber zugleich die metastabilen Zustände die trefsten und am häufigsten besetzten Quantenzustände in einem Atom oder Atomion bilden, so können die verbotenen Linien zu den stärksten im ganzen Spektrum werden.

In den höchsten Schichten der Erdatmosphäre und besonders in einigen Himmelskörpern, wie die galaktischen Nebel und gewisse Entwicklungsstadien der Novae, ist die Dichte der Materie so gering, dass die mittlere Zeit zwischen zwei nacheinander folgenden Zusammenstössen der Atome oft länger als die mittlere Lebensdauer der metastabilen Quantenzustände ist. McLennan und Shrum<sup>1</sup>) haben zum ersten Mal die schon seit langem bekannte grüne Nordlichtlinie  $\lambda$  5577,35 A im Laboratorium erzeugt und durch genaue Wellenlängenmessung ihr Entstehen dem verbotenen Übergange zwischen den metastabilen Termen <sup>1</sup>S<sub>0</sub> und <sup>1</sup>D<sub>4</sub> im

<sup>1)</sup> J. C. Mc Lennan und G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. London (A) 106, 138, 1924.

O 1 zugeschrieben. B o w e n<sup>1</sup>) hat die stärksten Nebellinien den Quantenübergängen zwischen den metastabilen Grundniveaus in O 11, O 111 und N 11 zugeordnet. Den tiefsten Elektronenkonfigurationen  $(s^2p^2, s^2p^3 \text{ und } s^2p^4)$ der Atome und Ionen mit 4, 5 und 6 Valenzelektronen entsprechen 5 Energieniveaus, von denen 4 metastabil sind. Durch Quantensprünge aus den metastabilen Zuständen in verschiedenen Atomen und Ionen dieser Klasse erklärten B o y c e, M e n z e 1 und P a y n e<sup>2</sup>) den Ursprung einer langen Reihe von verbotenen Linien, die in den Spektren der Strahlung mehrerer Nebel und neuen Sterne beobachtet wurden. Auch im Laboratorium wurden einige verbotene Spektrallinien dieser Art, meistens in der Absorption, erzeugt.

### 2. Der Zeeman-Effekt der elektrischen Quadrupollinien und magnetischen Dipollinien.

Jede Strahlungsart ist durch einen für diese Strahlung charakteristischen Zeeman-Effekt gekennzeichnet. In der Analyse des Zeeman-Effektes einer Spektrallinie besitzen wir also die beste und sicherste Methode der Untersuchung der Natur dieser Linie.

Für die normale elektrische Dipolstrahlung sind durch die Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl M nur solche Quantensprünge erlaubt, bei welchen sich M um  $\pm 1$  oder 0 ändert; dabei ist der Übergang  $0 \rightarrow 0$  für  $\Delta J = 0$  verboten. Die Polarisation der Aufspaltungskomponenten ist in der Tabelle I dargestellt.

### Tabelle 1.

Polarisation der Zeeman-Komponenten einer normalen elektrischen Dipollinie. Bezeichnungen:  $\pi$  — zur Feldrichtung parallele, lineare Polarisation,  $\sigma$  — zur Feldrichtung senkrechte lineare Polarisation, l. — links, r. — rechts, ell. — elliptisch polarisiert, z. — zirkular polarisiert, 0 — keine Komponente.

	Pol	a r i s a t	i o n	
Übergang	Quereffekt $\alpha = 0$	$\frac{\pi}{2} > \alpha > 0$	Längseffekt $\alpha = \frac{\pi}{2}$	
$M \rightarrow M = 1$	2	l. ell.	l. z.	
M M	π.,	π	0	
$M \rightarrow M + 1$	σ	r. ell.	r, z.	

1) I. S. Bowen, Proc. Nat. Acad. Sci. of U. S. A. 14, 30, 1928.

<sup>2</sup>) J. C. Boyce, D. H. Menzel und C. H. Payne, Proc. Nat. Acad. Sci. of U. S. A. 19, 581, 1933.

Für die elektrische Quadrupolstrahlung sind nur solche Übergänge zwischen den Energieniveaus zweier im Magnetfelde aufgespaltenen Spektralterme zugelassen, bei welchen  $\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2$  ist, die Übergünge  $0 \rightarrow 0$  für  $\Delta J = \pm 1$  und  $\frac{1}{2} \approx -\frac{4}{2}$  für  $\Delta J = 0$  sind aber verboten. Die Polarisation der Aufspaltungskomponenten ist aus der Tabelle II ersichtlich.

### Tabelle II.

Polarisation der Zeeman-Komponenten einer elektrischen Quadrupollinie. Bezeichnungen wie in Tabelle I.

	P	ola	r i s a	tio	n
Übergang	Quereffekt $\alpha = 0$	$0 < \alpha < \frac{\pi}{4}$	$\alpha = \frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{4} \leqslant \alpha \leqslant \frac{\pi}{2}$	$\begin{array}{c} \text{Längseffekt} \\ \alpha \ = \ \frac{\pi}{2} \end{array}$
$M \rightarrow M - 2$	σ	l. ell.	1. ell.	1. ell.	0
$M \rightarrow M - 1$	π	r. ell.	σ	1. ell.	l. z.
$M \longrightarrow M$	0	π	π	π	0
$M \rightarrow M + 1$	π	l. ell.	σ	r. ell.	r. Z.
$M \rightarrow M + 2$	σ	r. ell.	r. ell.	r. ell.	0

Bei der magnetischen Dipolstrahlung sind die Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl dieselben, wie bei der normalen elektrischen Dipolstrahlung:  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Es besteht eine vollständige Analogie zwischen dem Strahlungsfelde eines magnetischen Dipols und demjenigen eines elektrischen Dipols, wenn man im ersten H und — E an Stelle von E und H einsetzt, wobei E und H den elektrischen und magnetischen Feldvektor bezeichnen. Damit sind die Polarisationsregeln für die Z e e m a n-Konponenten einer magnetischen Dipollinie bestimmt, wie in der Tabelle III angegeben ist.

Г	a	h	e	1	1	е	H	Τ.
		$\sim$	~	-	-	0	~ ~	1.000

Polarisation der Zeeman-Komponenten einer magnetischen Dipollinie. Bezeichnungen wie in Tabelle I.

	Pol	arisat	i o n		
Übergang	Querefiekt $\alpha = 0$	$\cdot 0 < \alpha < \frac{\pi}{2}$	Lüngseffekt $a = \frac{\pi}{2}$		
$M \rightarrow M - 1$	75	l. ell.	l. z.		
$M \longrightarrow M$	σ	σ	0		
$M \rightarrow M + 1$	π	r. ell.	r. z.		

Der Zeem an-Effekt einer magnetischen Dipollinie unterscheidet sich also von demjenigen einer normalen elektrischen Dipollinie nur durch die Vertauschung der Polarisationsrichtungen aller linear polarisierten Komponenten: an Stelle der  $\sigma$ -Komponenten treten die  $\pi$ -Komponenten und umgekehrt.

Es ist aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich, dass der in der Richtung des Magnetfeldes beobachtete Zeeman-Effekt einer Spektrallinie bei allen betrachteten Strahlungsarten gleich ist. Wie neulich durch Blaton in einer demnächst erscheinenden Arbeit gezeigt wurde, trifft dies auch im allgemeinen Fall einer beliebigen elektrischen oder magnetischen Multipolstrahlung zu. Nur für die elektrisch erzwungene Dipolstrahlung ist der longitudinale Zeeman-Effekt ein anderer. Wir lassen aber in der vorliegenden Übersicht die elektrisch erzwungene Dipolstrahlung ausser Acht. Durch die Untersuchung des longitudinalen Zeeman-Effektes einer Spektrallinie, welche einem spontanen Übergang entspricht, kann also die Natur dieser Strahlung nicht festgestellt werden.

Den transversalen Z e em an-Effekt der im Laboratorium erzeugten grünen Nordlichtlinie  $\lambda$  5577,35 Å haben F r e r i c h s und C a m p b e l l<sup>1</sup>) zum ersten Mal untersucht. Sie haben die zweifach verschobenen  $\sigma$ -Kom ponenten und die einfach verschobenen  $\pi$ -Komponenten beobachtet, wie auch das Fehlen der unverschobenen Komponente festgestellt und in Übereinstimmung mit der Theorie von R u b i n o w i c z diese O *I*-Linie als eine Quadrupollinie gedeutet. Durch diese Versuche wurde zugleich die Existenz der Quadrupolstrahlung zum ersten Mal experimentell bewiesen.

Eine weitere glänzende experimentelle Bestätigung der Theorie der Quadrupolstrahlung wurde in einer Arbeit von Segre und Bakker durchgeführt<sup>2</sup>). In dieser Arbeit wurde der Zeeman-Effekt des verbotenen Kaliumdubletts  $4s \, {}^{2}S^{\circ}_{,} - 4d \, {}^{2}D^{\circ}_{,} {}^{3/_{\circ}}_{,} (\lambda \, 4641,77 \, \text{und } \lambda \, 4642 \, 27 \, \text{Å})$ und der Paschen - Back - Effekt des engen Natriumdubletts  $3s \, {}^{2}S^{\circ}_{,} - 3d \, {}^{2}D^{\circ}_{5/_{2}}, {}^{3/_{2}}_{,}$  (bei  $\lambda \, 3427 \, \text{Å}$ ) bei longitudinaler, transversaler und schräger Beobachtung untersucht, und nicht nur die Aufspaltungen und Polarisation der Komponenten, sondern auch deren Intensitätsverhältnisse, wurden in vollkommener Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

Die erste experimentelle Bestätigung der Existenz der magnetischen Dipolstrahlung wurde vom Verfasser an der verbotenen *Pb I*-Linie  $\lambda$  4618 Å (6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup> <sup>3</sup>P<sub>1</sub> — 6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup> <sup>1</sup>S<sub>0</sub>) erbracht.

Die 5 tiefsten Quantenzustände des neutralen Bleiatoms  ${}^{3}P_{0}$ ,  ${}^{3}P_{1}$ ,  ${}^{3}P_{2}$ ,  ${}^{3}D_{2}$  und  ${}^{1}S_{0}$  gehören zu derselben Elektronenkonfiguration  $6s^{2}$   $6p^{2}$  und sind

<sup>1)</sup> R. Frerichs und I. S. Campbell, Phys. Rev. 36, 151, 1930 und 36, 1490. 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) E. Segre und C. J. Bakker, ZS. f. Phys. 72, 724, 1931.

alle gerade.  ${}^{3}P_{0}$  ist der Grundzustand, die übrigen 4 Zustände sind metastabil.

Der Verfasser beobachtete die Emission von 4 Spektrallinien<sup>1</sup>) (welche in Fig. 1 graphisch dargestellt sind), die für die normale elektrische Dipolstrahlung verboten sind. Die Emission dieser Linien wurde bei der elektrodenlosen Hochfrequenzanregung in einem Gemische von *Pb*-Dampf mit Helium oder Argon hervorgerufen. Bei einer entsprechenden Dichte des zugemischten Edelgases wurden hauptsächlich die metastabilen Zustände der Bleiatome angeregt. Die Zusammenstösse dieser metastabilen *Pb*-Atome mit den nichtangeregten *He*- und *A*-Atomen (deren Anregungsenergie viel



Fig. 1.

Energiediagramm der Spektralterme im *Pb I*-Atom, welche der tiefsten Elektronenkonfiguration  $6s^2 6p^2$  entsprechen. Die beobachteten Übergänge sind gekennzeichnet: *EQ* bedeutet eine elektrische Quadrupollinie, *MD* — eine magnetische Dipollinie.

höher ist) waren dabei elastisch und dadurch wurde die mittlere Zeit zwischen zwei nacheinanderfolgenden unelastischen Zusammenstössen der metastabilen *Pb*-Atome bedeutend verlängert. Die stärksten dieser verbotenen Linien  $\lambda$  7330 Å und  $\lambda$  4618 Å (von denen die zweite auch im reinen *Pb*-Dampf beobachtbar war) wurden auch vorher bei anderen Anregungsbedingungen beobachtet<sup>2</sup>); S u r<sup>3</sup>) hat die Zuordnung dieser Linien zu den entsprechenden Quantensprüngen durchgeführt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) H. Niewodniczański, Phys. Rev. 44, 854, 1933 und Acta Phys. Pol. 2, 375, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) F. M. Walters, Bull. Bur. Stand. U. S. A. 17, 161, 1921; H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. 34, 374, 1925; N. K. Sur, Phil. Mag. 2, 633, 1926.

Die Linien, die den Übergängen  ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{2}$ ,  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}P_{0}$  und  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}P_{1}$ entsprechen, konnten der elektrischen Quadrupolstrahlung zugeschrieben werden. Dagegen ist der Übergang  ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{1}$  ( $\lambda$  4618 Å) für die elektrische Quadrupolstrahlung verboten (weil dabei:  $J_1 + J_2 \le 2$  ist) und zur Zeit der Ausführung dieser Experimente (Sommer 1933) konnte er auch nicht durch die magnetische Dipolstrahlung gedeutet werden. Brinkman<sup>1</sup>). welcher zum ersten Mal die magnetische Dipolstrahlung betrachtete, hat folgende Auswahlregeln für die mit dieser Strahlung verknüpften Übergänge angegeben:  $\Delta n = 0$ ,  $\Delta L = 0$ ,  $\Delta S = 0$  und  $\Delta J = \pm 1$  (dabei bedeutet  $\Delta n = 0$ , dass keines der Elektronen seine Hauptquantenzahl ändert). Dies sind aber nur die Übergänge zwischen den Energieniveaus in einem mehrfachen spektralen Term. Auf ein Beispiel dazu hat Sambursky<sup>2</sup>) hingewiesen; dies war eine von Naudé<sup>3</sup>) im Hg II-Spektrum beobachtete Linie  $\lambda$  6646,7  $\alpha$  (5d<sup>9</sup> 6s<sup>2</sup> <sup>2</sup>D<sub>5/2</sub> - 5d<sup>9</sup> 6s<sup>2</sup> <sup>2</sup>D<sub>7/2</sub>). Diese Linie kann aber zugleich auch der elektrischen Quadrupolstrahlung zugeschrieben werden.

Die Möglichkeit der Deutung der Pb-Linie  $\lambda$  4618 Å durch die elektrisch erzwungene Dipolstrahlung war bei den angewandten Anregungsbedingungen höchst unwahrscheinlich. Später wurde von Blaton und vom Verfasser<sup>4</sup>) die Möglichkeit der Erklärung dieser Linie durch die magnetische Dipolstrahlung angegeben. Die Brinkmanschen Auswahlregeln für die Quantenzahlen L und S bei der magnetischen Dipolstrahlung ( $\Delta L = 0$ ,  $\Delta S = 0$ ) können hier nicht angewandt werden, weil sie nur bei einer extremen Russell-Saundersschen Kopplung gelten. Eine Abweichung von der Russell-Saundersschen Kopplung ist im Falle der Energiezustände des neutralen Bleiatoms, welche der Elektronenkonfiguration 6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup> angehören, durch eine sehr weite Aufspaltung der <sup>3</sup>P Niveaus gekennzeichnet.

Diese Erklärung wurde im kurzen durch die Resultate ausführlicher theoretischer Untersuchungen von Blaton<sup>5</sup>) und auch von Condon<sup>6</sup>) bestätigt. Blaton hat die allgemeinen Auswahlregeln für die magnetische Dipolstrahlung angegeben (wie sie hier in Ziff. 1 angegeben sind) und die Übergangswahrscheinlichkeiten der Quantensprünge  ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{3}P_{1}$ und  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}P_{1,2}$  bei der Elektronenkonfiguration  $s^{2} p^{2}$  berechnet; Condon betrachtete die analogen Übergänge in CI, NII und OIII.

x

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) S. M. Naude, Ann. d. Phys. 3, 1, 1929.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) S. Sambursky, ZS. f. Phys. 76, 266, 1932.

<sup>\*)</sup> J. Blaton und H. Niewodniczański. Phys. Rev. 45, 64, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) J. Blaton, ZS. f. Phys. 89, 155, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) E. U. Condon, Astrophys. Journ. 79, 217, 1934.

Zur experimentellen Prüfung dieser Erklärung hat der Verfasser den transversalen Z e e m an - Effekt der erwähnten *Pb I*-Linie  $\lambda$  4618 Å untersucht<sup>1</sup>). Die Z e e m an - Aufspaltung wurde in einem ziemlich schwachen Magnetfelde von ungefähr 1400 Oersted (stärkere Felder zerstreuten die Hochfrequenzentladungen) mit Hilfe eines F a b r y - P e r o t Interferometers untersucht. Bei einer so kleinen Z e e m a n - Aufspaltung ist bei der Auswertung des Aufspaltungsbildes eine genaue Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur notwendig. Es ergab sich dabei, dass die Linie  $\lambda$  4618 Å im Magnetfeld bei transversaler Beobachtung in zwei verschobene  $\pi$ -Komponenten und eine unverschobene  $\sigma$ -Komponente zerfällt. Dies war in vollkommener Übereinstimmung mit der Theorie des Z e e m a n - Effektes für die magnetische Dipolstrahlung.

### 3. Die verhotenen Linien in den Spektren von Hgl und Cd I.

In den Spektren von Hg I und Cd I sind verbotene Linien bekannt, welche den Übergängen zwischen den ungeraden metastabilen Termen  ${}^{3}P_{2}^{0}$  und  ${}^{3}P_{0}^{0}$  und dem geraden Grundterm  ${}^{1}S_{0}$  entsprechen.

Im Quecksilberspektrum wurden die Linien  $\lambda$  2270 Å ( $6s^{2} {}^{1}S_{0} - 6s6p {}^{3}P_{2}{}^{0}$ ) und  $\lambda$  2656 A ( $6s^{2} {}^{1}S_{0} - 6s6p {}^{3}P_{0}{}^{0}$ ) in der Emission bei verschiedenen elektrischen und optischen Anregungsbedingungen vielfach beobachtet; die erste dieser Linien wurde auch in der Absorption im nichtangeregten Hg-Dampf gefunden<sup>2</sup>). Die verbotenen Cd I-Linien  $\lambda$  3141 Å ( $5s^{2} {}^{1}S_{0} - 6s6p {}^{3}P_{2}{}^{0}$ ) und  $\lambda$  3320 Å ( $6s^{2} {}^{1}S_{0} - 6s6p {}^{3}P_{0}{}^{0}$ ) wurden im Spektrum der Hochfrequenzentladungen im reinen Cd-Dampf beobachtet<sup>3</sup>). Bei den gleichen Anregungsbedingungen zeigte zugleich das Zn, welches im übrigen spektroskopisch dem Hg und Cd sehr ähnlich ist, keine Spuren der den Übergängen  ${}^{3}P_{0,2} \rightarrow {}^{1}S_{0}$  entsprechenden verbotenen Spektrallinien. Die experimentellen Bedingungen, bei welchen diese verbotenen Linien im Hg I und Cd I beobachtet wurden, weisen darauf hin, dass es sich um keine durch irgendwelche äussere oder intermolekulare elektrische Felder verursachte Wirkung handeln konnte.

Die Übergänge  ${}^{*}P_{0}{}^{0} \rightarrow {}^{1}S_{0}$  sind für jede Art spontaner Strahlung verboten. Die Übergänge  ${}^{*}P_{2}{}^{0} \rightarrow {}^{*}S_{0}$  sind für die normale elektrische Dipolstrahlung, für die elektrische Quadrupolstrahlung, und für die magne-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) H. Niewodniczański, C. R. 198, 2159, 1934; Acta Phys. Pol. 3, 285, 1984.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) 117, 294, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) J. Okubo und E. Matuyama, Phys. Rev. 38, 1651, 1931.

tische Dipolstrahlung nicht erlaubt. Huff und Houston<sup>1</sup>) versuchten das Erscheinen der Hg-Linie  $\lambda$  2270 Å durch Oktupolstrahlung zu erklären. Obwohl bei der Emission dieser Strahlung das Atom von einem ungeraden zu einem geraden Quantenzustand übergeht, wie es auch für die Oktupolstrahlung verlangt wird, sind die Übergänge  ${}^{3}P_{2}^{0} \rightarrow S_{0}$  für diese Strahlung durch die Auswahlregel  $J_{1} + J_{2} \geq 3$  verboten<sup>2</sup>). Bowen<sup>3</sup> hat eine andere Erklärungsmöglichkeit für den Ursprung dieser Linie vorgeschlagen. Er vermutet, dass die Linie  $\lambda$  2270 Å (was auch auf die verbotene Linie  $\lambda$  2656 Å anwendbar ist) ihre Entstehung einer Kopp lung zwischen dem Kernspin und dem Bahnimpulsmoment der äusseren Elektronen verdankt.

Falls aber die Bowen sche Erklärung richtig ist, so werden die verbotenen Linien dieser Art nur durch die Isotope mit ungeraden Atomgewichten emittiert (welche, abgesehen von  $N^{14}$  und einigen noch leichteren Kernen, einzig einen Kernspin besitzen).

Auf Grund der Bowenschen Erklärung der verbotenen Linien  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P^{0}_{0,2}$  ist das bisherige Fehlen der entsprechenden Spektrallinien beim Zn *l* verständlich. Die relative Häufigkeit des einzigen bekannten ungeraden Zn-Isotops von dem Atomgewicht 67 ist nur 4,2%, während beim Hg die 4 bekannten ungeraden Isotope zusammen eine relative Häufigkeit von 30,14% haben, und beim Cd die 2 ungeraden Isotope eine gemeinsame Häufigkeit von etwa 22% aufweisen. Gleichzeitig sind beim Zn *l*, wegen einer viel strengeren R u s s e 11 - S a u n d e r s schen Kopplung (worauf eine relativ viel engere Multiplettaufspaltung hinweist), die Intensitäten der Interkombinationslinien im Vergleich mit den Spektren von Hg I und Cd I viel schwächer.

Zur experimentellen Prüfung der Bowenschen Erklärung ist der Fall des Überganges  ${}^{3}P_{0}{}^{0}-{}^{1}S_{0}$  wesentlich einfacher, da die spektralen Terme mit J = 0 keine durch den Kernspin verursachte Hyperfeinaufspaltung aufweisen. Im Falle des Quecksilbers kommen von den bekannten 9 Isotopen nur folgende zwei ungerade Isotope in Betracht: 199 (relative Häufig-

keit 16,45%) mit dem Kernspin  $\frac{1}{2}$  und dem g(I)-Faktor 1,1 und 201 (relative Häufigkeit 13,67%) mit dem Kernspin  $\frac{3}{2}$  und dem g(I)-Faktor ---0,41<sup>4</sup>). Die verbotene Hg-Liuie $\lambda$  2656 Å soll also nur aus zwei Hyperfein-

<sup>1)</sup> L. D. Huff und W. V. Houston, Phys. Rev. 36, 842, 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Siehe die Fussnote 1, Seite 113.

<sup>»)</sup> Siehe die Bemerkung am Schlusse der erwähnten Arbeit von Huff und Houston.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) Die relative Häufigkeit der übrigen ungeraden Hg-Isotope ingesamt ist kleiner als 0.02%.

strukturkomponenten bestehen, deren Aufspaltung aus den bekannten Aufspaltungen der den Hg-Isotopen 199 und 201 entsprechenden Hyperfeinstrukturniveaus der beiden Terme  ${}^{1}S_{0}$  und  ${}^{3}P_{0}{}^{0}$  genau vorausgesagt werden kann. Versuche des Verfassers zur Prüfung dieser Erklärung sind jetzt im Gange.

#### DISCUSSION.

M. W. Hanle:

1. Bei der Hochfrequenzgasentladung entsteht starke Raumladung, in welcher die Elektronen die zur Lichtanregung nötige Beschleunigung empfangen. Dadurch wird also ihre Pendelbewegung verändert. Der Vorteil der Hochfrequenzentladung für die Erregung der verbotenen Linien liegt eben darin, dass man bei dieser Entladung winzige Drucke nehmen und gegenseitige Störungen weitgehend ausschliessen kann.

2. Man könnte aus der Polarisation der durch Fluoreszenzeinstrahlung erregten verbotenen Hg-Linien auf den Zeemantyp schliessen und auch damit entscheiden, ob diese Linien einer elektrischen Dipolstrahlung zukommen.

M. S. Mrozowski:

Was die verbotenen Linien im Quecksilberbogenspektrum betrifft, so möchte ich bemerken, dass eine Linie, nämlich die Linie 2967 Å, die nur von den ungeradzahligen Isotopen emittiert wird, schon seit längerer Zeit bekannt ist und auf Grund der Theorie von Goudsmit behandelt wurde. Goudsmit behandelt die Kopplung zwischen dem Impulsmoment der Elektronenschale und dem Kernspin als eine Störung, die bewirkt, dass verschiedene Hyperfeinstrukturniveaus, die dieselbe f-Quantenzahl besitzen. aber zu verschiedenen Multiplettniveaus gehören, sich gegenseitig abstossen. Die Störung ist im Fall der Linie 2967 Å sehr gross; im Fall der Linie 2656 Å, die mich seit langem besonders interessiert hat, erhält man auf Grund der Goudsmitschen Formel  $\frac{I_0}{I} = \frac{\delta}{\Delta + \delta}$ , (wo  $\frac{I_0}{I}$  das Intensitätsverhältnis der verbotenen und zu derselben f-Quantenzahl gehörenden erlaubten Linie,  $\Delta$  den Abstand beider Niveaus mit denselben f-Quantenzahlen und ò die Störung des Abstands der Niveaus, die durch die Kopplung mit dem Kernspin hervorgerufen wird, bedeuten) und auf Grund der Ergebnisse der Untersuchungen von Gaviola, der  $\frac{I}{I_o} = 10^{-1}$  gefunden hat, eine Störung von ca. 0,00002 cm<sup>-1</sup>, die unbeobachtbar klein ist (was

mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Murakawa, Schüler u. a. über den Isotopenverschiebungseffekt in Übereinstimmung ist).

Ich habe auch seit mehreren Jahren vermutet, dass die verbotene Linie 2656 Å nur von den ungeradzahligen Isotopen emittiert wird, ich konnte aber erst vor einiger Zeit zu diesbezüglichen Versuchen übergehen. Es wurde ein stark gekühlter Quecksilberbogen konstruiert, und mittels einer Zylinderlinse das Licht im Rayleighschen Horngefäss konzentriert; bei Zusatz von Stickstoff und Wasserdampf tritt, wie es Wood und Gaviola gezeigt haben, die verbotene 2656 Å-Linie sehr stark hervor. Es ist mir schon gelungen, noch höhere als bei Wood und Gavio la Intensität der verbotenen Linie zu erhalten, doch ist sie noch nicht genügend (etwa 3 bis 4 Mal zu klein) um die Analyse mittels einer Lumm er platte in einer vernünftiger Aufnahmezeit (etwa 6 Stunden) zu erlauben. Seit einigen Monaten musste diese Arbeit aus äusseren Gründen abgebrochen werden: ich hoffe in nächster Zeit zu dieser Frage zurückkehren zu können.

Ausser der Analyse der Hyperfeinstruktur der 2656 Å-Linie gibt es einen anderen Weg zur Aufklärung dieser Frage. Man könnte die Emission der verbotenen Linie in Quecksilberdampf von verschiedener Isotopenzusammensetzung untersuchen, was dank dem positiven Ergebniss der Zub er schen Trennungsversuche jetzt schon möglich ist, und feststellen, ob im Fall der Anreicherung der ungeradzahligen Isotope die Intensität der verbotenen Linie steigt. Ein entsprechender Versuch ohne Isotopentrennung, nur mit optischer Anregung verschiedener Isotope (mittels des Filterverfahrens) wäre gänzlich verfehlt, da wie ich gezeigt habe, die metastabilen Atome während ihrer Lebensdauer sehr oft mit anderen Quecksilberisotopen zusammenstössen und ihre Energie übermitteln.

Was das Fehlen der verbotenen Linien im Zn-Bogenspektrum betrifft, so möchte ich bemerken, dass meiner Ansicht nach dies nicht durch die kleine relative Häufigkeit der ungeradzahligen Isotope im Zink hervorgerufen ist, weil dieser Effekt durch einen anderen überkompensiert ist, näm lich nach der G o u d s m i tschen Formel, von der eben die Rede war, wegen der kleineren Niveausentfernung  $\Delta$  ist die Störung  $\delta$  grösser und die Intensität der verbotenen Linien im Zn-Spektrum auch relativ grösser als im Hg-Spektrum (da die Hyperfeinstrukturaufspaltungen angenähert von derselben Grössenordung sind). Die kleine Intensität ist wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, dass wegen der Kleinheit der Multiplettniveausabstände keine genügend grosse Konzentration der metastabilen Atome (wie z. B. im Hg-Dampf) erhalten werden kann, indem die Lebensdauer der metastabilen Zustände wegen der zahlreichen Stösse durch die Lebensdauer anderen Multiplettniveaus begrenzt ist.

### M. N. Niewodniczański:

In meinem Referat hatte ich keine Absicht über meine sich im Gauge befindlichen Experimente zur Ermittlung der Hyperfeinstruktur der verbotenen Quecksilberlinie  $\lambda$  2656 Å zu berichten. Da aber in der Diskussion Herr Mrozowski die Einzelheiten seiner Experimente, welche er zur Lösung des selben Problems angefangen hat, berührte, fühle ich mich so zu sagen "provoziert", die Schlussbemerkung meines Referates in ein Paar Worten zu ergänzen.

In meinen Experimenten wird die verbotene Hg-Linie  $\lambda$  2656 Å in den elektrodenlosen Hochfrequenzentladungen (Frequenz etwa 5.10<sup>7</sup> Hz) in einem Gemisch von Quecksilberdampf mit den Edelgasen zur Emission erregt. Die Hyperfeinstruktur dieser Linie ist mit der Hilfe eines F a b r y-P e r ot Interferometers mit der Al-Verspiegelung auf Quarz untersucht. Vorläufig sind aber keine bestimmten Ergebnisse gefunden.

### M. P. Swings:

In connection with the reference to the paper of B o y c e, M e n z e l and P a y n e, it might be useful to mention that the identification given by these authors have been thoroughly discussed and completed by E d l é n and S w i n g s; complete summaries of the question have been published by B o w e n (1934), S w i n g s (1934) and B o y c e (1936).

### M. H. Beutler:

In Zusammenhang mit den verbotenen Übergängen in Atomen möchte ich darauf hinweisen, dass in  $H_2$ -Molekülspektrum viel mehr Übergänge. und z. Teil ausgedehnte und intensive Bandensysteme, von R i c h a r d s o n und seinen Mitarbeitern erklärt wurden. Vielleicht wäre es möglich, die angegebenen Prinzipien auf des  $H_2$ -Molekül anzuwenden und dadurch eine Deutung der ca 10 schwer einzuordnenden Elektronenterme zu geben.

M. S. Mrozowski:

1) Weshalb erhält man so hohe Konzentrationen der metastabilen Atome in Schwingungsentladungen? 2) Gibt es keine Stufenanregungen, die die metastabilen Zustände zerstören?

### M. H. Niewodniczański:

1) Eine hohe Konzentration der metastabilen Atome in den Hochfrequenzentladungen erhält nam dadurch, dass, erstens, die Zahl der Stossan regungen zu einem bestimmten Atomzustande durch eine geignete Wahl des elektrischen Schwingungsfeldes und der Gasdichte sehr stark gesteigert werden kann (solche selektive Stossanregung kommt speziell bei den Triplettzuständen von Hg, deren Maxima der Anregungsfunktionkurven sehr eng sind, vor), und, zweitens, dass die ungestörte Lebensdauer der so angeregten Atomzustände, falls sie metastabil sind, durch elastische Zusammenstösse mit den Atomen des zugemischten Edelgases (dessen Dichte viel grösser als diejenige des Hg-Dampfes ist) wesentlich verlängert wird.

2) Gewiss, bei den Hochfrequenzentladungen gibt es Stufenanregungen, welche die metastabilen Zustände zerstören. Bei den günstig gewählten Anregungsbedingungen ist aber die Zahl solcher Stufenanregungen wesentlich kleiner als die Zahl der Stossanregungen der normalen Atome zu den bestimmten metastabilen Zuständen, so dass die absolute Dichte der ausstrahlenden metastabilen Atome sehr stark gesteigert werden kann. S. Pieńkowski (Warszawa).

## Influence du champ magnétique sur la fluorescence des molécules diatomiques.

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

(Manuscrit reçu le 13 mai 1936).

§ 1. L'influence du champ magnétique sur la fluorescence des molecules à l'état gazeux est un phénomène assez peu étudié et les résultats obtenus jusqu'à présent ne sont pas abondants.

Voilà comment se présente ce phénomène. Imaginons une vapeur diatomique p. ex. irradiée au moyen d'un faisceau de la lumière excitant la luminescence et observons cette dernière. Si à un moment donné on applique le champ magnétique, l'intensité de la lumière émise varie brusquement. Dans la plupart des cas on observe son affaiblissement d'autant plus fort que le champ appliqué est plus intense et qui peut aller jusqu'à l'extinction quasi complète. Mais on a constaté également dans certains cas une augmentation de l'intensité de la fluorescence.

Les méthodes expérimentales mises en oeuvre dans ces recherches sont simples en principe; en pratique elles présentent certaines difficultés. En effet, l'intensité de la fluorescence est en général faible et son extinction sensible demande l'application des champs magnétiques intenses, ce qui conduit à travailler avec les petits volumes des vapeurs. Pour les sub stances à tension des vapeurs faible (comme  $S_2$ ,  $Te_2$ ,  $Se_2$  p. ex.) la nécessité de maintenir la température de quelques centaines de degrés dans le champ magnétique d'étendue exiguë prête également à des difficultés expérimentales. Néanmoins les résultats obtenus sont le plus souvent très nets. Les vapeurs étudiées jusqu'à présent avec un résultat positif sont celles de  $I_2$ ,  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$ .

L'influence du champ magnétique sur la fluorescence de la vapeur du mercure a été également étudiée mais les effets positifs consistant en un renforcement de la luminescence verte observé tout d'abord par Franck et Grotrian (1) n'ont pas pu être retrouvés par Niewodniczański (2). Il semble que l'accroissement observé était dû à une action secondaire du champ magnétique, notamment à une action mécanique sur le jet de la vapeur.

D'autre part H. Niewodniczański a observé un affaiblissement uniforme de la luminescence, aussi bien verte qu'ultraviolette, de la vapeur de Hg, affaiblissement variant d'ailleurs avec l'intensité du champ avec une certaine periodicité et dépendant de la densité de la vapeur.

Il ne semble pas douteux que cet effet est tout à fait étranger à une action du champ magnétique sur les molécules fluorescentes. Les données de Niewodniczański démontrent que nous le devons à l'effet Zeeman atomique.

Le phénomène observé est la conséquence d'un filtrage par absorption atomique variable avec le champ. Selon le déplacement zeemanien des composantes hyperfines des raies des atomes absorbants par rapport aux composantes analogues (mais fixes) de la raie excitatrice, le nombre des atomes et des molécules excités change.

Ce fait, à proprement parler, n'appartient donc pas au domaine que nous envisageons ici, c. à d. l'influence du champ magnétique sur la photoluminescence des molécules.

J'ajoute encore que les essais qui ont été conduits dans notre laboratoire par Dr. W. C r a m pour mettre en évidence l'influence eventuelle du champ magnétique sur les bandes de fluctuations dans la fluorescence de la vapeur de Cd n'ont pas donné de résultat positif.

En revenant aux cas où l'influence du champ sur la fluorescence des molécules a été constatée sans aucune ambiguïté (c. à d.  $I_2$ ,  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$ ), il serait tout à fait inutile de citer ici tous les détails des observations. On le trouvera soit dans les travaux originaux, soit, en raccourci, dans une monographie de J. G e n a r d publiée dans la série les Actualités Scientifiques et Industrielles (18).

§ 2. L'étude d'une série de résonance, composée de doublets de rotation, obtenue par excitation monochromatique, présenterait le cas le plus simple et fondamental.

Notons immédiatement que jusqu'à présent aucune différence dans la variation de l'intensité de deux composantes de doublets de rotation n'a été mise en évidence. En particulier Genard (3), en étudiant spécialement à ce point de vue les doublets des termes +1 et +3 de la série de résonance de  $I_2$  excitée par  $\lambda$  5461 Hg, a trouvé, aux erreurs d'expérience près, la même variation d'intensité. Dans les cas des affaiblissements considérables dépassant 80% les doublets de rotation ne paraissent pas être différemment affectés par le champ magnétique.

Ce fait est à rapprocher de celui mis en évidence par Turner (4) de l'indépendance de degré d'affaiblissement des différentes séries de l'importance des quantas de rotation.

Il n'y a pas lieu d'insister sur la variation relative d'intensité des différentes raies formant tout un groupe développé assez souvent autour des doublets, puisque ces multiples raies font sans doute partie des doublets des différentes séries de résonance.

Le problème de la distribution de l'affaiblissement magnétique dans les différentes parties d'un même spectre de fluorescence a été l'objet d'études de plusieurs auteurs et cela depuis les premières recherches.

Les premières observations de Steubing (5), d'après lesquelles le spectre de fluorescence de la vapeur de  $I_x$  excité au moyen de la lumière blanche est beaucoup plus faiblement éteint dans le rouge que dans le jaune-vert, n'étaient pas confirmées dans la suite.

Au contraire, d'après les recherches de O. Ol d en b er g (6) et celles de L. A. Turner (4) il résulte que pour  $I_2$  l'affaiblissement atteigne tout le spectre au même degré et cela aussi bien une série de résonance que le spectre complet excité par la lumière blanche.

Récemment des mesures photométriques soignées ont été faites par J. G e n a r d pour les termes +1 et +3 de la série excitée par  $\lambda$  5461 Hg dans la vapeur de  $I_2$ .

Le résultat est net; ces termes sont affaiblis au même degré dans tout étendue du champ magnétique utilisé, c. à d. jusqu'à 35000 G<sup>1</sup>).

Ce résultat est important, car il indique que la perturbation apportée par le champ n'atteint que le niveau excité de la molécule; le niveau électronique normal ne paraît pas modifié.

Ce résultat simple paraît cependant ne pas se retrouver pour d'autres molécules comme celles de  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$ .

C'est Smoluchowski (7) qui a mis en évidence l'action du champ sur la fluorescence de  $Te_2$  et a constaté lors de ses études que les différents termes d'une même série sont différemment affectés par le champ

9

La plus grande différence atteint 13% et cela dans le champ de 34300 G où l'intensité restante des raies est faible et par conséquent les mesures délicates. Lyidemment la limitation des mesures aux deux termes affaiblit un peu leur portée.

(jusqu'à 26000 G). Ce résultat a été confirmé ensuite par les mesures de Genard (8) dans les champs dépassant 40000 G.

Mais il faut remarquer que ces résultats ne sont pas clairs.

S moluchowski a constaté que: a) sept termes de la série  $\lambda$  4358 Hg malgré leurs intensités fort différentes (différences atteignant même 100%) montrent dans les limites de précision des mesures un affaiblissement égal; b) les trois termes dont l'intensité est plus faible que la moyenne des intensités de ses voisins subissent un affaiblissement dépassant sensiblement celui de termes ci-dessus. Nous pourrions donc dire que cette particularité montre que les passages moins probables sont plus fortement perturbés par le champ, ce qui ne paraît pas impossible. Mais il est évident que cette simple hypothèse est contredite par la façon de se comporter des raies a) de la même série qui, faibles ou fortes, sont éteintes au même degré.

Il est à remarquer toutefois que si le résultat général d'extinction inégale des différents termes ne paraît pas douteux pour les molécules de  $Te_2$ , on peut se demander si les valeurs numériques se rapportent à des doublets purs, étant donnée la complexité des séries excités par les raies de Hg. L'étude de  $Te_2$  à grande dispersion serait désirable.

Les résultats analogues sont fournis par des recherches de Gen ard (9) sur Se<sub>2</sub>. La fig. 1 montre les modifications d'intensité dans le champ de 40000 G pour les raies des différentes séries, caractérisées par les lettres a, b, c. Les différences observées sont ici tellement importantes qu'il est certain qu'elles ne peuvent pas résulter de l'imperfection des mesures photométriques. Mais on sait combien le spectre de fluorescence de Se<sub>2</sub> est complexe; la dispersion utilisée par Genard (15 Å/mm) est trop faible pour dissocier suffisamment les raies groupées étroitement et permettre ainsi leur photoniétrage correct. Les données ne présentent donc, d'après l'auteur lui même, que l'allure générale de l'action du champ. sans prétendre donner le pourcentage effectif de modifications de l'intensité de raies bien déterminées. Il se peut donc que les mesures représen tent dans chaque cas une moyenne correspondant au changement de l'intensité des raies des différentes séries, dont chacune peut être différemment sensible au champ magnétique. Une prudence extrême est donc nécessaire dans l'interprétation des variations observées.

Deux caractères résultants de ces mesures attirent notre attention: 1) l'inégale modification des raies d'une série et 2) l'augmentation de l'intensité de certaines séries.

Imaginons des paquets des raies non dissociées dans le photométrage. formant les termes de ce que nous croyons une série. Si même les raies analogues d'une série unique entrant dans la composition des différents paquets sont affaiblies au même degré dans tous les termes, il n'en sera pas de même de leur somme, c. à d. de l'intensité de tout le paquet et nous constaterons une inégale modification des termes d'une série (supposée comme composée des doublets purs).



Malgré donc les observations multiples indiquant la variation inégale des différents termes d'une série on ne peut pas, je crois, considérer cette propriété comme définitivement établie. Il serait de toute nécessité de reprendre ces mesures en utilisant des fortes dispersions. Au contraire, l'augmentation de l'intensité observé par G e n a r d est certainement réelle et ne peut pas résulter d'une superposition des effets de diminution.

§ 3. Pour toutes les molécules examinées jusqu'à ce jour:  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$ ,  $I_2$ , l'influence du champ magnétique varie avec leur état d'excitation. C'est Turner qui le premier aborda ce sujet pour  $I_2$  en étudiant aussi bien les diverses séries de résonance que la fluorescence à spectre de bandes excitée au moyen des bandes de largeur de 50—100 Å du spectre continu, isolées au moyen d'un monochromateur. Les résultats des recherches de Turner pour  $I_2$  sont représentés par la courbe de la fig. 2. Elle représente la partie restante dans le champ magnétique de 18500 G de la fluorescence excitée soit monochromatiquement ( $\bigcirc$ ) soit au moyen des bandes du spectre continu ( $\Delta$ ). Les points



correspondent aux différents états excités de la molécule qui, comme on le voit, possède les sensibilités magnétiques variables avec l'état d'excitation.

En comparant les nombres quantiques de rotation pour les diverses séries de résonance en rapport avec leur affaiblissement par le champ. Turner remarque que la rotation des molécules n'intervient pas d'une façon sensible dans le phénomène d'extinction magnétique de la fluorescence. Le fait que les points correspondant aux séries isolées se placent sur la même courbe obtenue pour les bandes, dans l'émission desquelles prennent part les molécules pourvues de quantas de rotation fort différents, appuit évidemment la conclussion ci-dessus de Turner.

Le facteur important pour la sensibilité magnétique d'une molécule paraît donc résider dans l'état d'oscillation et cela surtout dans l'état excité de la molécule.

Le tableau l ci-joint résume les données que nous possédons actuellement à ce sujet.
I,		le <sub>2</sub>		$S_2$		Se 2				
λ exc.	Q%	υ'	λ exc.	Q %	λ exc.	Q	λ exc.	ט''	série	Q%*)
<b>58</b> 53	0	16	4358	34	2894	t. fort.	4047	- 1	a b	8 - 45
5792	10	17	4046	15	2968	ass.fort.		0	b	— 12
5771	10	18	$H = 26000 \ G$ (Smoluchowski)		3021	appréc		0	С	+ 25
5462	40	27			3126	t faible		- 1	a	- 5
5086	0 - 25	50			3132	0			c	+ 37
H = 12500 G						négat. assez		-+ 2	a b c	$^{\circ + 20}$ + 9 + 47
(Turner)				3126	fort.		+ 3	a	+40 $+52$	
					3132	assez fort.			a	+ 42
								4	b C	-10 + 46
				H = 4	0000 G	1	H = 40	0000 G		
					(Ger	nard)		(Gen	ard)	

Tableau I.

\*) d'après le graphique de la fig. 6 Physica II, 1935, p. 333.

Q désigne ici affaiblissement relatif:  $Q = \frac{I - I_m}{I}$ .

On voit que pour toutes les molécules étudiées jusqu'aujourd'hui la longueur d'onde excitatrice, donnant les états d'excitation différents, a une influence notable sur la sensibilité magnétique de la fluorescence.

Les résultats de Turner indiquent clairement que la sensibilité magnétique ne croît pas toujours avec le niveau d'excitation. Mais les données que nous possédons actuellement sont complètement insuffisantes pour permettre de fixer le rôle de la hauteur du niveau.

Nous ne pouvons dire que ce que nous apprend l'expérience: certains états sont mieux appropriés que les autres au retour à l'état normal sans rayonnement.

§ 4. L'extinction magnétique des séries de résonance, l'attaque égale de tous les termes dans  $I_2$  et différent, semble-t-il, pour  $Te_2$ ,  $Se_2$ ,  $S_2$ , la sensibilité magnétique variable avec l'état d'excitation, voilà les constatations fondamentales que les recherches expérimentales nous ont don nées. Leur interprétation suffisamment générale manque cependant.

L'effet lui même serait p. a. d. banal si les changements observés d'intensité se ramenaient à une variation, sous l'action du champ, du nombre des molécules activées par le faisceau incident. Il aurait une grande importance si l'action du champ se rapportait au phénomène même de l'émission de la fluorescence par les molécules activées.

Le premier cas serait celui où le champ magnétique aurait modifié l'absorption de la lumière excitatrice.

La première idée qui se présente est celle du rôle eventuel de l'effet Zeeman. S'il est certain qu'en général il peut intervenir, dans les cas examinés jusqu'à maintenant il ne peut jouer qu'un rôle plutôt secondaire.

Supposons que par l'effet Zeeman les raies d'absorption sont déplacées de façon que le nombre des molécules excitées devient plus faible. Le retour à l'état normal va donner l'intensité plus faible de la lumière, ce que nous interpréterons comme l'extinction de la fluorescence. Mais dans les recherches expérimentales, à cause de faible intensité de la fluorescence, nous travaillons à faible dispersion et il est certain que les diverses composantes zeemaniennes ne seront nullement dissociées. Or, l'intensité de toutes les composantes est égale à l'intensité de la raie non décomposée; par conséquent, la décomposition zeemanienne dans l'émission laissera intacte la distribution des intensités entre les diverses raies, quoique la fluorescence globale sera plus faible.

En d'autres mots, l'affaiblissement observé des toutes les raies d'une série de résonance doit être égal. C'est ce qu'on observe effectivement dans  $I_2$ .

Mais, remarquons le immédiatement, l'analyse de l'extinction de la fluorescence en fonction du champ demanderait la connaissance exacte de distribution d'intensité aussi bien dans les raies incidentes que dans les raies d'absorption, ainsi que des déplacements zeemaniens de ces dernières. Actuellement aucune molécule n'est pas connue à ce degré.

D'ailleurs Wood et Ribaud (10) ont vainement cherché l'effet Zeeman pour les raies de  $I_2$  tombant à intérieur de la raie verte du mercure.

Dans le champ de 20000 G le déplacement, s'il existe, doit être sensiblement plus faible que la largeur de la raie elle même. Et cependant l'extinction de la fluorescence atteint dans ces conditions 50%. Il est donc certain que cet effet ne peut pas être rendu responsable pour l'extinction magnétique.

Le cas de  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$  n'est pas aussi clair. Il est certain que l'effet Zeeman peut intervenir<sup>1</sup>), mais nous ne pouvons pas dire actuellement quelle est son importance. Pour  $Se_2$  les bandes d'absorption semblent correspondre au passage <sup>1</sup>2 <sup>1</sup>2 n'admettant pas l'effet Zeeman et cependant le champ magnétique amène des fortes variations de l'intensité de la flu-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Comme l'indique pour  $S_2$  et  $Te_2$  Agarbiceanu (12).

orescence. On peut tenter d'aplanir cette difficulté, comme le fait Gen a r d, en invoquant les raies à nombre quantique de rotation élevé amenant la possibilité de l'effet Zeeman par suite d'un découplage du moment orbital par rapport à l'axe des noyaux.

Toutefois, même si dans certains cas l'effet Zeeman joue un rôle important, il ne pourrait pas servir de base d'une explication de l'affaiblissement inégal des différents termes des certaines séries de résonance. Les  $\Delta v$  zeemaniens sont évidement très faibles en comparaison avec les  $\Delta v$ des niveaux d'oscillation et par conséquent toutes les composantes resteront non dissociées (dispersion de l'ordre de 15-5 Å par mm) et la somme des intensités restera sans changement.

Déjà Steubing jugea possible de conclure de ses recherches que la modification éventuelle d'absorption ne peut être rendue responsable de l'extinction magnétique. Et dès le début des recherches l'idée d'interprétation était dirigée dans un autre sens, tout en évoluant, bien entendu.

Franck et Grotrian (11) ont émis l'hypothèse d'une dissociation magnétique des molécules, l'idée qui cependant ne s'est trouvée pas confirmée par les recherches d'Oldenberg (6). Ce même auteur a montré d'une façon directe que l'absorption de  $I_2$  n'est pas modifiée par le champ. C'est à Turner que nous devons un travail important (4) dout les résultats l'ont conduit à modifier l'hypothèse de Franck et Grotrian. En étudiant l'influence de  $\lambda$  excitatrice sur l'extinction magnétique il a obtenu la courbe de la fig. 2 qui est signalée plus haut et qui le fait penser à une analogie avec le phénomène de la prédissociation.

L'extinction magnétique apparaît à une certaine fréquence d'excitation, augmente avec cette dernière, passe par un maximum pour diminuer de nouveau.

Or, dans le phénomène de prédissociation il s'agit d'une interaction entre les états stables et instables de la molécule et qui est liée avec une diminution de la vie moyenne de la molécule excitée.

La probabilité de passage de l'état stable, caracterisé par la courbe potentielle A à minimum prononcé, à l'état instable dont la courbe B est dépourvue de minimum est la plus forte au voisinage des points de croisement de ces deux courbes.

Il est évident que le passage de l'état excité A à l'état D diminue la fluorescence, ce passage ayant lieu sans rayonnement.

Il faut admettre que dans le phénomène d'extinction magnétique de la fluorescence le champ amène un certain couplage entre les états stable et instable et qu'ainsi le premier partage partiellement l'instabilité du second et inversement. De cette facon le champ magnétique donne une probabilité finie d'une dissociation de la molécule d'un état excité stable. En se basant sur cette idée J. K. V an V l e c k (13) a développé une première théorie de l'extinction magnétique de la fluorescence de  $I_2$ . Les dernières recherches de M u l l i k en ont fixé les courbes d'énergie correspondant aux bandes de la molécule de  $I_2$  dans le visible. La fig. 3 montre ces courbes. Le niveau normal de la molécule est  $\Sigma^+$ : une excitation l'amène



à l'état stable  ${}^{*}\Pi_{a}^{+}$ . Les courbes  ${}^{*}\Pi_{a}^{-}$  correspondent aux niveaux instables dont l'un:  ${}^{*}\Pi_{on}^{-}$  serait très proche de niveau  ${}^{*}\Pi_{ou}^{+}$ . En dehors du champ magnétique le passage  ${}^{*}\Pi_{ou}^{+} \rightarrow {}^{*}\Pi_{ou}^{-}$  est interdit par la règle de sélection.

Van Vleck montre que le champ magnétique crée un couplage entre ces états et dont la conséquence est la suppression de la règle de Kronig  $\Delta J = 0$ . Dès lors le passage originairement interdit devient possible et les molécules pourront passer de l'état excité à l'état normal  $\Delta J = 0$ . Les courbes  ${}^{*}\Pi_{ou}^{+}$  et  ${}^{*}\Pi_{ou}^{-}$  en réalité ne se croiseraient pas mais bien se rapprocheraient étroitement sans se confondre toutefois.

Nous savons qu'en général la prédissociation est la plus probable au voisinage des points de croisement des courbes d'énergie. Mais il n'est pas impossible que la prédissociation ait lieu dans le cas où les courbes sans se croiser se rapprochent suffisamment. La loi F r a n k - C o n d o n interdit une prédissociation sensible si les courbes ne sont pas très proches; c'est cela qui fait comprendre pourquoi en dehors du champ magnétique la molécule à l'état <sup>3</sup> $\Pi_{ou}^{+}$  ne prédissocie pas par la rotation seule. Mais le champ magnétique peut amener une prédissociation par la courbe <sup>8</sup> $\Pi_{ou}^{-}$ si les deux courbes <sup>3</sup> $\Pi_{ou}^{+}$  et <sup>9</sup> $\Pi_{ou}^{-}$ , sans se croiser, parcourent l'une assez étroitement au voisinage de l'autre dans l'interval assez large de r. Mais il est impossible de fixer aujourd hui quel rapprochement des courbe d'énergie est nécessaire pour qu'une interaction dans le champ magnétique puisse se manifester.

Remarquons en outre que les états  ${}^{*}\Pi_{ou}^{+}$  et  ${}^{*}\Pi_{ou}^{-}$  sont les seuls pour les quels le champ magnétique peut amener une prédissociation non existante en dehors du champ.

Van Vleck établit que la probabilité de passage d'une molécule excitée  ${}^{s}\Pi_{ou}^{+}$  par l'état  ${}^{s}\Pi_{ou}^{-}$  est donnée par  $bH^{2}$ , où b est une constante propre à deux niveaux d'oscillation (v', v'').

Si on désigne par *a* la probabilité de passage  ${}^{3}\Pi_{\mu}^{+} \rightarrow {}^{1}\Sigma_{k}^{+}$  donnant la radiation, on obtient pour l'extinction relative *Q* dans le champ *H* 

$$Q = \frac{b H^2}{a + b H^2}$$
 (1)

Il est intéressant de remarquer que dans la formule donnant la probabilité de la prédissociation  $bH^2$  intervient le nombre quantique d'oscillation v' tandis que celui de rotation manque<sup>1</sup>).

Il en résulte donc que la sensibilité magnétique de la molécule dépend de son état d'oscillation, mais se trouve indépendante de sa rotation. Or, c'est précisément ce caractère qui semble résulter des recherches de Turner.

Les séries de résonance correspondant aux différents quanta d'oscillation et de peu différents quanta de rotation montrent la sensibilité magnétique très différente.

On obtient ce résultat en admettant que le moment d'inertie de la molécule est assez grand pour qu'on puisse négliger la modulation rotationnelle de la courbe d'énergie.

Au contraire, l'extinction ne diffère pas sensiblement dans les cas où les quanta d'oscillation sont proches, ceux de rotation fort différents. C'est ce que Turner exprime en disant que la valeur de l'éuergie de rotation n'a pas d'influence sur le phénomène d'extinction magnétique.

D'après la théorie de Van Vleck l'affaiblissement de la fluorescence en fonction du champ est donné par la formule (1). Cette formule est valable pour toutes les raies d'une série de résonance, mais les constantes sont différentes pour les diverses séries de la même molécule. Il résulte donc qu'on ne peut pas chercher à l'appliquer à la fluorescence excitée au moyen de la lumière blanche.

Les résultats expérimentaux, fort peu nombreux d'ailleurs, ne paraissent pas concordants. De plus, étant donné les conditions de mesures. les résultats ne sont pas bien souvent comparables.

Steubing (5) excitant la fluorescence par la lumière blanche a trouvé que la partie rouge du spectre de fluorescence subit un affaiblissement beaucoup plus faible que la partie jaune-verte. Cependant ce résultat n'a pas pu être retrouvé par O. Ol denberg (6). Cet auteur a montré que le champ magnétique ne modifie nullement la position de maximum d'intensité du spectre de fluorescence, ce qui aurait nécessairement lieu si l'extinction n'était pas la même dans les différentes parties du spectre.

Par les mesures spéciales Oldenberg a trouvé que, comme dans l'émission, le champ magnétique n'amène aucune modification dans la distribution d'intensité du spectre d'absorption.

L'analyse d'un tel résultat est bien difficile actuellement. Admettons, en effet, comme établi pour  $I_2$  égal affaiblissement de tous les termes d'une série de résonance. Il est certain d'autre part, (voir § 3), que les différentes séries sont éteintes par le champ magnétique à un degré fort différent, fonction de v'. Il faudrait donc plutôt s'attendre à ce que la somme de toutes les séries (v', v'') c. à. d. le spectre de bandes excité par la lumière blanche soit inégalement affaiblie par le champ. Mais étant donné le peu de séries dont l'extinction a été étudiée il est impossible de dire quel rôle dans l'affaiblissement du spectre complet de fluorescence joueraient les différences de sensibilité des divers états particuliers v'. C'est donc l'étude des multiples séries de résonance qui présente plus d'intérêt. Pour celles-ci le phénomène est, en effet, sensiblement plus simple, mais les mesures sont plus délicates, puisqu'elles se rapportent au photométrage des raies isolées.

Pour  $I_2$  la formule (1) de Van Vleck est appliquable: la théorie était faite pour cette molécule.

En vue de la vérification de cette loi J. G e n a r d (3), (14) a entrepris l'étude expérimentale des intensités des termes +1 et +3 de la série excitée par  $\lambda$  5461 de Hg dans la vapeur de  $I_2$  placée dans le champ magnétique. D'après les valeurs numériques obtenues sont construites les courbes de la fig. 4.



Ces courbes ont l'allure générale conforme à la loi de V an V l e c k. On constate la variation faible de  $I_m/I_0$  dans les champs peu intenses (tangente horizontale pour H = 0); elle s'accentue graduellement pour les champs plus forts pour diminuer de nouveau et tendre vers zéro dans les champs très forts. Un point intéressant est à noter. On trouve facilement que la courbe théorique (1) a un point d'inflexion pour Q = 0.25. Or les courbes expérimentales de G c n ar d ont également un point d'inflexion pour H = 15000 G et en ce point Q = 0.25. Concordance fort intéressante. Étant donné que les deux raies photométrées appartiennent à la même série de résonance, les constantes a et b sont les mêmes et par conséquent les points devraient donner une seule courbe. Il est probable que les écarts sont dus aux erreurs expérimentales.

La comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie est plus claire si on représente cette relation en coordonnées  $\frac{H^2}{Q}$  et  $H^2$ : la formule de Van Vleck s'écrit alors

$$\frac{H^2}{Q} = H^2 + \frac{b}{a} ,$$

en représentant ainsi une droite.

I a fig. 5 donne ce graphique.



On voit bien que cette relation est rectiligue pour les champs magnétiques H > 20000 G. Dans ce domaine la loi de V a n V l e c k représente donc bien le phénomène. Dans les champs plus faibles l'affaiblissement est beaucoup plus fort que ne l'exige cette loi.

Il ne faut pas oublier évidemment que pour les champs faibles l'extinction Q est petite et les mesures sont entachées d'erreurs plus fortes; toute erreur sur Q se fera sentir d'autant plus que H est plus faible. Maisles écarts paraissent trop grands et trop réguliers pour qu'on puisse les attribuer aux erreurs et imperfections des mesures. En les admettant comme réels il faudrait en conclure qu'outre le phénomène de la prédissociation magnétique envisagée par la théorie de V an Vleck il existe encore un autre facteur amenant l'extinction de la fluorescence. Ce facteur jouerait le rôle important pour les champs faibles, mais il n'interviendrait pas d une façon sensible dans les champs forts.

Ce point est à éclaircir et les recherches dans ce sens sont déjà en cours dans notre laboratoire.

(Une remarque se présente cependant à propos de ces résultats. Le graphique de la fig. 5 motre que la formule (1) cesse d'être applicable pour H < 20000 G. D'autre part la position du point d'inflexion pour Q = 0.25, ce qui est conforme à la formule (1), correspond à H = 15000 G, c. à d. se trouve dans le domaine où la loi n'est plus appliquable).

En examinant l'ensemble des ces resultats, il semble légitime de conclure que la théorie de V an V l e c k liant le phénomène d'affaiblissement magnétique de la fluorescence de  $I_2$  à la prédissociation amenée par le champ est juste et se trouve confirmée par l'expérience.

Cette théorie étant faite pour  $I_2$  il serait oiseux de vouloir l'appliquer à d'autres molécules. Toutefois l'idée fondamentale de Turner d'une prédissociation magnétique servira probablement de base aussi blen pour les développements théoriques que pour ligne directrice des recherches expérimentales.

Une attention particulière mérite le cas remarquable observé par Genard de l'augmentation de l'intensité des certaines séries de  $S_2$ ,  $Se_2$ , par l'action du champ magnétique. Il est peu probable qu'on puisse invoquer ici le phénomène de Zeeman, étant donné l'importance des variations observées et la petitesse de déplacement zeemanien.

Mais il faut mentionner la possibilité théorique des variations positives ou négatives d'intensité résultant des effets des perturbations induites. La perturbation induite dans les raies d'absorption (surtout des raies l'éjà normalement perturbées) par le champ magnétique peut dépasser en conséquence l'effet Zeeman. Les observations des S c h m i d et G e r  $\overline{0}$  (15) sur le spectre de *CO* donnent un exemple intéressant.

Une telle augmentation d'intensité ne peut pas résulter non plus d'une prédissociation magnétique, entendue dans le sens défini plus haut.

Mais Agarbiceanu (16), en discutant les observations de Genard, invoque dans un essai d'explication l'idée d'un couplage magnétique entre deux états. Il suggère la possibilité théorique suivante. Le niveau excité A n'est pas complètement stable. Tout proche de ce niveau

se trouverait un niveau stable B dont les propriétés de symétrie serait telles que le passage A—B serait interdit par les règles de selection. Imaginons que le champ magnétique produise un couplage entre les niveaux Aet B. De ce fait la stabilité partielle du niveau A primitivement instable sera augmentée et par conséquent la probabilité de passage à l'état normal avec rayonnement va croitre, donc une fluorescence dont A serait le niveau excité va augmenter en intensité <sup>1</sup>).

Nous voyons donc que dans les essais d'interprétation on invoque les états spéciaux de la molécule qui, tout en existant, n'interviendraient cependant dans le phénomène de fluorescence qu'en présence du champ magnétique.

Le point important dont l'explication présente des graves difficultés et qui demande par conséquent des nouvelles recherches est celui de l'affaiblissement inégal des raies d'une série de résonance, car ce fait exigerait l'existence d'une perturbation de l'état normal non excité de la molécule.

§ 5. Nous avons vu plus haut comment on peut rendre compte du phénomène de l'affaiblissement de la fluorescence de  $I_2$  dans un champ magnétique par la prédissociation magnétique.

A mesure que la probabilité d'un passage sans rayonnement entre l'état activé et l'état normal augmente, la vie moyenne  $\tau$  de l'état excité diminue et en vertu de la relation de H e i s e n b e r g la largeur  $\delta$  de ce niveau augmente  $\left(\delta \tau = \frac{\hbar}{2\pi}\right)$ . La prédissociation a donc pour effet un élargissement des raies. On pourrait probablement retrouver directement ce caractère en travaillant à dispersion suffisamment élevée.

C'est I. I. A g a r b i c e a n u (17) qui a tenté de mettre en évidence cet élargissement en photographiant (dans le champ magnétique de 12500 G) des raies d'absorption de  $I_{\circ}$  situées à l'intérieur de la raie verte du Hg au moyen d'un spectrographe à échelons. Le résultat a été négatif, aucun élargissement n'a pas été observé. Au contraire, A g a r b i c e a n u a obtenu l'indication d'un amincissement de ces deux raies. L'interprétation de ce dernier résultat qu'on ne peut pas évidemment nier est plutôt délicat. En le discutant G e n a r d (18) le considère comme un effet secondaire d'un élargissement d'une troisième raie située entre les deux raies principales. D'ailleurs A g a r b i c e a n u (19) en utilisant le champ de 32000 G a observé les mêmes raies sans changement de leur largeur.

<sup>1)</sup> Voir la remarque de M. Pringsheim dans la discussion se rapportant à cette communication.

D'autre part W. Kessel dans un travail non publié n'a pas pu retrouver cet effet en utilisant comme appareil dispersif l'interféromètre multiple de Gehrke-Lau de pouvoir séparateur très élevé (1.100.000).

Le procédé d'observation directe de la largeur des raies est cependant assez peu sensible; l'élargissement pour être perçu doit dépasser sensiblement la largeur dopplerienne qui est une centaine de fois plus grande que la largeur naturelle de la raie. Mais l'élargissement des raies se manifeste également par une absorption globale plus forte, résultant d'une absorption additionnelle dans les ailes élargies des raies. Pour  $I_2$  Old e nberg (6) chercha en vain une augmentation d'absorption résultant de l'action du champ magnétique.

Puisque depuis on a mis en évidence l'influence du champ magnétique sur la fluorescence d'autres vapeurs, il était tout indiqué d'examine: leur absorption a ce point de vue.

La vapeur de  $S_2$  semblait bien appropriée à ces essais. Son spectre étudié entre 3309 et 2400 Å par C h r i s t y et N a u d é (20) présente deux régions de prédissociation situées vers 2790 et 2615 Å (v' = 10, 11.....). Les bandes entre 3300 et 2799 ont au contraire une structure rotationnelle bien nette. C'est surtout ce domaine qui est intéressant. L'étude faite par J. G e n a r d (21) dans le champ de 25500 G a donné les résultats bien nets. Aucune modification n'a pas été observée aussi bien dans le domaine de la prédissociation naturelle qu'au delà. Au contraire, dans multiples ban des qui précèdent la prédissociation,  $\lambda > 2790$  Å, on constate une forte augmentation d'absorption dont l'estimation subjective dans l'échelle 0-10 est donnée dans le tableau II.

v' "	0	1	2	3
0			1	1
1		6	6	5
2	3	5	4	2
3	5	7	9	4
4	7	8	7	9
5	9	9	7	
6	10	8		
7	10	9	}	
8	9	7		
9	2	5		
10	0			
11	0			
12	0			
13	0			

Tableau II.

Il est important de remarquer que l'influence du champ magnétique se termine au niveau v' = 9 qui est le dernier niveau avant la prédissociation naturelle.

Cette augmentation d'absorption du champ magnétique peut être aisément interprétée, comme le fait G e n a r d, par une prédissociation induite par le champ.

Les courbes de la fig. 6 résultant de l'analyse de N a u d é et C h r is t y correspondent à: l'etat normal  ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ , l'état excité stable  ${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$ , l'état excité instable  ${}^{3}\Pi_{u}$  qui donne lieu à deux prédissociations naturelles  $P_{1}$  et  $P_{2}$ .



Pour rendre compte de la prédissociation magnétique il faudrait supposer l'existence d'un niveau caractérisé par une courbe telle que X, niveau qui normalement ne combinerait pas avec  ${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$ , mais qui serait suffisamment proche de ce dernier afin que le champ magnétique puisse, en brisant la règle de sélection, faire naître entre eux un couplage, ce qui amène l'élargissement des raies. Le point M doit être tout proche de  $P_{1}$ , étant donné que la prédissociation magnétique suit immédiatement (v' = 9) la prédissociation naturelle (v' = 10). C'est le premier cas, je crois, de la constatation d'une prédissociation magnétique dans l'absorption. Les résultats ci-dessus de J. Genard sont appuyés par le récent travail de V. Kondratjew et E. Olsson (22) sur la prédissociation induite de S. par les gaz étrangers. Ces auteurs ont mis en évidence une prédissociation induite par  $N_2$  qui commence également au niveau v' = 9, mais qu'on ne peut suivre que jusqu'à le niveau v = 4. La prédissociation magnétique s'étend plus loin.

Remarquons cependant que d'après Rosen, Désirant et Duchesne (27) la courbe donnant la prédissociation naturelle ne serait pas une courbe de répulsion, mais aurait un faible minimum. Aussi dans son rapport présenté à notre réunion, Rosen fait valoir les arguments en faveur d'une autre forme des courbes qui sont présentées sur la fig. 5 de son rapport.

Il est évident que dans l'augmentation de l'absorption nous avons un facteur qui intervient dans les variations observées de la fluorescence. Remarquons cependant qu'au domaine spectral des bandes d'absorption dont le renforcement magnétique a été mis en évidence, appartiennent aussi bien les raies  $\lambda$  3126, 3132 *Hg* excitant les séries de résonance renforcées par le champ que les raies  $\lambda$  2894, 2968, 3021, 3126 *Hg* domant les séries affaiblies par le champ. Du fait de renforcement des bandes d'absorption il ne résulte pas nécessairement une augmentation de l'intensité de la fluorescence.

§ 6. Les cas connus d'une prédissociation induite des molécules diatomiques par la pression sont assez nombreux:  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $N_2$ ,  $Te_2$ ,  $S_2$  (23). Il est clair qu'une telle prédissociation influence également la fluorescence éventuelle de ces molécules. Le fait de l'extinction de la fluorescence par suite de l'augmentation de la pression soit de la vapeur étudiée elle même, soit d'un gaz étranger est bien connu. Si sur une vapeur manifestant la prédissociation induite par la pression on fait agir le champ magnétique, les deux effets vont être cumulés et l'extinction de la fluorescence sera évidemment plus forte.

D'après les observations de R. W. Wood, à mesure que la pression de la vapeur de  $I_2$  augmente, l'action du champ magnétique sur la fluorescence devient de moins en moins sensible.

Nous devons une belle étude de cette question à W. B e r g (24) qui a effectué des mesures photométriques soignées de l'affaiblissement de l'intensité de la fluorescence de  $I_2$  par les gaz et le champ magnétique agissant soit séparement soit simultanément. Il a pu ainsi déterminer expérimentalement l'affaiblissement magnétique relatif  $\frac{(\Delta I)_m}{I}$  dans les conditions différentes. D'autre part, on peut calculer quel devrait être cet affai-

10

blissement  $\frac{(\Delta I)'_{M}}{I}$  si les effets de la pression et du champ magnétique s'ajoutaient sans aucune modification.

Les graphiques de la fig. 7 représentent les résultats. Les courbes continues correspondent à l'action simultanée du champ magnétique et de la pression telles qu'elles résultent des mesures; celles à trait interrompu sont tracées en admettant l'additivité de deux affaiblissements cités ci-dessus.



On voit que l'action simultanée donne l'affaiblissement plus fort que cela ne résulterait de la loi de l'additivité. Le champ magnétique exerce une influence plus forte sur un gaz dont la fluorescence est déjà partiellement diminuée par la pression.

Si toute action se ramenait à la prédissociation induite, il faudrait conclure que le couplage magnétique entre le niveau excité stable et le niveau instable conduisant à la dissociation est plus fort, si par l'action de la pression le passage normalement interdit est déjà partiellement réalisé. Il serait intéressant de savoir à quel point ce fait correspond à des conceptions théoriques sur la prédissociation induite.

Une autre conception donne Berg en disant que le champ magnétique amenant la rupture de la règle de selection augmente en même temps le diamètre de choc des gaz étudiés; sous la même pression le nombre des chocs est plus élevé dans le champ magnétique qu'en dehors de lui.

Toutes ces données ne se rapportent qu'à la fluorescence de  $I_{i}$ . Nous n'avons aucune observation concernant d'autres vapeurs comme  $S_2$ .  $Se_2$ ,  $Te_2$ , pour lesquelles l'influence du champ magnétique a été cependant mise en évidence.

Les mesures de Berg se rapportent à l'excitation par la lumière blanche et correspondent donc a une multitude des séries de résonance. Nous avons vu que les multiples recherches, dont nous avons parlé plus haut, ont mis en évidence la sensibilité magnétique différente des diverses séries. Les mesures de Berg ne donnent donc que certaines moyennes des termes dont les valeurs relatives ou leurs variations ne nous sont pas connues. En effet, nous n'avons pas encore des données suffisantes concernant l'action de la pression de la vapeur étudiée elle même ou bien celle des gaz étrangers sur les différentes series.

D'après les recherches de R a m s a u e r (25), la série excitée dans  $I_x$  par les raies de Na semble être éteinte, par suite de l'addition de  $O_z$ , un peu moins que celle excitée par les raies de Cd. Parmi les raies d'une même série, celles de plus grande longueur d'onde seraient en général moins affaiblies. Ces particulatités n'ont cependant pas été signalées par d'autres expérimentateurs et leur étude demanderait à être reprise.

D'autre part, les mesures de l'intensité totale de la fluorescence limitée du moyen des filtres colorés indiquent également l'extinction inégale des différentes parties du spectre.

C'est ainsi p. ex. que W. Berg obtient des différences notables dans l'affaiblissement de la fluorescence de  $I_2$  par l'argon dans les parties rouge, jaune et verte du spectre. Les constantes de la loi de Stern et Volmer  $I = \frac{I_0}{1+kp}$  ont les valeurs suivantes: rouge 0,531, jaune 1,05, vert 1,31.

La selectivité constatée de cette façon ne permet cependant pas de tirer de conclusion sur la façon de se comporter des différentes séries.

Il serait intéressant de vérifier si l'analogie entre l'action du champ magnétique et celle de la pression sur la fluorescence s'étend également à la sensibilité propre des différents états excités de la molécule <sup>1</sup>).

Il est à noter à ce sujet que F. W. Loomis et H. Q. Fuller (26) ont observé une variation sélective d'absorption de  $S_2$  par la pression de  $O_2$ . Le renforcement d'absorption se manifeste dans les bandes v > 12, augmente avec v' pour atteindre un maximum correspondant à v = 25et diminuer ensuite. Il y a donc une analogie de plus intéressante avec la courbe de sensibilité magnétique de Turner (fig. 2).

Résumant le tout, il ne semble pas douteux que l'action du champ magnétique est lié avec la prédissociation magnétique. Son analyse doit être approfondie tant théoriquement qu'expérimentalement. L'étude de la loi Q = f(H) peut donner les indications précieuses sur le couplage magnétique des états excités de la molécule. Mais en tout cas ce sont des séries de résonance pures qui sont à étudier, en utilisant l'excitation suffisamment fine et la dispersion suffisamment forte. Enfin, l'étude soignée d'absorption dans le champ magnétique s'impose.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Ph. 6, 35, 1921.
- (2) H. Niewodniczański, ZS. f. Ph. 55, 676, 1929.
- (3) J. Genard, C. R. Paris 197, 1104, 1933.
- (4) L. A. Turner, ZS. f. Ph. 65, 464, 1930.
- (5) W. Steubing, Ann. d. Ph. 58, 35, 1919.
- (6) O. Oldenberg, ZS. f. Ph. 57, 186, 1929.
- (7) R. Smoluchowski, ZS. f. Ph. 85, 191, 1934.
- (8) J. Genard, C. R. Paris 198, 816, 1934.
- (9) J. Genard, Physica II, 328, 1935.
- (10) R. W. Wood u. R. Ribaud, Ph. ZS. 15, 650, 1919.
- (11) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Ph. 6, 35, 1921.
- (12) J. J. Agarbiceanu, C. R. Paris 199, 1036, 1934.
- (13) J. K. Van Vleck, Phys. Rev. 40, 544, 1932.
- (14) J. Genard, Physica I, 54, 1934.
- (15) R. Schmidt und L. Gerö, ZS. f. Ph. 94, 386, 1935.
- (16) J. J. Agarbiceanu, C. R. Paris 200, 385, 1935.
- (17) J. J. Agarbiceanu, C. R. Paris, 761, 1933.
- (18) J. Genard, Fluorescence des vapeurs dans le champ magnétique, Paris, 1934, p. 22.
- (19) J. J. Agarbiceanu, Thèse, Paris, 1934, p. 98.
- (20) A. Christy and M. Naudé, Phys. Rev. 37, 490, 903, 1931.
- (21) J. Genard, Physica III, 125, 1936.

1) Cette étude est en voie de préparation.

- (22) V. Kondratjew und E. Olsson, ZS. f. Ph. 99, 671, 1936.
- (23) H. Sponer, Molekülspektren II, p. 119, 1936.
- (24) W. Berg, ZS. f. Ph. 79, 89, 1932.
- (25) G. Ramsauer, ZS. f. Ph. 40, 675, 1917.
- (26) F. W. Loomis, H. Q. Fuller, Phys. Rev. 39, 180, 1932.

27 Rosen, Désirant. Duchesne, Phys. Rev. 48, 916, 1935

#### DISCUSSION.

M. P. Pringsheim:

Wie die Überlegung von Agarbice anu eine Verstärkung bestimmter Resonanzserien durch ein Magnetfeld erklären kann, verstehe ich nicht; ein durch das Magnetfeld ermöglichter Übergang auf ein anderes Elektronenniveau, das keiner Abstossungskurve entspricht, könnte allenfalls das Auftreten einer neuen Serie, keinesfalls aber die Verstärkung einer auch sonst vorhandenen Serie zur Folge haben. Könnte die Verstärkung einer einzelnen Serie nicht doch durch die Vermehrung der Absorption gerade einer einzelnen Linie verursacht sein? Darüber scheinen doch noch keine eindeutigen Messresultate vorzuliegen.

M. S. Pieńkowski:

Je partage totalement le point de vue de M. Pringsheim. L'introduction d'un nouvel état et en particulier d'un état plus stable doit amener l'apparition d'une nouvelle série. Mais l'augmentation observée de l'intensité de la fluorescence dans le champ magnétique, en principe, peut être le résultat d'une absorption plus forte de la raie excitatrice. Cependant, nous n'avons pas encore des mesures convenables d'absorption pour une raie.

M. W. Kessel:

Les travaux d'Agarbicean u présentent une sérieuse objection contre la théorie de Van Vleck. C'est pourquoi il me parut intéressant de les reprendre en me servant d'un interféromètre multiple de Gehrke-Lau. Dans les conditions du travail présentant des possibilités les plus variables, je n'ai pu observer ni élargissement, ni amincissement, ni renforcement des raies d'absorption. L'effet du champ restait toujours nul. Il m'est à présent impossible d'expliquer ce désaccord entre les résultats de mon travail et celui de M. Agarbicean u<sup>1</sup>).

<sup>1)</sup> Note ajoutée à l'épreuve: Quelques semaines après la Conférence, M. A g arbiceanu m'a fait savoir que ses expériences avaient été reprises et qu'elles ont donné le résultat négatif, en accord avec les miennes (voir la Thèse, Paris 1933).

M. P. Swings:

1. Tout comme Prof. P i e ń k o w s k i (fin du § 2), j'ai à croire que les différents termes *élémentaires* d'une série de résonance sont influencés de façon égale par un champ magnétique. Ceci me paraît particulièrement appuyé par une comparaison entre les effets sur les différents termes de résonance et la structure multiple de ces termes examinés à grande dispersion.

2. Pour l'observation de Loomis et Fuller (fin du § 6), voir l'exposé de Rosen.

3. Les courbes V(r) de la fig. 6 peuvent être remplacées (assez avantageusement d'après moi) par les courbes de la fig. 5 du rapport de Rosen.

4. Il y a lieu de distinguer les perturbations et la prédissociation induites, de même que l'augmentation des perturbations par un champ magnétique (voir rapport de Rosen). Ces différents phénomènes semblent devoir prendre une importance capitale en photoluminescence. R. Rom pe (Berlin).

# Lichtquellen.

# Studiengesellschaft f. elektrische Beleuchtung, G. m. b. H. Osram-Konzern, Berlin.

(Eingegangen am 22. Mai 1936).

Im folgenden soll ein Bericht über die Strahlungseigenschaften der Lichtquellen unter dem Gesichtspunkt ihrer Anwendung für Photolumineszenzversuche gebracht werden. Es werden hierbei Lichtquellen im grossen und ganzen für zwei verschiedene Zwecke benutzt: für Absorptions- und für Fluoreszenz-Untersuchungen. Für Absorptionsuntersuchungen ist eine definierte — zum mindesten reproduzierbare — Intensitätsverteilung in einem in dem betrachteten Spektralintervall möglichst kontinuierlichen Spektrum erwünscht. Bei Fluoreszenzuntersuchungen wird dagegen vielfach auch die Herstellung von Strahlungen in engen Spektralgebieten gebraucht. In fast allen Fällen ist eine möglichst hohe Intensität der Strahlung erwünscht.

Diese Übersicht soll deshalb sowohl Auskunft geben über die Verteilung der herstellbaren Strahlung auf die einzelnen Wellenlängengebiete, als auch über die Möglichkeit der Beeinflussung von Intensität und Verteilung der Strahlung. Daneben werden soweit wie möglich Angaben über Konstanz und Reproduzierbarkeit gemacht.

1. Kontinuierliche Strahlung.

a) Wolframglühlampen.

Die ältesten und zugleich verbreitesten Lichtquellen für kontinuierliche Strahlung sind glühende feste Körper. Als strahlender Körper dürfte hauptsächlich Wolfram, in einigen Fällen Kohle in Frage kommen. Handliche Strahlungsquellen sind die Glühlampen, deren Leuchtkörper aus Wolframmetall besteht. Wolfram strahlt wie alle festen Körper selektiv, d. h. die Energie ist nicht auf alle Wellenlängen entsprechend dem sich im Hohlraum einstellenden Strahlungsgleichgewicht verteilt. Zur Berechnung der Intensität der Wolframstrahlung bei bekannter Temperatur müssen die



Abb. 1.

Emissionsvermögen von Wolfram in Abhängigkeit von der Temperatur. Emissionsvermögen λ 3400-6670 Å nach Forsythe u. Christison. Journ. of Opt. Soc. of Am. Bd. 20. S. 396, 1930.

Emissionsvermögen λ 10000-17500 Å nach Messungen von Krefft, 1934. Gesamtemissionsvermögen nach Forsythe u. Worthing. Astrophys. Journ. Bd. 61. S. 146. 1925. nach den Gesetzen für die Hohlraumstrahlung berechneten Intensitäten mir den aus Messungen bekannten, von der Wellenlänge abhängigen Emissionsvermögen multipliziert werden. Den Verlauf des Emissionsvermögens zeigt Abb. 1: die Berechnungen mit den angegebenen Emissionsvermögen sind jedoch nur richtig, wenn eine blanke Wolframoberfläche vorhanden ist, wie z. B. bei Bandlampen. (Eine mit Quarzfenster versehene Bandlampe zeigt Abb. 2). Den Verlauf der Strahlungsintensität in den einzelnen Wel-



Wolframbandlampe mit aufgekittetem Quarzfenster; 8-9 Volt. etwa 17 Amp. bei einer maximalen Leuchtdichtentemperatur im Rot von 2400° abs. (wahre Temperatur 2615° abs.).

lenlängengebieten im Sichtbaren und U. V. zeigt für frei strahlendes Wolfram und für den schwarzen Körper bei verschiedenen Temperaturen Abb. 3. Aus Abb. 4 ist die Verteilung auf das Gesamtgebiet für die Hohlraumstrah lung zu entnehmen. Benutzt man eine Wolframbandlampe, so ist die Errechnung der Intensitätsverteilung aus der Messung der Leuchtdichtentemperatur (schwarze Temperatur) in einem durch Filter ausgesonderten Spektralbereich möglich. Man misst die Leuchtdichte meist mit einem Fadenpyrometer im roten Spektralbereich. Der Zusammenhang zwischen wahrer Temperatur und schwarzer Temperatur im Rot ( $\lambda = 6650$  Å) ist aus Abb. 5 zu ersehen.

Der Leuchtkörper der normalen Glühlampen besteht aus einem zu einer Wendel gewickelten Wolframdraht. Längs des Leuchtkörpers wechselt infolge der gegenseitigen Zustrahlung der einzelnen Teile die Strahlungsintensität. An den sichtbaren inneren Stellen, in denen die Strahlung durch vielfache Reflexion am weitesten "geschwärzt" ist, erreicht die Strahlungsintensität im Gebiet sichtbarer und U.V.-Strahlung etwa den doppelten Wert, den sie an der frei strahlenden Oberfläche hat.





Spektrale Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers und von Wolfram ----.

In den einzelnen Wellenlängenbereichen ist die durch diese "Schwärzung" bewirkte Intesitätszunahme jedoch nicht die gleiche. Die Intensitätsverteilung ändert sich somit. Sie schwankt zwischen der Verteilung von frei strahlendem Wolfram und der des schwarzen Körpers. Durch das nach kurzen Wellenlängen steigende Absorptionsvermögen des Wolframs ist die Intensität der Strahlung des frei strahlenden Wolframs im kurzwelligen





Anteil der Strahlung des schwarzen Körpers, der in den Bereich der Wellenlängen von  $0 \rightarrow \lambda$  fällt.





Farbtemperatur  $T_I$  und schwarze Temperatur  $T_s$  im Rot ( $\lambda = 6,65.10^{-5}$  cm) in Abhängigkeit von der wahren Temperatu  $T_w$  für Wolfram. Gebiet relativ zu der der Hohlraumstrahlung erhöht (etwa um 12% bei 2500° zwischen Rot und Blau).

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, bringt eine Steigerung der Temperatur eine starke Intensitätserhöhung vor allem im kurzwelligen Gebiet. Es ist jedoch eine starke Überhitzung der Wolframdrähte bis in die Nähe des Schmelzpunktes wegen der grossen Verdampfungsgeschwindigkeit des Wolframs nicht möglich. Die Lebensdauer der Lampen nimmt bei höherer Temperatur sehr schnell ab. Die Tabelle I zeigt dies für Lampen, die normalerweise bei einer Maximaltemperatur von 2450° abs (Farbtemperatur 2493°) brennen.

Maximal Temperatur	Farbtempe- ratur	Lichtausbeute HLm Watt*)	Lebensd uer in %	
2300° abs.	2335° abs.	7,7	1496	
2400 "	2440 "	9,9	246	
2450 "	2493 "	11,3	100	
2500 "	2546 "	12,4	45	
2600 "	2652 "	15,2	9,4	
2700 "	2758 "	18,2	2,3	

Tabelle I.<sup>1</sup>).

\*) Von I. Lm auf HLm umgerechnet mit Faktor 1, 14.

Ausser auf die Lebensdauer hat die Überlastung grossen Einfluss auf die zeitliche Gleichmässigkeit der Strahlung. Bei gewöhnlicher Belastung sind Wolframlampen, nachdem sie einmal eingebrannt sind, ausserordentlich konstant, d. h. die Strahlung ändert sich über lange Zeit nicht, wenn die Leistungszufuhr konstant bleibt.

Brennt man dagegen Lampen mit Überlastung, so ändert sich infolge der erhöhten Verdampfungsgeschwindigkeit nicht nur die Drahtdicke und damit bei Zufuhr gleicher Leistung die Strahlungsdichte, sondern auch die Glasabsorption infolge Schwärzung der Wand durch den Niederschlag. Da die Belastbarkeit der Lampen mit der Dicke des Wolframdrahtes zunimmtist es zweckmässig, um möglichst hohe Intensitäten mit Glühlampen zu erhalten, Wolframlampen mit dicken Drähten zu verwenden. An fertigen Lampen sind für geringe Leistungen kleine Autoscheinwerferlampen (6 Volt, Stromstärke bis zu etwa 6 Amp), für grössere Leistungen Kinopro iektionslampen vorhanden.

Die höchstbelastbaren Lampen dieser Art sind die 900 Watt/15 Volt und 30 Volt-Lampen, die bei einer Lebensdauer von ca. 100 Std. Maximaltemperaturen von etwa 3200° haben.

<sup>1)</sup> Nach W. E. Forsythe u. A. G. Worthing, Journ. Opt. Soc. 61, 146, 1925.

Eine Lampe mit Quarzfensteransatz und wendelförmigen Leucht körper für 7 Amp. 24 Volt wird für eine Leuchtdichtentemperatur im Rot von ca. 2800° abs. (d. h. einer wahren Temperatur von ca. 3150° abs.) her gestellt (Abb. 2 a).



Lampe mit einer Wolframwendel und aufgekittetem Quarzfeister (7 Amp. 24 Volt).  $T_s$  2800° abs.  $T_w$  3120° abs.

Beleuchtet man etwa eine Mattscheibe mit einer Glühlampe, nutzt also die Strahlung sämtlicher Teile der Wendel aus, so gibt die Messung der sogenannten Farbtemperatur<sup>1</sup>) einen guten Anhaltspunkt für die im Gebiet von etwa 3500 Å bis 7000 Å vorhandene Intensitätsverteilung. Man rechnet mit der Intensitätsverteilung wie sie beim schwarzen Körper dieser Temperatur vorliegt.

Die Farbtemperaturen einiger normaler Lampen sind in Tabelle II angegeben. Die Maximaltemperaturen der Leuchtkörper liegen nur etwas, meist 20-50°, höher.

Wolfram ist das höchstschmelzende Metall; Graphit und eine Reihe von Verbindungen haben zwar erheblich höhere Schwelzpunkte (vgl. Tabelle III), doch sind Graphitfäden als Leuchtkörper infolge des hohen Dampfdruckes der Kohle ungeeignet. Aus den andern Materialien Glüh körper herzustellen, stösst infolge der geringen Stossfestigkeit der Materialien auf so grosse Schwierigkeiten, dass Lampen daraus nicht hergestellt werden<sup>2</sup>).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Als Farbtemperatur wird hier der Lampe die Temperatur des schwarzen Körpers zugeordnet, bei der das Auge zwischen Lampenstrahlung und schwarzer Körperstrahlung keinen Farbunterschied wahrnehmen kann. Bei der Farbmessung treten im Gebiet von 1500–2800<sup>o</sup> abs. Streuungen von etwa 10<sup>o</sup> auf. Farbtemperaturnormalen werden vom Bur. of Stand. geliefert, es sind Wolframwendellampen in Form von Projektionslampen (400 Watt 110 Volt).

<sup>2)</sup> vgl. K. Becker u. H. Ewest. Zs. f. techn. Phys. 11, 148. 1930.

### Tabelle II.

Farbtemperatur von Wolframlampen für 220 Volt.

Wattver- brauch der 220 Volt- Lampe	HLm/Watt	Farbtemperatur in <sup>0</sup> abs. <sup>1</sup> )		
15	8,85	2390 N-Lampen		
40	9,0 9,85	2665		
75	12,5	2723 2755 2740 Nitro		
150	15,0	2785 Lampen		
300	17,6	2845		
500	19,0	2855		

Mittelwerte aus Messungen an je 10 Lampen. Grösste Abweichung  $\pm$  20°.

## Tabelle III.

Schmelzpunkte hochschmelzender Körper.

Verbindun⊭en	Schmelzpunkt (in <sup>0</sup> abs.)		
Titannitrid	3220°		
Zirkonnitrid	3255°		
Zirkonborid	3265°		
Tantal	3300°		
Hafniumborid	3335° Fehler-		
Tantalnittid	3366° grenze		
Titankarbid	3410° etwa ± 50°		
Wolfram	3600°		
Graphit	3760°		
Zirkonkarbid	3805°		
Tantalkarbid	4150°		
Hafniumkarbid	4160°		

#### b) Bogenlampen.

Ausser in den Glühlampen wird die Strahlung hocherhitzter Körper in den Bogenlampen zur Lichterzeugung benutzt. Bei der Wölframbogenlampe, der sogenannten Punktlichtlampe, brennt ein Bogen in einer Stickstoffatmosphäre von etwa 75 mm Hg Druck zwischen einer aus hochgesin tertem Wolfram bestehenden kleinen Anode und einer bei Gleichstrom aus Wolfram mit Thoroxyd bestehenden grösseren Kathode, bei Wechselstrom zwischen zwei gleichen Wolframelektroden; die Anode, resp. bei Wechselstrom beide Elektroden werden (bei der 7,5 Amp.-Lampe) auf eine Leuchtdichtentemperatur von etwa 2850° (bei der 2 Amp.-Lampe auf etwa 2650°) erhitzt. Man erhält dieselbe Strahlung wie bei den Wolframlampen. Man kann unter Verkürzung der Lebensdauer auf etwa 3000° kommen.

Die Leuchtdichtentemperatur des positiven Kraters der Bogenlam pen mit reinen Kohleelektroden beträgt etwa 3700° abs., die Leuchtdichte 18000 Stilb, das Emissionsvermögen im Sichtbaren beträgt etwa 0,7. Bei Kohlebogenlampen ist nur sehr schwer zu erreichen, eine Anordnung so zu treffen, dass der anvisierte, resp. abgebildete Teil konstante Leucht dichte behält, der Bogen tanzt meist und die Leuchtdichte schwankt an den einzelnen Stellen. Infolge der schlechten Leitfähigkeit der Kohle ist der Temperaturabfall an den einzelnen Stellen erheblich. Angaben über Dochtkohlenlampen sollen hier nicht gemacht werden.

c) Gasentladungen mit kontinuierlichen Spektren.

Aus Abb. 2 u. 1 sieht man, wie stark die Intensität der Strahlung der festen Körper bei den erreichbaren Temperaturen im U.V. abfällt. Hinzu kommt, dass bei gewöhnlichen Glühlampen Glashüllen verwandt werden deren Durchlässigkeit im U. V. gering ist und ausserdem vielfach mit der Zeit abnimmt. Eine weitere Erschwerung bei spektroskopischen Untersu chungen im U.V. ist das unvermeidbar auftretende Streulicht, das bei der hohen Intensität der langwelligeren Teile des Spektrums glühender Körper erheblich die U.V. - Werte verfälschen kann.

Bei Untersuchungen im U.V. arbeitet man deshalb zweckmässig mit anderen Lichtquellen. Kontinuierliche Strahlung wird von einigen Mole külgasen ausgesandt. Im U.V. - Gebiet ist besonders geeignet das Kontinuum des  $H_2$ -Moleküls, das bis etwa 1900 Å eine für Absorptionsmessungen ausreichende Intensität besitzt. Nach Messung von G onsalves<sup>1</sup>) ist im Druckgebiet von 3—3,4 mm bei konstanter Stromstärke die Intensität im Wellenlängenbereich 3200 bis 1850 Å unabhängig vom Druck. Die relative Intensitätsverteilung im Wellenlängenbereich von 3000—2200 Å bleibt nach den gleichen Untersuchungen im Druckgebiet von 1—3,5 mm bei Stromstärken von 150—250 mA erhalten. Es erscheint also möglich. das Wasserstoffkontinuum als Normale zu verwenden. Eine  $H_2$ -Lampe zeigt Abb. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) V. E. Gonsalves, Phys. 2, 1003, 1935.





Wasserstofflampe mit kontinuierlichem Spektrum (Hanff u. Buest. Berlin).

# 2. Diskontinuierliche Spektren.

a) Eigenschaften der Gasentladung, die für die Anregung wichtig sind.

Zur Herstellung von diskontinuierlichen Spektren benutzt man Gasentladungen. Prinzipiell kann man die Spektra fast aller Elemente in Gasentladungen erhalten, meist mit brauchbarer Intensität. Als käufliche Lichtquellen werden bisher jedoch nur Entladungslampen mit einigen Metalldämpfen und Edelgasen als Füllungen geliefert, abgesehen von der bereits erwähnten Wasserstofflampe und der Kohlensäuretageslichtlampe, die hier nicht interessiert. Es ist vielleicht angebracht, in diesem Zusammenhang auf die für die Anregung der einzelnen Linien massgebenden Eigenschaften der Gasentladungen einzugeben.

Um eine gewünschte Spektrallinie mit einer für eine "Primärlichtquelle" brauchbaren Intensität zu erhalten, ist die Anregung im "Plasma" der Entladung — bei zylindrischer Form des Gefässes als "positive Säule" der Entladung bekannt — erforderlich. Die Anregung in kathodennahen Gebieten (Kathodenschicht-Glimmlicht) dürfte wohl wegen zu geringer Intensität kaum in Frage kommen. Das Plasma ist ein Teil der Entladung, der erfüllt ist von einem elektrisch neutralen Gemisch von Atomen, angeregten Atomen, Ionen und Elektronen und in dem ständig eine gewisse Strahlungsdichte herrscht. Das Schema eines Plasmas einer Metalldampf- oder Edelgasentladung ist ganz roh gesprochen Folgendes: Es existiert ein Elektronengas, welches aus dem in der Entladungsstrecke herrschenden Felde Energie aufnimmt. Die Grösse der mittleren Energie dieses Elektronengases, die in manchen Fällen durch eine formale "Temperatur" ("Elektronentemperatur") dargestellt werden kann, ist gegeben durch die Feldstärke ("Gradient") im Plasma, als die für die Beschleunigung der Elektronen massgebende Grösse. und durch die freie Weglänge, durch die die Energieabgabe des Elektro nengases an das Atomgas erfasst wird.

Entsprechend ist die mittlere Energie des Atomgases gegeben durch Grössen, die für die Übertragung der Energie vom Elektronengas her und für die Ausstrahlung dieser Energie bzw. Abgabe an Wände oder — wie beim Luftbogen — an kältere Gasmassen massgebend sind. Dabei ist die Art, wie sich die insgesamt dem Elektronengas entzogene Leistung auf die einzelnen "Freiheitsgrade" (kinetische Energie der Atome, angeregte Ato me, ionisierte Atome) der Atome verteilt, von der Dichte abhängig: bei Atomdichten von ca.  $10^{13}$  cm<sup>-3</sup> ist z. B. die Besetzungszahl der Elektronenterme sowie der Ionisationsgrad ungefähr der Grössenordnung nach der Elektronentemperatur entsprechend, während die Translation eine um 1-2 Grössenordnung kleinere mittlere Energie besitzt<sup>1</sup>). Bei einer Dichte von ca.  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> haben hingegen sämtliche "F. G." der Atome eine mittlere Energie von derselben Grössenordnung wie die Elektronentemperatur, so dass man praktisch von einem lokalen Temperaturgleichgewicht sprechen kann<sup>2</sup>).

Die Bildung eines Plasmas ist an gewisse Minimalbedingungen hin sichtlich Druck und Stromdichte gebunden, ferner an eine Mindestdauer der elektrischen Einwirkung. Daher spielt eine gewisse Rolle auch die besondere Art der Zufuhr der elektrischen Energie: Bei Betrieb mit Wechselströmen hoher Frequenz — etwa über 10<sup>6</sup> Hz — oder kurzdauernden, stromstarken Stössen (kondensierte Entladung) verschieben sich die Minimaldrucke zu kleineren Werten. Als rohe, empirische untere Grenze sei angegeben, dass ein Plasma bei Betrieb mit Gleichstrom oder technischem Wechselstrom sich in Metalldämpfen oder Edelgasen etwa bei ca.  $10^{-4}$  mm Hg und ca. 100 mA/cm<sup>2</sup> bildet. Bei Hochfrequenzentladung dürfte die Grenze etwa bei  $10^{-6}$  mm Hg liegen. Die Intensität der Emission eines Plasmas — als Folge der wachsenden Zahl der unelastischen Zusammenstösse der Elektronen mit den Gasatomen — steigt bei konstanter Strom dichte zunächst etwa proportional dem Druck an. In vielen Fällen gewinnt

<sup>1)</sup> H. Kopfermann u. R. Ladenburg, Zs. f. Phys. 65, 169. 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) R. Mannkopf, Zs. Phys. 76, 396, 1932; 86, 161, 1933.

man erheblich an Intensität, wenn man dem mit geringem Druck vorhandenen Dampf eine sogenannte "Grundfüllung" eines Edelgases von 1— 10 mm Druck zusetzt, und zwar wegen der Vergrösserung der Umwegfaktoren der Elektronen.

Welche Linien in einem Plasma emittiert werden, und wie gross die Intensität der einzelnen ist, hängt von folgenden Faktoren ab:

1) von der Grösse der mittleren Energie der Elektronen (Elektronentemperatur) als der energetischen Kopplung zwischen dem elektrischen Feld der Entladung und den Atomtermen.

2) von der Elektronendichte,

3) von der Stärke und der Art der Reabsorption.

Eine exakte Durchrechung der Intensitätsverhältnisse der in einem Plasma emittierten Strahlung ist von de Groot<sup>1</sup>) für eine Na-Edelgasentladung gegeben worden. Ihre praktische Bedeutung wird jedoch in vielen Fällen in Frage gestellt, da die meisten Konstanten bisher noch nicht mit der nötigen Genauigkeit bekannt sind.

Es sei deshalb ein rohes Schema der Anregung einer Spektrallinie in der Entladung gegeben, das jedoch qualitativ zu einem richtigen Verständnis der Vorgänge befähigt. Wir machen zunächst die Annahme, dass die Elektronen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen mit von der Stromdichte unabhängiger Temperatur.

Es sei N die Zahl der Atome pro ecm im Grundzustand,  $N^*$  die Zahl der angeregten Atome in dem betr. für die gewünschte Linie in Frage kommenden oberen Term,  $N_{\rho}$  die Zahl der Elektronen dann ist:

$$N \cdot N_{\rho} \cdot S_1$$
 (1)

die Zahl der Anregungssakte der Atome N durch die Elektronen  $N_e$ , wenn  $S_1$  die Häufigkeit der Stösse pro Elektron, pro Atom, pro sec. angibt.  $S_1$  hat die Form  $\int v \cdot \mu(v) q(v) dv$  wenn v die Bahngeschwindigkeit der Elektronen,  $\mu(v)$  die Maxwellsche Geschwindigkeits-Verteilungsfunktion der Elektronen, q(v) der Wirkungsquerschnitt für die Stösse ist.

Die Zahl der spontanen Emissionsakte ist:

$$N^* \cdot A,$$
 (2)

wenn A die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit ist.

 $(A = \text{reziproke Lebensdauer}, N^* = \text{die Zahl der angeregten Atome}).$ 

1) W. de Groot, Physica, 12, 2801, 1932; 13. 1, 1933.

In unendlich dünner Schicht und unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen mit den angeregten Atomen, muss sein:

$$N \cdot N_{\sigma} S_1 = N^* \cdot A. \tag{3}$$

Es ist unter diesen Bedingungen die Intensität der Abstrahlung dieser Linie  $N^* \cdot A \cdot h^{\gamma}$ , und erfahrungsgemäss  $N_e$  proportional der Stromstärke, d. h wir erhalten unter den angegebenen Bedingungen eine Emission der Linie. die proportional der Stromstärke wächst. Wir finden diese Verhältnisse realisiert bei der Anregung von Resonanzlinien, z. B. Na oder Hg, so lange der Druck und die Stromdichte klein ist, etwa  $p < 10^{-4}$  mm<sup>1</sup>) i < 10 mA. cm<sup>-2</sup>. Unter diesen Bedingungen ist  $N \sim 10^{12}$ ,  $N_e \sim 10^3$ (Hg) bis  $10^{11}$  (Na);  $S_1$  ist von der Grössenordnung  $10^{-8}$ , A bekanntlich  $\sim 10^{+8}$  für Na<sub>D</sub>,  $\sim 10^{+7}$  für Hg 2537. Man erhält also aus (3) etwa:

$$10^{12} \cdot 10^{11} \cdot 10^{-8} = 10^8 \cdot N^*$$
 für Na,  
 $10^{12} \cdot 10^{11} \cdot 10^{-8} = 10^7 \cdot N^*$  für Ha,

d. h.  $N^* A \propto 10^{15}$  für  $Na_{,} \propto 10^{15}$  für Hg; Wir haben also eine Ausstrahlung von ca.  $10^{-4}$  Watt pro ccm für Na, bezw.  $10^{-6}$  für Hg.

Diese Betriebsdaten lassen sich aus technischen Gründen in der Praxis nicht realisieren, so dass die praktisch hergestellten Entladungen immer unter Betriebsbedingungen arbeiten, bei denen man weder die Reabsorption noch die Wechselwirkung der Elektronen mit den angeregten Atomen ausser Acht lassen darf. Letztere setzt sich zusammen aus den Stössen 2. Art, bei denen das Elektron die Energie des Terms als kinetische Energie mitnimmt, und der Anregung in höhere Terme bezw. Ionisation.

Um die Reabsorption zu berücksichtigen, führen wir die Grösse Bein, derart, dass  $N . N^* . A . B$  der Bruchteil der emittierten Lichtquanten ist, die im betrachteten ccm reabsorbiert werden. Der Wechselwirkung der angeregten Atome mit den Elektronen wollen wir durch ein Glied:

$$N^* \cdot N_e \cdot S_2$$
.

Rechnung tragen, wobei  $S_2$  sich in ähnlicher Weise zusammensetzt wit  $S_1$  und Stösse zweiter Art und stufenweise Anregung umfasst. Grössenordnungsmässig stimmt  $S_2$  mit  $S_1$  überein. Die Nachfüllung des angeregten Terms "von oben" wollen wir weiterhin ausser Betracht lassen. Es ist dann:

$$N \cdot N_{e} \cdot S_{1} + N \cdot N^{*} \cdot A \cdot B = N^{*}A + N^{*}N_{e}S_{2}$$
$$N_{e} \cdot (N \cdot S_{1} - N^{*} \cdot S_{2}) = N^{*} \cdot A (1 - N \cdot B).$$

oder

164

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Bei einem Edelgaszusatz von ca. 1 mm Hg.

LICHTQUELLEN

Es muss noch gesagt werden, dass dieser Ansatz nur für schwache Reabsorption gültig ist, solange  $NB \ll 1$ ; andernfalls muss noch die Wechselwirkung der Lichtquanten mit den angeregten Atomen in Betracht gezogen werden (negative Absorption), welche ein Zusatzglied etwa der Form  $N^*$ . B liefert, derart dass  $N \cdot A - N^*B \leq 1$  bleibt.

Wir wollen jetzt folgende Fälle betrachten:

Die Reabsorption ist klein. die Elektronenkonzentration gross. Dann kann man schreiben:

 $N_c (NS_1 - N^*S_2) = N^*A$ : die Intensität der Linie wächst nicht mehr proportional  $N_c$ , sondern schwächer. da

$$N^* = \frac{N \cdot S_1 N_e}{A + S_2 N_e} \quad \text{ist;}$$

für extrem hohe Elektronenkonzentration lässt sich die Ausstrahlung gegen die Stösse vernachlässigen, und man erhält:

$$\frac{N^*}{N} = \frac{S_1}{S_2}$$

da in diesem Falle das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllt ist. kann man Gleichgewicht mit der mittleren Elektronentemperatur aunehmen. so dass  $\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{h\nu}{kT_e}}$  wird, wobei  $T_e$  die Elektronentemperatur ist.

Dieser Zustand ist charakterisiert durch die Bedingung:

$$A \ll S_2 N_e$$
,

und wird um so eher erreicht, je kleiner A, je grösser also die Lebensdauer des betr. Terms ist.

Ist die Reabsorption nicht zu vernachlässigen, so tritt an Stelle von  $N^* \cdot A$ ,  $N^* \cdot A$   $(1 - N \cdot B)$ : die Lebensdauer des Terms erscheint also um einen bestimmten Betrag vergrössert.

Es ist experimentell von Z e m a n s k y festgestellt worden, dass durch "Strahlungsdiffusion". d. h. wiederholte Reabsorption, die "Lebensdauer der Hg-Resonanzlinie von  $10^{-7}$  auf etwa  $10^{-5}$  sec. vergrössert wird. Man kann also schliessen, dass unter Druckbedingungen, wie sie etwa in technischen Hg-Röhren vorliegen,  $N \cdot B - N^* A$  von der Grössenordnung von 1 für die Resonanzlinien wird. Wir haben demnach folgende Abhängigkeit der Intensität einer Linie zu erwarten: Bei konstantem Druck und variablen Stromstärken wächst die Intensität einer Linie zunächst proportional der Stromdichte, später schwächer, und nähert sich schliesslich einem Sättigungswert. Abb. 7 zeigt



Abb. 7.

Gasentladungslampen. Strahlungsintensität  $(J_{\mathscr{C}})$  in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration  $(N_{\mathscr{C}})$ .

diesen Verlauf. In vielen Fällen, bei denen unsere oben gemachte Annahme einer stromunabhängigen Elektronentemperatur nicht zutrifft, sondern diese mit wachsendem Strom abnimmt, hat die Intensität einer Linie sogar ein Maximum. Dieser Verlauf trifft mit wachsendem Strom zunächst die Resonanzlinien, dann die Linien der nächsten "Etage", sobald die oberen Terme der Resonanzlinien sich genügend angereichert haben usw.

Berücksichtigen wir den Einfluss des Druckes, so haben wir folgendes zu erwarten: Linear mit dem Druck steigt die Konzentration der nor malen Atome (bei konstanter Gastemperatur). Die Elektronentemperatur nimmt andererseits bei konstanter Stromdichte mit wachsendem Druck ab. Wir haben also zu erwarten, dass die "Sättigungswerte" der Linien mit wachsendem Druck abnehmen, dass sie aber bei Variation der Stromdichte wegen der stärkeren Reabsorption schneller erreicht werden. Dies äussert sich bei höheren Linien, wie z. B. dem *Hg*-Triplett im Sichtbaren in einer Intensitätszunahme mit wachsenden Drucken.

Dieses oben angeführte Schema der Strahlungsanregung einer Entladung gilt für den Druckbereich, den man technisch mit "Niederdruck" bezeichnet.

Ein ähnlich einfaches Schema lässt sich nun auch für hohe Drucke, etwa 1 atm. geben, wie sie z. B. in den sogenannten Quecksilber-Hochdrucklampen oder auch in den an freier Fuft brennenden Bögen vorkommen. Es ist auf Grund vieler experimentellen Tatsachen bekannt, dass bei diesen Entladungen in der Nähe der Achse der Entladung - die sich bei so hohen Drucken auf einen mit dem Druck dünner werdenden Kanal kontrahiert - thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronengeschwindigkeit, Ionisationsgrad, Besetzungszahl der angeregten Terme der Atome und der — monochromatischen — Strahlungsdichte einstellt<sup>1</sup>). Die bei 1 atm. vorkommenden Temperaturen liegen zwischen 5000 und 8000° abs. Dieses Gleichgewicht ist naturgemäss in den äusseren Zonen der Entladung gestört, da ein erheblicher Energiefluss, im wesentlichen getragen durch die Ausstrahlung und die Wärmeleitung des Gases, ständig von der Entladung ausgeht. Die Wärmeleitung setzt sich hierbei zusammen aus der klassischen Wärmeleitung -- Transport der kinetischen Energie --und der Umsetzung von Ionisations- bzw. Anregungsenergie, die die nach den kälteren Zonen hin notwendige Abnahme des Ionisationsgrades bzw. der Besetzungszahl der angeregten Terme bewirkt, Die Strahlung eines solchen Bogens ist innerhalb der — meist noch verbreiterten — Linien des Gases schwarz, die Resonanzlinien werden im allgemeinen durch Selbstumkehr stark geschwächt; diese "Selbstumkehr" ist von der oben angeführten Reabsorption wohl zu unterscheiden.

Die Selbstumkehr einer Linie kommt dadurch zustande, dass die von einem Volumenelement mit einer Temperatur  $T_1$  ausgehende Strahlung ein "kälteres" Volumenelement passieren muss, in welchem sie reabsorbiert wird. Die Temperaturen der beiden Volumenelemente sind dabei sinngemäss durch das Verhältnis  $\frac{N}{N}$  zu definieren. Eine solche Reabsorption durch eine kältere Zone der Entladung wirkt als selektives Filter und setzt die Intensität einer Linie herab.

Mittel zur Vermeidung der Selbstumkehr sind: Magnetische Anpressung der Entladung an die Wand; kleine Dampfdichten; dünne leuchtende Schichten wie z. B. bei der H o ut ermans - Lampe<sup>2</sup>), Abb. 8, wobei die Entladung an die Wand gepresst wird. Ferner Einsätze, die bis in die Entladung reichen, wie dies z. B. Schmellenmeier<sup>3</sup>) bei Untersuchungen der Na-Resonanzlinien benutzt hat (Abb. 9), oder Anordnungen. die Ladenburg u. Levy<sup>4</sup>) getroffen haben.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) R. Mannkopf, l. c.; W. Elenbaas, Physica, 1, 211. 1934; 2, 169. 1935.

<sup>2)</sup> F. G. Houtermans, Zs. f. Physik, 75, 474, 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) H. Schmellenmeier, Zs. f. Physik, 93, 705/25, 1935.

<sup>\*)</sup> R. Ladenburg u. S. Levy. Zs. f. Physik. 65, 189, 1930.

Durch die Selbstumkehr wird die Form der Linie wesentlich verän dert, die Linienmitte verschwindet, die Flügel der Linie, für die der Absorptionskoeffizient erheblich kleiner ist, bleiben stehen. Die Ver-



Abb. 8. Houtermans-Lampe.



Abb. 9. Natriumlampe mit Einsatz zur Herabsetzung der Selbstumkehr nach Schmellenmeier (Z. f. Phys. 93, 705, 1935).




Zunehmende Verbreiterung der *D*-Linien in einer Natrium-Edelgasentladung bei zugleich zunehmender Dampfdichte und Elektronenkonzentration. Die kurzwellige Linie  $(D_2)$  ist oben. Der Abstand zwischen den Spektren verschiedener Ordnung beträgt 0.34 Å.

hältnisse werden für Na-Resonanzlinien nach de Groot<sup>1</sup>) durch die Abb. 10 und 11 gezeigt. Den Verlauf der Intensität innerhalb der



Intensitätsverlauf innerhalb einer selbstumgekehrten Spektrallinie.

Cs - Resonanzlinien zeigt nach Messungen von Krefft<sup>2</sup>) Abb. 12. Ein weiteres Beispiel ist die Hg-Höchstdrucklampe<sup>3</sup>) (Druck  $\sim 50$  atm), bei

<sup>1</sup>) l. c.

R. Rompe & W. Thouret. Z. f. techn. Physik, 17, 377, 1936.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. Krefft. Zs. f. Phys. 77, 752, 1932.

der die Intensität der Resonanzlinien völlig gegen die auf den Termen mit der Hauptquantenzahl 2 endenden Linien zurücktritt, wie Abb. 13 zeigt. Dies ist aber nicht die einzige Beeinflussung der Linienform, die in einer Gasentladung zu beobachten ist.





Spektrale Intensitätsverteilung in der Umgebung der Resonanzlinien des Cäsiums.



Abb. 13a.

Quecksilber-Höchstdrucklampe. Spektrum im Ultraviolett.

Bekanntlich ist die Ausstrahlung der Linien in der Gasentladung kein ungestörter Vorgang, so dass man nicht ohne weiteres damit rechnen kann, dass die Linien ihre "ungestörte" Kontur, d. h. Dopplerverteilung in der Umgebung der Linienmitte, Dispersionsverteilung — der natürlichen Lebensdauer entsprechende — für grössere Abstände von der Linienmitte aus besitzen. Dies ist vielmehr — wie nach dem oben Gesagten verständlich — nur zu erwarten für den Fall der strengen Proportionalität zwischen Intensität und Stromstärke (Fehlen der Reabsorption und der Stösse von Elektronen mit angeregten Atomen).

Die Dopplerbreite der Linien von Metalldämpfen ist hierbei mit grosser Annäherung die der Sättigungstemperatur des Dampfes entsprechende, bei Edelgasen ist sie weitgehend von der Entladung unabhängig und im wesentlichen durch die Temperatur der Wände bestimmt.



Abb. 13b.

Quecksilber-Höchstdrucklampe. Spektrum im sichtbaren Gebiet.

Bei Anwesenheit von Reabsorption ist die Linienform charakteristisch verbreitert<sup>1</sup>) und kann sehr erhebliche Breiten annehmen.

Für einige Lampen, die zu metronomischen Zwecken Verwendung finden, ist die Linienform eingehend untersucht worden. Barrell und Sears<sup>2</sup>) geben z. B. an, dass eine Cd-Edelgaslampe der in Tab. 6 angegebenen Type bis zu Belastungen mit 1 Amp. die rote Cd-Linie so ungestört emittiert, dass Interferenzen bis zu Gangunterschieden von 450000 Wellenlängen gut beobachtbar sind. Angaben über Linienbreiten der in Tabelle VI aufgeführten Zinklampe finden sich in Tab. IV.

Als verbreiternde Ursachen grösseren Ausmasses kommen in Gasentladungslichtquellen hauptsächlich in Frage:

1. Die Verbreiterungen infolge der Wechselwirkungen von angeregten Atomen mit neutralen Atomen ("Polarisationsmoleküle").

2. Die Verbreiterung durch die Coulombschen Felder der Ladungsträger (Ionen).

<sup>1)</sup> R. Ladenburg u. S. Levy, Zs. f. Phys. 65, 189, 1930.

<sup>2)</sup> J. E. Sears u. H. Barrell, Proc. Roy. Soc. London, 139, 202, 1933.

## Tabelle IV.

		/
Linie	3 Amp.	6 Amp.
4680 Å 4722	0,019 Å 0, <b>0</b> 19	0,023 Å 0,026
4811	0,022	0.031

Linienbreiten der Zinkspektrallampe<sup>1</sup>).

1) Nach unveröffentlichten Messungen mit dem Stufengitter von K. Birus, Phys. Institut, Leipzig.

Jedes angeregte Atom besitzt die Eigenschaft, vermöge seines Dipolmomentes ein neutrales Atom zu polarisieren und dadurch eine gewisse Wechselwirkung hervorzurufen. Wenn diese Wechselwirkung auch nicht zu der Ausbildung einer für ein Molekül typischen Potentialkurve führt, so ist doch jedenfalls zu erwarten, dass wegen der durch die Polarisation hervorgerufenen Kräfte die Potentialkurven für ein angeregtes und ein



Abb. 14.

Spektrum von Cäsiumdampf mit unsymmetrisch verbreiterten Linien.

unangeregtes Atom anders verlaufen, als für zwei unangeregte. Das Re sultat ist dabei immer eine unsymmetrische Linienverbreiterung<sup>1</sup>). Bei artgleichen Atomen sind die auftretenden Kräfte im allgemeinen Anziehungskräfte, die Linienverbreiterung erstreckt sich unsymmetrisch nach Rot. wie auch in der Tat an allen untersuchten Metalldämpfen gefunden wurde; Abb. 13 und 14 zeigen dies für Hg und Cs.

A. Jabłonski, Z. Phys. 70, 732, 1931.
 V. Weisskopf, Phys. Z. 34, 1, 1933.

Diese Verbreiterung tritt auch bei der Wechselwirkung zwischen angeregten Metall- und unangeregten Edelgasatomen auf, s. Abb. 15.<sup>1</sup>).

Die oben beschriebene Art der Verbreiterung ist als die bei Drucken von ca. 0,1 mm aufwärts, d. h. solchen, bei denen die Elektronentemperatur in der Grössenordnung von 1-2 Volt und der Ionisationsgrad klein (< 0.01) ist, wesentlichste anzusprechen.





#### Abb. 15.

Thallium-Edelgasbande an der Linie 5350 (2<sup>2</sup>S<sub>1</sub>, - 2<sup>2</sup>P<sup>1</sup>); a) Helium, b) Neon, c) Argon. (Nach Krefft u. Rompe, Z. f. Phys. 73, 681, 1932).

Sie ist unter den angegebenen Betriebsbedingungen jedenfalls er heblich grösser als die rein C o u l o m b sche Verbreiterung (Stark-Effekt) im intermolekularen Feld der Entladung. Die letztere macht sich allerdings bemerkbar an den stark wasserstoffähnlichen Termen (hohe Niveaus), ferner an dem Auftreten verbotener Übergänge (bei den Alkalien S - D, P - P) schliesslich noch an den Erscheinungen beim Übergang aus dem diskreten zum kontinuierlichen Atomspektrum<sup>2</sup>). In den Fällen, bei denen diese Erscheinungen im Verlauf einer Serie beobachtet werden, konnte man allerdings auch immer den abnehmenden Einfluss mit abneh mender Laufzahl der Serienglieder feststellen. Im allgemeinen wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass der Einfluss des Feldes eines stationären Plasmas energetisch höchstens bis ca. 0,2 Volt von der Serien grenze nach den inneren Bahnen des Atoms reicht.

<sup>2</sup>) H. Krefft, Zs. f. Phys. 77, 752, 1932;
 H. Jancke, Zs. f. Phys. 99, 169, 1936.

<sup>1)</sup> H. Krefft u. Rompe, Zs. f. Phys. 73, 1932.

Die Ursache hierfür dürfte darin zu sehen sein, dass die lonisationsgrade bei den üblichen Betriebsdrucken von Gasentladungen (0,1 mm bisca. 1000 mm) etwa  $10^{-2}$  bis  $10^{-6}$  betragen, so dass die Wechselwirkung eines angeregten Atoms mit einem Ion um diesen Faktor unwahrscheinlicher ist, als mit einem normalen Atom.

Schliesslich wäre noch ein Wort über die Verbreiterung durch Elektronenstösse zu sagen.

Diese Erscheinung dürfte gegenüber den oben erwähnten kaum ins Gewicht fallen, da die Stosszahlen der Elektronen bestenfalls von der Grössenordnung der spontanen Emissionsakte werden, d. h. die dadurch hervorgerufenen Verbreiterungen von der Grössenordnung der natürlichen Linienbreite sind.

Diese Überlegungen erstrecken sich naturgemäss nicht auf nichstätionäre Entladungen mit extrem anders gearteten Bedingungen hinsichtlich der mittleren Elektronen-Energie, dem Ionisationsgrad usw. Da diese jedoch noch im allerersten Stadium der Untersuchung sind, dürfen sie wohl ausserhalb der Betrachtungen belassen werden.

Es erwächst nun die Frage, welche Linien eines Elementes lassen sich im Plasma anregen; diese Frage lässt sich leider nicht generell beantworten, deshalb seien hier einige Erfahrungsregeln angegeben:

In Tabelle V sind die Elektronentemperaturen für Ne, Ar, Hg und He angegeben. Als Ergänzung ist in Abb. 16 der Verlauf der Elektronen-

	Hg			Ne	Ar	He
p (mm Hg)	1,9 10 <sup>-2</sup>	7,3.10 <sup>-4</sup>	4 . 10 <sup>—5</sup>	10 1 0,1	10 1 0,1	1 0,1
T (Volt)		2,3	4,8	2 4 10	2 4 10	812 bis 15

Tabelle V.

temperatur in Abhängigkeit von Feldstärke: Druck für *Ne* und *Ar* und in Abb. 17 die Abhängigkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Drucken für Cäsium gegeben.

Das Maximum der Elektronenverteilung fällt im allgemeinen mit der Energie des am stärksten angeregten Bereiches zusammen. Prinzipiell muss sich eine ungestörte M. V. zu beliebig hohen Elektronengeschwindigkeiten fortsetzen; in der Praxis wird jedoch der energiereichste Ausläufer der M. V. in der Regel beschnitten durch eine starke Elektronenabsorption. wie sie etwa das Grundgas besitzt<sup>1</sup>). Bei der Anregung höherer Linien ist also die Wahl des Grundgases wesentlich, wie ja wohl auch bekannt sein dürfte.



Abhängigkeit der Elektronentemperatur von Neon und Argon vom Verhältnis Feldstärke: Druck. (Nach Hirchert u. Seeliger, Ann. d. Physik Bd. 11, 817. 1931).





Elektronentemperatur in Abhängigkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Drucken von Cäsium. (Nach Mohler, Bur. of Stand. 9, 493, 1933).

Die Grösse der Elektronentemperatur nimmt ihrerseits mit wachsendem Druck und Stromdichte ab. Dies hat eine charakteristische Verschiebung in der Intensitätsverteilung in einem Spektrum zur Folge. Als Beispiel sind in Abb. 18 die spektralen Strahlungsdichten in einer Quecksilber-Niederdruckentladung denen in einer Quecksilber-Hochdruckentladung gegenüber gestellt.

O. S. Duffendack u. L. B. Headrick, Phys. Rev. 37, 736'55, 1931;
 K. B. Thompson u. O. S. Duffendack, Phys. Rev. 40, 1042, 1932:
 J. H. Manley u. O. S. Duffendack, Phys. Rev. 47, 56'61, 1935.

Falls die Anregung von Linien mit kleiner Anregungsspannung erfolgen soll, etwa von 2 bis 6 Volt, sind Drucke von ca. 0,01 mm aufwärts und Stromdichten von über ca. 50 mA/cm<sup>2</sup> am Platze.• Für Linien hoher Anregungsspannung wählt man zweckmässig niedrigere Drucke, die der Ausbildung einer höheren Elektronentemperatur förderlich sind.



Abb. 18.

Energieverteilung im Spektrum der Quecksilberniederdruck- u. der Quecksilberhochdruck-Lampe bei gleicher Gesamtstrahlung des Gases.

Für extrem hohe Anregungsspannungen ist die Anregung durch kondensierte Entladungen bekannt. Ihre Wirkung ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass je nach dem Druck Zeiten von  $10^{-7}$  bis  $10^{-4}$  sec erforderlich sind, bis die den Durchschlag bewirkenden Elektronenlawinen in sich einen Geschwindigkeitsausgleich im Sinne der Ausbildung einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung vollzogen haben, der erfahrunggemäss mit einer erheblichen Absenkung der mittleren Elektronengeschwin digkeit verbunden ist.

Als Beispiel sei eine kondensierte Entladung in Hg-Dampf von ca. 5 At Druck angeführt. Verlief der Durchschlag in Zeiten von ca.  $10^{-7}$  sec, so konnte aus den Leuchtdichten des sichtbaren Hg-Tripletts auf eine Elektronen-Energie von ca. 100 Volt geschlossen werden. Erfolgte die Abschaltung nach ca.  $10^{-4}$  sec, so war die mittlere Elektronengschwindigkeit etwa die einer normalen 50 Hz-Entladung. Ein Spektrum der eben erwähnten Hg-Entladung zeigt Abb. 19.

Dieses Verfahren besitzt überdies noch eine weitere wertvolle Eigenschaft; wie wir oben erwähnt haben, ist die Leuchtdichte einer Spektrallinie eine Funktion der Elektronentemperatur und der Linienbreite. In den kondensierten Entladungen bei hohen Drucken hat man demnach sehr wirksame Lichtquellen mit hoher Flächenhelligkeit.



#### Abb. 19.

a) Spektrum der Stossentladung in Quecksilber

b) (Vergleichsspektrum: Quecksilberniederdruckentladung).

#### b) Gasentladungslampen.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen sollen die Strahlungsdaten der einzelnen Gasentladungslampen gebracht werden. Es ist bei allen Angaben auf die aus der Oberfläche heraustretende Strahlung Bezug genommen. Es sind also nicht die Fokussierungsmöglichkeiten berücksichtigt, die für Strahlungen, die von dem Oberflächenelement allein ausgehen, wie z. B. die der Resonanzlinien der Natriumlampe, anders sind, als für die Strahlung von Linien, die ohne wesentliche Reabsorption im Gase herauskommen, für die also der Strahlungsort im ganzen Volumen liegt, wie z. B. für die meisten Ne-Linien und Cd-Linien. Bei allen Linien, deren Strahlungsort eine dünne Oberflächenschicht ist, ist kein Intensitätsgewinn durch Vergrösserung der Gasschicht zu erwarten. Dagegen wohl für die Strahlung der Linien, die ohne oder mit geringer Reabsorption durch das Volumen hindurch kommt. Die Abhängigkeit der Intensität einer Linie von der Schichtdicke kann bei bekannten Absorptionsvermögen nach Formeln von R. Ladenburg u. S. Levy<sup>1</sup>) oder nach W. Schütz<sup>3</sup>) berechnet werden.

Eine Reihe von Gasentladungslampen wird bereits serienmässig hergestellt. 'Tabelle VI gibt eine Übersicht über die sogenannten Spektrallampen<sup>3</sup>), deren Form und Schaltung Abb. 20 zeigt. Aufnahmen der

<sup>1)</sup> R. Ladenburg u. S. Levy, Zs. f. Phys. 65, 200, 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) W. Schütz, Zs. f. Phys. 71, 301, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) H. Alterthum u. M. Reger, Licht, 3, 69/73, 1933.

Tabelle VI. Snektrallamnen\*).

	- L.	* /				
12.511	77 1 1931	Betriebs-	Lichtstärke			
runung	Umnullung	strom Amp	etwa HK	bei Amp.		
Neon	Glas	1-2	6	2,0		
Zink	Glas') oder Quarz <sup>:</sup> )	1 - 3	2,5	2,5		
Cadmium	Glas') oder Quarz <sup>:</sup> )	1-3	3	2,0		
Quecksilber	Glas') oder Quarz <sup>2</sup> )	1-1,5	250	1,3		
Thallium	Glas') oder Quarz	2-3	2	3		
Natrium	Glas	$= 1.2$ $\sim 1.3$	20	$\frac{1,2}{1,3}$		
Kalium	Glas	1-3	1	3		
Rubidium	Glas	1-3	2	3		
Cäsium	Glas	1—3	2	3		

\*) Nach der Osramliste 46.

1) durchlässig bis 2800 Å.

2) auch mit eingezogenem Fenster vorhanden.



Form und Schaltung der Osram-Spektrallampen

Spektren zeigt Abb. 21. Tabelle 7 enthält Angaben über weitere Gasentladungslampen.

Wir haben es bei den Spektrallampen ausser bei der Quecksilberlampe mit Niederdrucklampen zu tun. Ebenso sind die für Strassenbe-





leuchtung vielfach benutzten Natriumlampen (Tab. VII) und alle die für Reklamezwecke verwendeten Hochspannungs-Quecksilber- und Neonröhren Niederdruckentladungen. Die Quecksilberspektrallampen und die

# Tabelle VII.

Gasentladungs-	Lichtquellen.
----------------	---------------

Lamper	nart	Lichtstrom HLm	Leistungs- aufnahme Watt	Lichtaus- beute HLm/W*)	Leucht- dichte Stilb
Niederdruck (Hochspannung)	(Ne) $(CO_2 \text{ und } N_2)$	200 (pro m) 200 – 400 (pro m)	40-20 (pro m)	3-6 1 3	0,25 0 20
	Ne	3500 6000	180 3€0	19 17	1-2
Niederdruck	Hg	700 1400	54 97	13 14	1-2
(bannane	Na	3000 6000	56 100	53 60	14
Hochdruck	Hg	11000 2 000 55000	265 450 1000	40 44 55	180 220 320
Höchstdruck	Hg	ratio	—	40-60	bis 60000
Negatives Glimmlicht	Ne	2	2,5	0,5	0,020,03

\*) An der Röhre ohne Vorschaltgeräte gemessen.

Quecksilber-Hochdruckröhren (Tab. VII) sind Hochdrucklampen mit etwa 1 At. Druck. Eine Höchstdrucklampe (Drucke bis etwa 100 Atm.), ist die von van Bol<sup>1</sup>) angegebene, ferner die von Rompe & Thouret (l. c.) beschriebene.

Die angeführten Lichtquellen benutzen ausser der Strahlung der Edelgase im wesentlichen die Strahlung der Metalle der drei ersten Gruppen des periodischen Systems. Die Auswahl unter diesen ist im wesentlichen durch die Materialeigenschaften der Elemente, wie: Dampfdruck, chemische Aktivität gegenüber Elektroden und Glas bezw. Quarz gegeben.

Die Metalldampflampen haben alle eine Edelgasgrundfüllung, die einmal zur Erleichterung der Zündug — der Metalldamfdruck ist bei Zim mertemperatur zu gering — und ausserdem zur Erhöhung der Umwege der Elektronen und damit Erhöhung der Anregungsmöglichkeiten dienen. Zur Herabsetzung des Kathodenfalles sind sie mit Oxydkathoden, die z. T. fremd geheizt werden, versehen. Beim Zünden senden alle diese Lampen zuerst nur das Spektrum der Grundfüllung aus.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Über das Emissions- und Absorptionsspektrum dieser Lampe vergl. z. B. W. de Groot. Ingenieur. 50, 92/94, 1935.

Die in Tabelle V angegebenen Elektronentemperaturen dürften in diesen Niederdrucklampen vorhanden sein. Die im Felde von den Elektronen aufgenommene Leistung ist für einige der Lampen gemessen und es ist auch bestimmt wie diese Leistung in Strahlung und Wärme umgesetzt wird, und welche Intensitätsdichte<sup>1</sup>) in den einzelnen Spektrallinien vorhanden ist. Tabellen VIII—XI geben die Werte für Neonniederdruck- und Quecksilberniederdrucklampen und eine Natriumröhre der Type 54 Watt.

#### Tabelle VIII.

Strahlungsverteilung in der positiven Säule der Neonentladung. gemittelt über den Querschnitt.

Fülldruck 2 mm bei Zimmertemperatur: Rohrdurchmesser 2 cm: innerer Durchmesser 1,8 cm.

Gleichstrom 0,75 A; Gradient: 1,59 V/cm.

Pro cm Säule aufgenommene Leistung: 1,19 W.

Pro cm Säule vom Gase abgestrahlte Leistung: 0,175 W.

Strahlung der Glashülle: 49,4% der Gesamtleistung.

Wärmeleitung und Konvektion: 35,9% der Gesamtleistung.

Intensitätsdichte der Gas-Strahlung: 0,00982 (Watt/cm<sup>2</sup>) .

Wellenlänge in Å. E.	Intensität in % der aufgenom menen Gesamtleistung	Intensitäts- dichte (Watt/cm·)	Wellenlänge in Å. E.	Intensität in % der aufgenom- menen Gesamtleistung	Intensitäts- dichte (Watt/cm <sup>2</sup> )
$5852 \\ 5882 \\ 5944 \\ 5975 \\ 600 \\ 6096 \\ 6128 \\ 6143 \\ 6^{\circ}64 \\ 6217 \\ 6266 \\ 6305 \\ 6^{\circ}34 \\ 6383 \\ 63$	$\begin{array}{c} 0,30\\ 0,23\\ 0.40\\ 0,09\\ 0.08\\ 0.38\\ 0,60\\ 0,01\\ 1.00\\ 0,22\\ 0,18\\ 0,50\\ 0,20\\ 0,20\\ 0,42\\ 0,67\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,000200\\ 0,00054\\ 0,(*0267\\ 0,000053\\ 0,00053\\ 0,0054\\ 0,00401\\ 0,00007\\ 0,00668\\ 0,000147\\ 0,000120\\ 0,000334\\ 0,000334\\ 0,000386\\ 0,00044 \\ s\end{array}$	6402 6506 6533 6599 6652 6678 6717 6429 7024 7032 7174 7245 7439 8082	$\begin{array}{c} 2,75\\ 1,20\\ 0.32\\ 0,45\\ <0,01\\ 0,81\\ 0,51\\ 0,77\\ <0,01\\ 0,31\\ 0,19\\ 0.53\\ 0,13\\ 0,19\\ 0.53\\ 0,13\\ 0,01\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.001840\\ 0.000802\\ 0.000214\\ 0.000214\\ 0.000542\\ 0.000542\\ 0.000542\\ 0.000514\\ 0.000514\\ 0.000514\\ 0.0006\\ 0.000875\\ 0.000127\\ 0.000354\\ 0.000354\\ 0.000354\\ 0.000354\\ 0.000368\\ 0.000007\\ \end{array}$

Aus der vom Gas abgestrahlten Leistung ist die Intensitätsdichte der Gasstrahlung berechnet durch Division mit  $1,8.\pi^2$ . Da die Intensitätsmessungen senkrecht zur Röhre ausgeführt sind. ist nicht mit dem für Neon massgeblichen Umrechnungsfaktor  $4\pi . 0,93$  gerechnet.

<sup>1</sup>) Zahl der Lichtquanten  $h_{\rm V}$  pro cm<sup>2</sup> Flächenprojektion für einen Oberflächenstrahler in beliebiger Richtung, für zylinderförmige Volumenstrahler senkrecht zur Achse.

# Tabelle IX.

Energiebilanz der positiven Säule einer Hg-Niederdruckentladung mit Glashülle. Innerer Durchmesser: 1,8 cm, Länge: 34 cm, Glastemperatur an der kältesten Stelle (gekühlter Ansatz): 48,8° C, Sondenentfernung: 15 cm.

1.	Stromdichte in Ampere/cm <sup>2</sup>	0,318	0,594
2.	Potentialgradient V/cm	0,617	0,57
3,	W/cm positive Säule	0,493	0,855
4.	Strahlungsintensität pro cm <sup>2</sup>	_	_
5.	Lichtausbeute Lm/W	9,87	14,15
6.	Glastemperatur °C	67	82,5
7.	Konvektionsverluste ) in % der	43,1	37
8.	Glasstrahlung aufgewendeten	49,7	56
9.	Strahlung des Gases   Leistung	4,6	6,05
	Summe 7 + 8 + 9	97,4	99

Aus: E. Lax u. M. Pirani: Neue Gasentladungslichtquellen und ihre Anwendung, T. W. A. O. K. 3, 6,22, 1934.

Für die Gasstrahlung wurde die relative Intensität der einzelnen Linien und die Lichtstärke gemessen, ferner wurde die Gesamtstrahlung gemessen, der Mehrbetrag gegenüber der Gasstrahlung ergibt die Glasstrahlung. Die Konvektions- und Leitungsverluste wurden aus zwei Messungen der Leistungsaufnahme eines Rohres bei gleicher Temperatur der Rohrwand bestimmt, einmal befand sich das Rohr ohne Schutz an der Luft, das andere Mal war es von einem zweiten sehr weiten Rohr umgeben; der Zwischenraum war gut evakuiert. Die Rückstrahlung des äusseren Rohres wurde herücksichtigt. Spätere Kontrolle nach anderen Methoden (direkte Strahlungsmessung) ergab das gleiche.

## Tabelle X.

Strahlungsverteilung in der positiven Säule einer Hg-Niederdrucklampe mit Glashülle. Wattaufnahme pro cm positive Säule 0,855.

Vom Gas durch das Glas abgestrahlte Leistung pro cm Säule 0,0516 W. Pro cm<sup>2</sup> Fläche abgestrahlte Intensität 0,00291 (Watt<sub>i</sub> cm<sup>2</sup>) +.

Wellenlänge in Å. E.	Relative Intensität	Intensitäts- dichte (Watt/cm²) _
312632	6	0.00042
3636 - 63	43	0,000303
4047	64	0,000451
4358	106	0,000746
4916	1	0,00007
5461	100	0,000704
5770—90	34	0,000239
10140	60	0,000422

Einige Angaben über Reproduzierbarkeit der Strahlung in den Gasentladungsröhren seien noch gemacht. Sieht man von der absoluten Strahlungsausbeute des Gases ab, und betrachtet nur die relative Intensität der einzelnen Linien, so ist 1. für die im Ultraviolett liegenden Linien auf die vorkommenden Schwankungen in der Durchlässigkeit der Hülle Quarz oder Glas zu achten, 2. für alle Linien auf die Änderung der einzelnen Linien mit dem Gasdruck und der Leistungsaufnahme. Bei den Edelgasen bleibt der Druck konstant, da die Betriebstemperatur der Röhren nicht stark schwankt. Änderung der Intensitätsverhältnisse ist deshalb bei gleicher Leistungsaufnahme nicht zu erwarten. Geringe Schwankungen der Leistungsaufnahme werden keine grossen Unterschiede hervorrufen<sup>1</sup>).

## Tabelle XI.

Energiebilanz für Natriumröhren mit doppeltem Schutzmantel.

Entladungsröhren: Innerer Durchmesser 18 mm; Länge 190 mm.

Wattaufnahme 56 Watt; Stromstärke 1,15 Amp.

Durch das Glas hindurchgehende Strahlung des Natriumdampfes

14% der Leistungsaufnahme.

Durch das Glas hindurchkommende Strahlung der Oxydelektroden

					10%	der	Leistungsaufnahme.
Glasstrahlung					35%	der	Leistungsaufnahme.
Wärmeverluste	durch	Leitung	und	Konvektion	41%	der	Leistungsaufnahme.

Strahlungsdichte in der positiven Säule:

Gradient: 1,05 Volt/cm; Stromstärke: 1,15 Amp.

Pro cm Länge aufgenommene Leistung 1,21 Watt\*).

Intensitätsdichte der durch das Glas hindurchkommenden Strahlung des Gases: 0,0212 (Watt/cm<sup>2</sup>). . .

Wellenlänge in Å. E.	Relative Intensität	Intensitäts- dichte (Watt/cm <sup>-1</sup> ) <u>1</u>
4979- 83	0.2	0,00003
5149 - 54	0,1	0,00002
5683 - 88	1,2	0,00196
5890 - 96	100	0,0163
6151-61	0,3	0,00005
8183- 95	19	0,0031
11382 - 404	10	0,00163

\*) nicht gemessen, sondern aus der Strahlungsbilanz berechnet.

<sup>1</sup>) Für Ne vgl. W. Elenbaas, Zs. f. Phys. 72, 715, 1931; ferner H. Krefft und E. O. Seitz, Zs. f. techn. Phys. 15, 556. 1934. Bei Quecksilberniederdruck ist, sobald man eine Kühlfläche, die stets auf gleicher Temperatur gehalten wird, anbringt, eine gute Reproduzierbarkeit vorhanden. Quecksilberhochdruckröhren arbeiten mit übersättigtem Dampf, so das hier ein Einfluss der Abkühlungsverhältnisse nicht zu erwarten ist. Die sichtbaren Na-Linien zeigen den gleichen Intensitätsverlauf bei Änderung der Stromstärke, hier bleibt also das Intensitätsverhältnis erhalten. Bei Cs-, Zn- und Cd-Lampen werden durch verschiedene Abkühlungsverhältnisse die Intensitäten der einzelnen Linien stark beeinflusst werden. Die durch Versilberung von Teilen des Entladungsgefässes und durch das Evakuieren des Zwischenraumes zwischen Entladungsgefäss und Mantel bewirkte Wärmeisolation wird sich im Lauf der Zeit ändern können. Man wird deshalb mit Schwankungen zu rechnen haben, die jedoch 20% wohl nicht übersteigen werden.

# 3. Aussonderung einzelner Spektralbereiche.

Will man einzelne Spektralbereiche aussondern, so ist dieses durch Vorsetzen von Filtern möglich. Für kontinuierliche Spektren sind in Abb. 22 und 23 Filter angegeben. Für das sichtbare Gebiet gibt Tab. XII noch



Bei der Gesamtstrahlungsmessung zur Unterteilung des Spektrums benutzte Filter.

weitere Glas-Filter an. Im allgemeinen ist bei Aussonderung aus kontinuierlicher Strahlung die Durchlässigkeit um so kleiner je enger der ausgesonderte Spektralbereich ist. Bei den Gasentladungslampen ist es möglich, einzelne Linien auszusondern und zwar in vielen Fällen ohne sehr grosse Schwächung. Welche Linien der Spektren der Spektrallampen dazu geeignet sind und mit welchen Filterkombinationen die Aussonderung möglich ist, zeigt Tab. XIII. Wieweit bei der Filterung andere Linien hin-



Abb. 23.

Filter für das ultraviolette Gebiet.

Tabelle XII.

Farbe des	Bezeichnung des	Dicke	Farbglas benutzbar
Farbglases	Farbglases	im mm	im Spektralbereich
Rot	F 4512 Rotfilter	3,8	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
Gelb	F 5899 Gelbglas dunkel	7,0	
Grün	F 4930 Grünfilter	2,7	
Blau	F 3873 Blaufilter	2,0	
Violett	F 3653 Blau-Uviolet	4,0	

Aus: F. Kohlrausch: "Praktische Physik", S. 329, 1935.

durch kommen, dafür sind Angaben für die Strahlung im sichtbaren Gebiet in den Tabellen XIV-XVIII vorhanden. Es ist die relative Intensität der im Sichtbaren liegenden Linien für die Natrium-, Quecksilber, Zink-, Cadmiumniederdruck- und Heliumlampen angegeben und die bei der Aussonderung erzielte Reinheit der Strahlung.

<b>—</b>
1 1
1 1
20
P Y
02
~
_
and and
45
9
0
<u> </u>
3
-
in the second se

Monochromatisch darstellbare Spektrallinien und dazu geeignete Filter.

l t e r	Zur Unterdrückung der Ultrarotstrahlung		Lösg. aus (57 g $CnSO_4 + 5 H_3O)$ in 11 $H_2O$ (10 mm) <sup>1</sup> )			Lösg. aus $(57 \text{ g } CuSO_1 + 5 H_5O)$ in 11 $H_3O$ (10 mm) <sup>1</sup> )		H <sub>2</sub> O (20 mm) ')	Schott HG 17 (6 mm) *1 Losg aus (57 g $CuSO_4 + 5 H_4O$ ) in 11 $H_4O$ (10 mm) <sup>1</sup> )	Lösg. ans 57 g $CuSO_{i} + 5 H_{i}O$ in 11 $H_{i}O$ (10 mm) <sup>1</sup> )
F T	Zur Aussonderung der Spektrallinien	Corning ked Purple Corex (5 mm, *) Lösg. aus (303 g NiSC + 86.5 g CoSO) in 11 $H_1O$ (20 mm) ') *) Lösg. aus 16 mg l'ikrinsäure in 11 $H_2O$ (20 mm) ')	Schott UG 2 (2 mm) *) Lösg. aus (150 mg $K_s(rO_s)$ in 11 $H_sO$ (20 mm <sup>(4)</sup> )	Schott UG 2 (2 mm) ') Lösg ans (303 g $NiSO + 83,5$ g $CoSO_{4}$ ) In 11 $H_{2}O$ (20 mm) ) ) Lösg aus (150 mr $K_{3}^{C}rO_{4}$ ) in 11 $H_{1}O$ (20 mm) ))	Schott UG 2 (2 nm) *) Lösg. aus (303 g $NiSO_1$ + 86.5 g $CoSO_4$ ) in 11 $H_2O$ (20 mm) ') *) Lösg. aus 5 g $HNO_3$ (20 mm) ')	Schott UG 2 (2 mm) ) Lösg aus 150 mg $K_{1}CO_{1}$ in 11 $H_{2}O$ (20 mm) ) ) Lösg aus 5 g $HNO_{3}$ (20 mm) )	Schott UG 2 (2 mm) *) Lösg. aus (303 g NiSO <sub>1</sub> + 86.5 g CoSO <sub>4</sub> ) in 11 $H_2O$ (2 <sup>n</sup> mm) <sup>1</sup> ) **( *)	Schott UG 2 (2 mm) *) Schott BG 12 (2 mm)	Schott UG 2 (2 mm <sup>*</sup> ) Schott GG 2 (2 mm <sup>)</sup>	Schott GG 4 (1 mm) *) Corning Red Purple Ultra (2 mm)
Wellinläng	A.E.	3076	3126,32	3261	3341	3282/303/345	3519 29	3650 63	3776	4047
Lampen	type	ΠZ	Hg	Cd	Hg	Zn	11	Hg	TI	Hg

H <sub>2</sub> O (20 mm) <sup>1</sup> )	LORG. aus $(57 \text{ g } CuSO_4 + H_2O)$ in -1 1 $H_2O$ (10 mm) <sup>2</sup> ,	Schott BG 17 (6 mm) *) Losg. aus $(57 \text{ g } CuSO_4 + 5 H_3O)$ in 11 $H_3O$ (10 mm) <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O (20 mm) <sup>1</sup> )	Schott BG 17 (6 mm) *) L0sg. aus (57 g $CuSO_4 + 5 H_2O$ ) in 11 $H_2O$ (10 mm) )	Schott BG 17 (6 mm) *) Losg. aus (57 g $CuSO_4 + 5 H_2O$ ) in 11 $H_2O$ (10 mm) 1	Exchott BG 17 (6 mm) *) Lösg. aus ( $\neg 7$ g $CuSO_4 + 5$ $H_3O$ ) in 11 $H_2O$ (10 mm) <sup>1</sup> )	Schott Bi 17 (6 mm) *) Lösg. aus (57 g $CuSO_4 + 5 H_2O)$ in 11 H.O (10 mm) *)	Schott BG 17 6 mm <sup>+</sup> ) Lösg. aus $(57 \text{ g } CuSO_4 + H_2O)$ in 11 $H_2O$ (10 mm) $^{-1}$	Schott BG 17 (6 mm)	Schott BG 17 (6 mm)			
Zeiss c oder Schott GG 8 (1 mm) *) Schott BG 12 (2 mm)	Schott 66 2 (2 mm) *) Schott BG 12 (2 mm)	Agfa 43	Schott GG 8 (1 mm) *) Schott BG 12 (2 mm)	Schott GG 11 (2 mm) Agfa 44	Agfa 44	Zeiss B	Schott OG 2 (2 mm) oder Zeiss A	Schott OG 2 (2 mm) oder Agfa 1031	Schott RG 1 (2 mm)	Schott RG 1 (2 mm)	Schott UG 2 (2 mm) *) Schott BG 17 (5 mm)	Schott RG 2 (2 mm) *) Schott BG 2 (2 mm) *) Schott BG 17 (6 mm)	Schott RG 7 (2 mm) *) Schott BG 17 (6 mm)
4358	4555/93 *)	4678/800	4680/722/811	5086	5350	5461	5770,90	5890/96	6362	6438	7665/699 *)	(*742/00/547*)	8521/943 *)
Hg	Cs	Cd	Zn	Cd	Ш	Hg	Hg	Na	Zn	Cd	К	Rħ	1 Cs

\*\*) in halber Schichtdicke und Konzentration,

bei geringer Strombelastung.

# Tabelle XIV.

Natriumentladungslampe.

Dampfdruck etwa 5.10-2 mm. Edelgas-Grundfüllung von einigen Millimetern. Stromdichte 1 A/cm<sup>2</sup>.

Verhältniszahlen für Intensität und Sichtbarkeit der Strahlung im sichtbaren Gebiet und für gefilterte Strahlung. In jeder Spalte ist der höchste Wert gleich 100 gesetzt.

λ in Angstrom	Verhältnisza Strahlung der i	hlen für die nackten Lampe	Verhältniszahlen für die Inten- sität nach Durchgang durch Filter				
	Intensität ')	Lichtstärke	Agfa 1031	Agfa 36			
4979 — 83	0,2	(,09	-	-			
5683 - 88	1,2	1,5	0,1	0,03			
5890 - 96 6154 - 61	100 0,3	100 0,17	100 0,03	100 0,4			

## Tabelle XV.

Quecksilber-Niederdrucklampe.

Metalldampfdruck etwa 1.10<sup>-2</sup> mm. Edelgas-Grundfüllung von einigen Millimetern. Stromdichte 1 A/cm<sup>2</sup>.

Verhältniszahlen für spektrale Intensität und spektralen Lichtstrom der Strahlung im sichtbaren Gebiet und für gefilterte Strahlung. In jeder Spalte ist der höchste Wert gleich 100 gesetzt.

a ju Angström	Verhä zahlen Strahlu nackter	iltnis- für die ing der i Lampe		Verhäl	tniszah Durcl	len für ngang	die In durch	tensitä Filter	t nach	
	Inten- sität 1)	Licht- stärke	Corning Red Purple ultra	Zeiss C	Agfa 46 + Schott GU 3, 2 n m	Zeiss B	Agta 73	A <b>g</b> la 38	Zeiss A	Agfa 9
4047 — 78 4358 4916 <sup>3</sup> ) 5461 5770 — 90	60 100 1 94 32	0,046 1,9 0,02 100 31	100 8 <sup>2</sup> ) 0,01 0 0	1,5 00 0,04 0,15 0,005	1 100 0,3 0,5 <sup>2</sup> ) 0,5 <sup>2</sup> )	0,1 <sup>2</sup> ) 0,(14 <sup>-</sup> ) 0,01 100 0,04	0,2 <sup>2</sup> ) 0,5 <sup>2</sup> ) 0,1 100 1,5	0,1²) 0,3²) 0,1 100 4,8	0,4 <sup>2</sup> ) 0,02 <sup>2</sup> ) 0,01 0,02 <sup>4</sup> ) 100	0,5³) 0,5²) 0,01 0,5³) 100

1) Nach H. Krefft und M. Pirani: Ztschr. techn. Phys. 14, 393/411, 1933.

2) bedeutet, die durchgelassene Intensität ist kleiner als die angegebene Zahl.

<sup>3</sup>) Die Angaben für diese Linie sind obere Grenzwerte. Die Intensität ist so klein, dass eine genaue Messung des Wertes unmöglich ist.

# Tabelle XVI.

#### Zink-Niederdrucklampe.

Verhältniszahlen für spektrale Intensität und spektralen Lichtstrom der Strahlung im sichtbaren Gebiet und für gefilterte Strahlung. In jeder Spalte ist der höchste Wert gleich 100 gesetzt.

	Verhältnisz: Strahlung der	ahlen für die nackten Lampe	Verhältniszahlen für die Intensi- tät nach Durchgang durch Filter		
A In Angstrom	Intensität ')	Lichtstärke	Agfa 8 oder 9 oder Schott KG 1 oder Schott OG 3		
4680	38	22	0,1		
4722	68	47	0,2		
4811	160	100	0,4		
6362	30	42,5	100		

# Tabelle XVII.

### Cadmium-Niederdrucklampe.

Metalldampfdruck etwa 1.10<sup>-2</sup> mm. Edelgas-Grundfüllung von einigen Millimetera-Stromdichte 1 A/cm<sup>2</sup>.

Verhältniszahlen für spektrale Intensität und spektralen Lichtstrom der Strahlung im sichtbaren Gebiet und für gefilterte Strahlung. In jeder Spalte ist der höchste Wert gleich 100 gesetzt.

λ	Verhältnisz: Strahlung Lai	ahlen für die der nackten npe	Verhältniszahlen für die Intensität nach Durchgang durch Filter				
in Angström	Intensität 1)	Lichtstärke	Agfa 43	Agfa 44	Schott RG 1 (2 mm) od. Schott OG 3 (2 mm) oder Agfa 8 oder 9		
4678	54	9,6	100	0,2	0,23)		
4800	100	30,4	54	0,4	0,32)		
50`6	96	100	0,96	100	0,3°)		
6438	34	10,8	0,34	0,1	100		

Zur Berechnung der Zahlen in den Tabellen 14-18 sind die Filterdurchlässigkeiten aus den von den Hersteller-Firmen angegebenen Kurven

<sup>1)</sup> Nach H. Krefft und M. Pirani: Ztschr. techn. Phys. 14, 393/411, 1933.

<sup>2)</sup> Bedeutet, die durchgelassene Intensität ist kleiner als die angegebene Zahl.

entnommen. Bei den Gelatinefiltern sind die Durchlässigkeiten der Einzelexemplaire gleicher Nummer oft verschieden.

#### Tabelle XVIII.

Heliumlampe.

Verhältniszahlen für spektrale Intensität und spektralen Lichtstrom der Strahlung im sichtbaren Gebiet und für gefilterte Strahlung. In jeder Spalte ist der höchste Wert gleich 100 gesetzt.

Ā	Verhältnisz Strahlung La	ahlen für die der nackten mpe	iszahlen für Durchgang	n für die Intensität nach ang durch Filter			
in Angström	Intensität <sup>2</sup> )	Lichtstärke	Zeiss A	Schott BG 7 Agfa 8	Zeiss A + B	A gfa 46 + 8	
4471 4713 4921 3020	11 1 3 12	0,5 0,1 0,8 5.5	0,3	0,1	0,6	1')	
5875 6678 7066 7∠81	100 35 25 10	100 1,6 0,08 0,008	100 0,3 ') 50 20 <sup>s</sup> )	100 5 0,2 0,1 ')	0,6 <sup>1</sup> ) 0,6 <sup>1</sup> ) 100 40 <sup>3</sup> )	1 100 40 <sup>3</sup> )	

1) Bedeutet, die durchgelassene Intensität ist kleiner als die angegebene Zahl.

<sup>2</sup>) Nach Messungen der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

<sup>3</sup>) Die Durchlässigkeitswerte sind nicht angegeben, sondern aus der Kurve extrapoliert.

## DISCUSSION

M. P. Pringsheim:

Ich möchte doch wieder einmal darauf hinweisen, dass der Begriff Temperatur etwas klassisch festgelegtes ist als ein Gleichgewicht zwischen allen Freiheitsgraden eines Systems. Wenn man statt dessen Elektronen temperatur, Rotationstemperatur, Anregungstemperatur für jeden Elektronenterm einführt, wo meist nicht einmal streng die Existenz einer Max wellverteitung erwiesen ist, so führt das dahin, dass man in einem Atomstrahl eine Vertikal- und eine Horizontaltemperatur unterscheiden muss, was doch wirklich scheusslich ist. Wenn der Begriff sich als unentbehrlich herausgestellt hat, sollte man vielleicht ein anderes Wort dafür finden: Äquivalent-Temperatur oder Partialtemperatur oder desgleichen. Ich fürchte freilich, dass diese Vorschläge auf wenig Erfolg rechnen können.

M. R. W. Pohl:

Herr Pringsheim scheint mir mit seinen Ausführungen nur all zu recht zu haben. Vielleicht könnte man zur Vermeidung von Unklarheiten im Falle der Elektronen von einer "Ersatz-Temperatur" sprechen. Für besondere Kenner des Gebietes ist ja auch sicher der Wortgebrauch im Sinne von Langmuir nicht missverständlich. Aber eine auf Sondergebiete beschränkte Fachsprache ist doch immer bedenklich. So glaube ich auch nicht, dass das Wort Stilb statt Kerze/cm<sup>2</sup> nützlich ist. Es ist sicher von vielen Anwesenden nicht verstanden worden, die mit dem Wort Kerze/cm<sup>2</sup> sofort einen Sinn verbunden hätten.

M. S. Pienkowski:

1. Si nous imaginons un milieu gazeux ionisé, à pression relativement faible, contenant les électrons lors de passage d'un courant, comment peut-on développer la conception de l'équilibre thermodynamique ce qui permettrait de parler de la température des électrons?

2. Les lampes présentées contiennent à l'état de marche normale la vapeur métallique et le gaz nécessaire pour l'allumage. Quel serait l'ordre de grandeur des intensités relatives des spectres de ces deux gaz?

M. R. Rompe:

1. Die Annahme, dass die Elektronen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen, wird auf Grund von Experimenten gemacht, die zuerst von Langmuir ausgeführt wurden. Die Genauigkeit der Messmethoden ist dabei ca. 10%, so dass man annehmen kann, dass bis auf eine Abweichung von dieser Grösse die Elektronen sich untereinander ins Gleichgewicht setzen. Der Mechanismus dieses Energieaustausches ist nicht bekannt; nach einigen experimentellen Befunden scheint er auf einer elektrostatischen Wechselwirkung zu beruhen. Der experimentell beobachtete Wirkungsquerschnitt scheint um einige Grössenordnungen den für unelastische Stösse zu übertreffen, so dass verständlich wird, dass das Elektronengas trotz ständigem Energieentzug durch Stösse mit Atomen in — angenähertem — Gleichgewicht sich befindet.

2. Bei technischen Metall-Edelgaslampen ist das Verhältnis der Intensitäten der Metalldampf-Linien zu denen des Grundgases etwa 10<sup>4</sup>; es hängt naturgemäss vom Dampfdruck des Metalles ab.

# M. P. Pringsheim:

Könnten Sie eine Angabe darüber machen, welche Vorzüge die Verwendung massiver Spezialgläser oder von Überfanggläsern bei der Herstellung der verschiedenen Metalldampflampen hat?

# M. R. Rompe:

Wie aus dem Schrifttum bekannt ist, lassen sich Sondergläser, vornehmlich solche mit erhöhter Alkalifestigkeit, sowohl als Vollkörper wie als Übertangkörper herstellen. Ein grundlegender Vorteil der einen oder der anderen Art ist nicht angebbar. Die Verwendung der einen oder der anderen Art richter sich nach den jeweiligen Erfordernissen der Glasver arbeitung. B. Rosen (Liége).

# Étude sur la prédissociation induite des molécules S<sub>2</sub>, Se<sub>1</sub> et Te<sub>2</sub>.

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.

Manuscrit reçu le 27 avril 1936).

Le processus primaire de la prédissociation naturelle consiste en un réarrangement électronique au sein de la molécule, qui passe d'un nivean quantifié de l'état directement excité vers un niveau non quantifié (situé au dessus de la limite de dissociation) d'une autre configuration électronique. Le passage a lieu aux points d'intersection (ou de rapprochement) des courbes d'énergie potentielle des deux états en cause; il n'est possible que lorsque les règles de sélection bien connues (formulées en 1928 par R. de L. K r o n i g<sup>-1</sup>) ne l'interdisent pas. Spectroscopiquement, la prédissociation se manifeste par un élargissement des raies d'absorption et par l'absence des raies d'émission correspondantes. L'effet des règles de sélection peut être supprimé par des facteurs extérieurs, comme un champ magnétique ou des collisions avec d'autres molécules. Le passage normalement interdit entre les deux états devient alors possible et on observe le phénomène de la prédissociation induite.

L'effet de la prédissociation induite par des facteurs extérieurs a fait, en ces dernières années, l'objet de nombreuses recherches. L'effet des chocs a été étudié surtout par les écoles de Franck, de Pringsheim et de Kondratjew; l'effet du champ magnétique par Turner, Smoluchowski et Genard. La théorie de prédissociation induite a été élaborée par Van Vleck<sup>2</sup>) et par Zener<sup>3</sup>). Étant donné que les processus primaires des prédissociations naturelle et induite sont essentiellement les mêmes, les phénomènes observables doivent lêtre également. La prédissociation induite par chocs se manifeste surtout par les effets suivants:

1) -Élargissement des raies d'absorption menant à des niveaux excités prédissociés. Ceci n'a toutefois pas été directement observé. Ce qu'on observe c'est l'augmentation résultante de l'absorption totale des bandes correspondantes.

2) Extinction de la fluorescence; cette extinction est, comme on le sait, causée par la diminution de la durée de vie moyenne de la molécule dans l'état excité. Ces effets ont été observés surtout dans les spectres de  $I_2$ ,  $S_2$ ,  $Se_2$  et  $Te_2$ .

Des phénomènes analogues ont lieu dans le cas de l'application d'un champ magnétique suffisamment intense pour supprimer les régles de sélection. G e n a r d<sup>4</sup>) a récemment mis en évidence l'augmentation sélective de l'absorption totale de certaines bandes du soufre par application d'un champ magnétique, à partir déjà de 10000 Gauss; on connaît depuis longtemps l'effet de l'extinction de la fluorescence de la vapeur d'iode par un champ magnétique. Ce dernier effet a été récemment observé et étudié en détail par S m o l u c h o w s k i <sup>5</sup>) dans  $Te_2$  et G e n a r d<sup>6</sup>), <sup>7</sup>) dans  $S_2$ ,  $Se_2$  et  $Te_2$ .

Faisant varier soit le nombre de chocs de la molécule primairement excitée avec des atomes et molécules différents, soit l'intensité du champ magnétique, on peut étudier la modification de la probabilité de pass ge entre les deux états en fonction de ces deux facteurs. Ceci promet de nous fournir des résultats extrémement interessants non seulement pour l'étude du processus primaire, mais encore pour divers problèmes de la photochimie et de la cinétique chimique. Mais cette branche de la spectroscopie est encore trop peu développée pour qu'on puisse en donner un aperçu systématique. Le but du présent article est de donner pour des cas différents quel<sub>1</sub>ues précisions sur le caractère général de la prédissociation induite et d'appliquer les résultats à l'étude des courbes d'énergie potentielle des molécules de  $S_2$ ,  $Se_2$  et  $Te_2$ .

# 1. Différents cas de prédissociation induite.

Nous allons discuter separément 3 cas caractéristiques représentés dans les figures 1, 2, 3:

Cas a (fig. 1). Ce cas se présente dans  $I_2$ ; il a été discuté en détail par V a n V l e c k<sup>1</sup>). Les effets observables possibles sont:

1) Extinction magnétique de toutes les séries de résonance partant des niveaux situées au dessus de A — effet observé par T u r n e r<sup>8</sup>) et par



G e n a r d<sup>6</sup>) pour la vapeur d'iode. Dans ce cas la théorie de V a n V l e c k a pu être confirmée expérimentalement. 2) Extinction des mêmes séries par chocs, étudiée par plusieurs auteurs (F r a n c k et W o o d<sup>9</sup>), H e i l<sup>10</sup>). B e r g<sup>11</sup>), E l i a c h e w i t s c h<sup>12</sup>), R ö s s l e r<sup>13</sup>). 3) Augmentation par suite des chocs de l'absorption totale dans la partie du spectre correspondant aux niveaux prédissociés; cet effet a été étudié dans  $I_2$  par L o o m i s et F u l l e r<sup>14</sup>), par T u r n e r<sup>15</sup>) et par K o n d r a t j e w et P o l a k<sup>16</sup>). Il présente des particularités intéressantes qui, en partie, ne sont pas encore définitivement interprétées.

Le cas a semble être réalisé également dans  $Te_2$ ; l'extinction magnétique de la fluorescence de cette vapeur présente à peu près le même caractère que dans le cas de  $I_2$ <sup>6</sup>). Cette conclusion a été également déduite par K on d r a t j e w et L a u r i s<sup>17</sup>) à partir de leur recherche sur la prédissociation induite par chocs; nous reparlerons plus loin de cette recherche.

Cas b (fig. 2). Les effets possibles sont en principe les mêmes que dans le cas a; la partie influencée du spectre devrait être dans ce cas plus restreinte; on ne connaît pas encore avec certitude un cas de prédissociation induite correspondant à ce cas.

Cas c (fig. 3). Effets possibles: Les memes effets que dans les cas précédents sont possibles au dessus de A.

Si l'interaction entre les états a et a' est possible, le cas c mène, comme on le sait, à des perturbations plus ou moins fortes dans les niveaux de l'état a situés entre A et B. Si l n'y a pas d'interaction, il y a lieu de s'attendre



Fig. 2.

à des perturbation induites, qui suivent la même loi que la prédissociation induite et peuvent être traitées théoriquement presque de la même façon. On n'a pas observé jusqu'à présent de cas extrêmes de ce genre,



Fig. 3.

qui consisteraient en perturbations induites des niveau normalement non perturbés. Mais on a étudié dans plusieurs cas l'effet du champ magnétique sur des raies déjà normalement perturbées. On sait que cet "effet Zeeman de perturbation" est souvent beaucoup plus marqué que l'effet Zeeman des raies moléculaires non perturbées. Un travail récent de S c h m i d et G e r ö<sup>18</sup>) sur "l'effet Zeeman" des raies perturbées du spectre de CO est très instructif à cet égard. Ils ont observé des déplacements, des élargissements et mêmes des disparitions de raies dans le spectre d'émission. Une perturbation induite peut donc influencer les séries de résonance de différentes façons selon la fréquence de la raie excitatrice. On peut s'attendre tant à des affaiblissements, qu'à des renforcements de ces séries \*). Dans le cas de l'absorption, un élargissement notable des raies par perturbation induite peut avoir comme conséquence une augmentation de l'absorption totale. Comme l'a montré G e n a r d, ces deux effets sont caractéristiques pour l'influence du champ magnétique sur le spectre de la vapeur du soufre.

## 11. Application au molécules S<sub>2</sub>. Se<sub>2</sub>. et Te<sub>2</sub>.

#### S2.

Il a été généralement admis jusqu'à présent que les deux états invoqués dans la prédissociation naturelle bien connue de  $S_2$  ont des courbes d'énergie potentielle représentés par a et a, dans la fig. 4 (Christy et Naudé<sup>19</sup>). Les deux points d'intersection correspondraient aux deux domaines de prédissociation observés par V. Henri<sup>20</sup>).



Fig. 4.

Pour expliquer l'effet renforçant du champ magnétique sur les bandes d'absorption menant aux niveaux  $v \ll 10$ , Genard<sup>4</sup>) a admis l'existence d'un troisième état excité représenté par la courbe  $a_{ii}$ . Des objections graves se présentent pourtant contre le schéma de la fig. 4. En effet, l'allure de la courbe  $a_i$  paraît assez invraisemblable; la prédissocia-

<sup>\*)</sup> L'effet Zeeman ordinaire peut évidemment avoir les mêmes conséquences; mais cet effet est généralement peu marqué dans les spectres moléculaires, et il est peu probable qu'il joue un rôle considérable.

tion naturelle et la perturbation induite commençant exactement au même niveau v'=10, il faudrait admettre que le point d'intersection à droite n'est situé qu'à 400 cm<sup>-1</sup> au plus au dessus de l'asymptote, et que même le point d'intersection à gauche ne s'élève pas plus que d'environ 2000 cm<sup>-1</sup> au dessus de cette asymptote. En collaboration avec Désirant et Duchesne<sup>21</sup>) nous avons récemment montré que la courbe causant la pré-



Fig. 5.\*)

dissociation naturelle est une courbe ayant un minimum (courbe  $a^{*}$  fig. 5). Il paraît probable que ce soit la même courbe  $a^{"}$  qui soit impliquée dans le phénomène de la perturbation induite. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, l'influence du champ magnétique sur un niveau déjà perturbé en l'absence du champ peut être très grande. Le même état  $a^{"}$  peut donc causer la prédissociation naturelle, les perturbations naturelles et

<sup>\*)</sup> Si  $D_{S_7}$  est égale à 3,28 V (voir page 204), la fig. 5 doit être naturellement changée. Les asymptotes de *a* et *a*" meneraient vers  ${}^{3}P + {}^{1}D$  et l'asymptote de *a* probablement vers  ${}^{3}P + {}^{1}S$ . Du point de vue de la perturbation induite, la situation resterait toutefois la même.

les perturbations induites. Ces dernières se manifesteraient, comme nous l'avons vu, par l'influence inégale du champ magnétique sur les différentes séries de résonance et par l'augmentation de labsorption totale des bandes correspondant aux passages vers les niveaux de vibration situés au dessous de v' = 10. Il se peut naturellement que ce soient différents niveaux stables très rapprochés qui produisent les divers effets, mais rien ne nécessite cette hypothèse.

Par contre, la prédissociation beaucoup plus intense au délà de 2600 À paraît être mieux expliquée par une courbe de répulsion a. Ceci expliquerait notamment mieux le fait que l'efficacité de cette predissociation est limitée à un domaine relativement restreint (entre v' = 17 et  $v' = 20^{22}$ ). Un point de croisement sur la branche montante aurait pour conséquence un rapprochement suffisant sur une étendue plus grande des courbes. Déjà H e r z b e r g<sup>23</sup>) a démontré que le raisonnement de C h r is t y et N a u dé en faveur d'une seule courbe perturbatrice pour les deux domaines de prédissociation n'est pas necessairement convaincant.

Nous croyons donc que les 3 courbes a, a' et a'' suffisent pour expliquer tous les effets observés de prédissociation naturelle et induite. Nous verrons dans la suite que des courbes analogues expliquent suffisamment bien les effets observés dans  $Se_2$  et  $Te_2$ . Vu l'analogie profonde existant entre les spectres des trois molécules, ce fait semble confirmer notre interprétation des courbes d'énergie potentielle de la molécule  $S_2^*$ ).

## Se<sub>2</sub> et Te<sub>2</sub>.

En 1932 H e i l<sup>10</sup>) a étudié l'extinction de la fluorescence de différentes vapeurs par collision avec des atomes de gaz nobles. La différence essentielle entre le phénomène observé pour  $Se_2$  et  $Te_2$  d'une part et pour  $S_2$  et  $I_2$  de l'autre, consiste dans le fait que les chocs mènent à l'extinction de la fluorescence des deux premières vapeurs, tandis que pour les deux dernières l'extinction est faible et l'effet des chocs se manifeste principalement par le changement des nombres quantiques de vibration et de rotation de la molécule excitée.

L'explication d'après H e i l est la suivante: dans le cas du soufre, l'énergie de dissociation est plus élevée que l'énergie des niveaux de vibration maxima pour lesquels la fluorescence est possible (au dessous de la limite de prédissociation). Le contraire est exact pour  $Se_2$  et  $Te_2$ ; pour

<sup>\*)</sup> Note ajoutée à la correction: Les récentes expériences de Kondratjew et Olsson (Zeitschr. f. Phys. 99, 671, 1936) sur les effets induits par chocs confirment également notre point de vue.

ces molécules il existe une probabilité de passage vers une courbe de répulsion et par conséquent une probabilité de prédissociation induite (Voir également à ce sujet les travaux très intéressants de Franck el Eucken<sup>24</sup>) et de Rössler<sup>13</sup>), qui ont étudié le problème de l'extinc tion des séries de résonance et de leurs transformation en spectre complet de bandes).

Des travaux récents <sup>25</sup>), <sup>26</sup>), <sup>27</sup>), relatifs aux spectres "de fluctuations<sup>15</sup> effectués dans notre laboratoire ont démontré l'existence d'états électroniques de  $Se_2$  et de  $Te_2$  dont les courbes d'énergie potentielle tout en étant différentes de celles admises hypothétiquement par H e i l peuvent, en ce qui concerne l'extinction, jouer le même rôle.



Fig. 6.

Il y a lieu de remarquer que les spectres de ces deux molécules (comme d'ailleurs le spectre du soufre), quoique souvent étudiés, ne sont pas encore bien connus et présentent un nombre assez considérable de problèmes non encore résolus. Nous commençons la discussion par la molécule de  $Te_{2}$  pour laquelle le problème est relativement le moins compliqué. La fig. 6 représente schématiquement les courbes d'énergie potentielle de tous les états connus jusqu'à présent (en partie d'après les re-

200

cherches non encore publiées, effectuées dans notre laboratoire par D ésirant et Minne<sup>27</sup>). L'asymptote du niveau supérieur du système principal est située à  $29000 \pm 1000$  cm<sup>-1</sup>, ce qui correspond probablement à la dissociation en  ${}^{3}P_{2} + {}^{1}D$  (voir page 204). La chaleur de dissociation de la molécule est, par conséquent,  $29000 - 10500 = 18500 \text{ cm}^{-1}$ Les asymptotes (ou l'asymptote commune) des deux courbes intermédiaires (les états supérieurs des deux systèmes de fluctuation) dont l'allure n'est connue que très approximativement sont situées à env. 22000 cm<sup>-1</sup> et correspondent probablement à la dissociation en  ${}^{3}P_{2} + {}^{3}P_{10}$ ; les états <sup>3</sup>P<sub>0</sub> et <sup>3</sup>P<sub>1</sub> n'étant distants que de 45 cm<sup>-1</sup>, ou ne peut pas choisir entre les diverses possibilités; leurs minima sont déplacés vers le rouge par rapport au minimum de la courbe supérieure. Le point d'intersection de la courbe d'énergie potentielle responsable de la prédissociation naturelle avec la courbe de l'état supérieur du système principal est (d'après Hirschlaff<sup>28</sup>) situe à 25700 cm<sup>-1</sup>; cet état doit donc être un état de ré pulsion. L'allure générale des courbes est donc suffisamment bien déterminée par les données spectroscopiques directes. On peut montrer que tous les phénomènes de prédissociation naturelle et induite peuvent être expliqués suffisamment bien par ces quatre courbes, sans nécessiter l'introduction des hypothèses arbitraires.

En effet, on a seulement observé une prédissociation naturelle au point d'intersection des courbes a et a'. Par conséquent, il paraît probable que les courbes a et a'' ne se croisent pas (nous admettons que le passage a - a'' n'est pas complètement interdit, puisque à notre avis les deux courbes a et a'' sont analogues aux courbes a et a'' du soufre (fig. 5). Il suffit d'admettre que les deux courbes s'approchent quand même au voisinage de v' = 7 de l'état supérieur pour expliquer la prédissociation induite par chocs (K o n d r a t j e w et L a u r i s<sup>17</sup>) ou par champ magnétique (S m o l u c h o w s k i <sup>5</sup>), G e n a r d <sup>6</sup>). Des perturbations naturelles du genre de celles observées dans le soufre n'ont pas lieu (O l s s o n<sup>29</sup>)). Enfin les expériences de H e i l sur l'extinction de la fluorescence sont suffisamment bien expliquées par le schéma de la fig. 6.

En somme, en dehors des données spectroscopiques directes la seule hypothèse à faire pour expliquer tous les phénomènes de prédissociation observés dans  $Te_2$  est que a et a'' ne se croisent pas mais s'approchent au voisinage de v' = 7.

Le problème de  $Se_2$  est plus difficile à résoudre. Dans deux travaux récents en collaboration avec Désirant<sup>25</sup>) et avec Monfort<sup>26</sup> nous avons essayé de déterminer les courbes d'énergie potentielle en nous basant sur l'interprétation de Olsson du système principal (passage  $\Sigma = \Sigma$ ). Nous avons montré que, dans ce cas, l'asymptote du niveau supérieur du système principal doit nécessairement correspondre à la dissociation en D+D et que l'énergie de dissociation de  $Se_2$  doit être 1,9 V.

Depuis lors les objections contre l'interprétation provisoire de O1ss on se sont renforcées et la possibilité déjà envisagée dans le second travail mentionné paraît plus probable. L'asymptote du niveau supérieur située à 34000 cm<sup>-1</sup> environ correspondrait à la dissociation en  ${}^{3}P_{2} + {}^{1}D$  (comme dans le  $Te_{2}$ ). L'énergie de dissociation serait alors de 3,1 V (fig. 7).

Le niveau supérieur du système de fluctuations correspondrait à la dissociation en  ${}^{3}P_{0,1} + {}^{3}P_{0,1}$  et à un de ces états  ${}^{3}P + {}^{3}P$  aboutirait également la courbe répulsive responsable de la prédissociation naturelle observée par Olsson  ${}^{30}$ ) à 28700 cm  ${}^{-1}$ . Le choix entre les différents états  ${}^{3}P$  est encore impossible vu la faible différence entre les énergies des niveaux  ${}^{3}P_{0}$  et  ${}^{3}P_{1}$  (remarquons que, comme dans le  $Te_{2}$ , il y a deux systèmes de fluctuations, les deux états supérieurs correspondants étant très rapprochés). Pour expliquer l'absence de prédissociation naturelle analogue à la première (la plus faible) prédissociation du  $S_{2}$ , nous admettons que l'intersection des courbes a et a'' a lieu près du minimum de la courbe a, où dans le modèle classique les atomes ont la vitesse maximum.

Des perturbations naturelles très intenses sont connues dans le système principal de Se<sub>2</sub> pour les niveaux v' pas très élevés. Le champ magnétique influence les différentes séries de résonance ainsi que les différentes composantes de la même série d'une façon très inégale --- signe de perturbation induite. Les deux effets indiquent, d'après ce que nous avonsvu que l'asymptote de la courbe perturbatrice se trouve énergétiquement au dessus des états de vibration perturbés. D'autre part, l'extinction des séries de résonance par chocs semble être forte (R o m p e <sup>31</sup>), H e i l <sup>10</sup>))--ce qui d'après Heil indique que cette asymptote est située au dessous de l'état électronique perturbé. Il nous semble toutefois que ces résultats apparemment contradictoires n'exigent pas nécessairement l'abandon de l'hypothèse selon laquelle tous les effets de prédissociation induite et naturelle de Se2, tout comme dans S2 et Te2, sont dus aux mêmes états perturbateurs. En effet, les expériences dans Se2 ont été faites avec moins de précision que dans  $Te_2$  (pas de mesures photométriques pour l'étude de l'extinction par choc), et il serait très intéressant de recommencer ces expériences avant de se prononcer définitivement.

Notons toutefois une possibilité de réconcilier les résultats obtenus par les différentes méthodes; cette possibilité serait basée sur l'existence d'un maximum dans la courbe a'' (courbe pointillée dans fig. 7) dont nous avons admis la possibilité à la suite d'une recherche spectroscopique récente sur le spectre de fluctuations <sup>26</sup>). L'existence de ce maximum expliquerait les perturbations induites et naturelles des niveaux v' pas très élevés, ainsi que l'extinction par chocs des séries de résonance. Il existerait en effet, pour les molécules excitées, la possibilité de passer à partir de la courbe a'' à travers la barrière de potentiel et il en resulterait une dissociation. Une partie de ces molécules pourrait toutefois rayonner à partir de la courbe a'' et ceci serait peut être la raison de l'apparition d'un fond continu allant de 3700 Å vers le visible qui accompagne, selon R o m p e <sup>31</sup>), l'extinction des séries de résonance de sélénium par chocs.





Tout ceci représente des hypothèses qui sont susceptibles d'une véification expérimentale que nous espérons pouvoir bientôt entreprendre.

Ce qui paraît certain, c'est que, d'un côté, il n'y a pas d'objection grave au schéma des courbes d'énergie potentielle de  $S_2$ ,  $Se_2$  et  $Te_3$  représentés dans les figs. 5, 6 et 7 et à l'interprétation par ces courbes de tous les phénomènes de prédissociation naturelle et induite. D'autre côté, on remarque l'analogie profonde existant entre ces schémas; cette analogie est semblable à celle qui existe entre les spectres des trois molécules. L'allure générale des quatre courbes de chaque molécule est la même; la différence des effets s'explique suffisamment bien par un léger déplacement de leur positions relatives. Pour terminer, nous discuterons encore brièvement la question des chaleurs de dissociation des molécules dans l'état normal et des produits de dissociation dans différents états excités.

L'analogie des spectres est la plus complète pour  $Se_2$  et  $Te_2$ . D'après les schémas proposés, la chaleur de dissociation serait 3,1 V pour  $Se_2$ et 2,3 V pour  $Te_2$ . Les états électroniques ne sont pas connus, on peut dire tout au plus qu'il s'agit pour le système principal d'un passage  $\Sigma - \Sigma$ , les multiplicités restant tout à fait indéterminées. Tant qu'il n'a pas été démontré définitivement que le terme supérieur du système principal de  $Se_2$  n'est pas un terme  ${}^{1}\Sigma$  on ne peut pas abandonner la seconde possibilité (voir page 201) selon laquelle les produits de dissociation dans cet état seraient  ${}^{1}D + {}^{1}D$  et la chaleur de dissociation serait 1,9 V. Un schéma analogue pout  $Te_2$  donnerait comme chaleur de dissociation 1,1 V ce qui paraît être exclu.

Il était admis généralement jusqu'à présent que le niveau supérieur du système principal de  $S_2$  correspond également à la dissociation en  ${}^{3}P$  + <sup>1</sup>D (comme d'ailleurs le niveau correspondant de  $O_2$ ). Toutefois une objection grave se présente contre cette interprétation. Naudé et Christy ont admis que la distance entre les termes  ${}^{3}P$  et  ${}^{1}D$  de l'atome de soufre était 1,6 V, ce qui placerait l'asymptote du niveau excité à 6,01 V (la chaleur de dissociation étant 4,41 V) en parfait accord avec l'extrapolation des niveaux de vibration. On sait maintenant que la distance  ${}^{3}P_{2}$ — ${}^{1}D_{2}$  est de 1,13 V. ce qui donne comme position de l'asymptote 5,54 V. Or les niveaux de vibration de l'état supérieur sont connus jusqu'à 5,4 V et on est encore loin de la limite de convergeance. Toutes les autres solutions possi bles en partant de l'équation 4,41 V = chaleur de dissociation de  $S_a$  + énergie d'excitation de S ne semblent pas donner de meilleurs résultats: (celle qui correspond à la chaleur de dissociation  $D_s = 4,41 - 1,13 =$ 3.28 V, et qui assigne à l'asymptote de l'état supérieur les produits de dissociation  ${}^{3}P + {}^{1}S$  est peut être de ce point de vue la meilleure: la position de l'asymptote serait alors 5,67 V).<sup>1</sup>)

Il faut attendre les résultats des recherches qui sont poursuivies actuellement dans plusieurs laboratoires pour voir comment cette difficulté peut être résolue. Ces recherches permettront probablement d'interpréter enfin les termes électroniques des spectres ainsi que de fixer définitivement les énergies de dissociation en même temps qu'elles approfondiront nos connaissances du phénomène de prédissociation induite.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Note ajoutée à la correction. La solution  $D_{S_s} = 3.28$  V est également la meilleure du point de vue des mesures thermochimiques. Voir une note de Goldfinger. Jeunehomme et Rosen dans Nature 138, 205, 1936.
RÉFÉRENCES.

- 1. R. de L. Kronig, Z. f. Phys. 50, 347, 1928.
- 2. J. H. van Vleck, Phys. Rev. 40, 544, 1932.
- 3. C. Zener, Proc. R. Soc. 140, 660, 1933.
- 4. J. Genard, Physica, 3, 125, 1936.
- 5. R. Smoluchowski, Z. f. Phys. 85, 191, 1933.
- 6. J. Genard, Physica. 1, 849, 1934.
- 7. J. Genard, Physica. 2, 328, 1935.
- 8. L. Turner, Z. f. Phys. 65, 464, 1930, Phys. Rev. 38, 574, 1931.
- 9. J. Franck et R. W. Wood, Phys. ZS. 12, 81, 1911.
- 10. O. Heil, Z. f. Phys. 74, 18, 1932.
- 11. W. Berg, Z. f. Phys. 79, 89, 1932.
- 12. M. Eliaschewitsch, Phys. Z. Sow. 1, 510, 1932.
- 13. F. Rössler, Z. f. Phys. 96, 251, 1935.
- 14. F. Loomis et H. Fuller, Phys. Rev. 39, 180, 1932.
- 15. L. Turner, Phys. Rev. 41, 627, 1932.
- 16. V. Kondratjew et L. Polak, Z. f. Phys. 76, 386, 1932.
- 17. V. Kondratjew et A. Lauris, Z. f. Phys. 92, 741, 1934.
- 18. R. Schmidt et L. Gerö, Z. f. Phys. 94, 386, 1935.
- 19. A. Christy et S. M. Naudé, Phys. Rev. 37, 903, 1931.
- 20. V. Henri et M. C. Teves, Nature 114, 894, 1924.
- 21. B. Rosen, M. Désirant et J. Duchesne, Phys. Rev. 48, 916, 1935.
- 22. B. Rosen, Z. f. Phys. 52, 16, 1928.
- 23. G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Nat. 10, 246, 1931.
- 24. J. Franck et A. Eucken, Z. f. Phys. Ch. B. 20, 460, 1933.
- 25. B. Rosen et M. Désirant, Bull. Ac. roy. Belge. 21, 723, 1935.
- 26. B. Rosen et F. Monfort, Physica 4, 257, 1936.
- 27. M. Désisant et A. Minne, Bull. Ac. roy. Belge 22, 646, 1936.
- 28. E. Hirschlaff, Z. f. Phys. 75, 315, 1932.
- 29. E. Olsson, Z. f. Phys. 95, 215, 1935.
- 30. E. Olsson, Z. f. Phys. 90, 138, 1934.
- 31. R. Rompe, Z. f. Phys. 65, 404, 1930.



Paul Soleillet (Strasbourg).

# Sur les paramètres caractérisant la polarisation dans la fluorescence et leurs applications.

(Manuscrit reçu le 2 mai 1936).

Dans les phénomènes de fluorescence, l'étude de la polarisation de la lumière émise en fonction de celle de la lumière excitatrice paraît dans le cas général une chose très compliquée du fait du grand nombre des variables: direction du faisceau excitateur, sa polarisation totale ou partielle, direction du faisceau étudié. Dans le but de simplifier au maximum, il m'a paru intéressant de rechercher quels étaient les paramètres indispensables pour caractériser complètement au point de vue de polarisation un phénomène de fluorescence. J'ai pu mettre en évidence un nombre re streint de paramètres. Gràce à eux, les lois de la polarisation de la lumière émise en fonction de celle de la lumière excitatrice peuvent se mettre sous une forme simple et le milieu peut être caractérisé par un nombre fini de constantes, nombre d'autant plus petit que le milieu possède plus d'éléments de symétrie.

La méthode peut être généralisée au cas d'une excitation par échelons (fluorescence de la vapeur de mercure pure sous l'influence consécutive de 2537 et 4358; A. K a s t l e r). Ici interviennent à la fois les polarisations de chacune des radiations excitatrices. Le nombre des constantes caractéristiques du milieu est plus grand. Ainsi, si le milieu est isotrope (atome en l'absence de champ magnétique), le nombre des constantes qui le caractérisent est égal à 3 dans le cas de la fluorescence simple et à 11 dans celui de la fluorescence par échelons.

Voici l'essentiel de cette théorie:

1. Caractérisation de la lumière émise. Soit un faisceau se propageant suivant un axe Z. La vibration lumineuse peut se représenter par deux vibrations rectilignes suivant deux axes X et Y perpendiculaires entre eux et à Z:

$$X = \mathcal{R} a \exp [i(\omega t + \alpha)],$$
  

$$Y = \mathcal{R} b \exp [i(\omega t + \beta)],$$

où  $\Re$  signifie "Partie réelle de". Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  ne peuvent être constantes au cours du temps que si la polarisation est totale, sinon elles doivent être des variables obéissant à des lois de probabilité. Les propriétés du faisceau, au point de vue de son intensité et de sa polarisation, sont complètement déterminées par la connaissance des guatre quantités movennes:

$$\lambda_1 = a^2, \quad \lambda_2 = b^2, \quad \gamma = a b \cos(\alpha - \beta), \quad \sigma = a b \sin(\alpha - \beta).$$
  
ns  $A = a \exp[i\alpha], \quad B = b \exp[i\beta],$ 

Posons

a 
$$\overline{AA^*} = \lambda_1, \quad \overline{BB^*} = \lambda_2, \quad \overline{AB^*} = \gamma + i\sigma, \quad \overline{BA^*} = \gamma - i\sigma,$$

On a

l'étoile \* caractérisant l'imaginaire conjuguée et le trait la moyenne par rapport au temps d'une quantité.

Dans des cas très généraux (longueur d'onde assez grande pour que l'émission ressemble à l'émission d'ondes électromagnétiques sphériques), les quantités  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$  pour une direction Z quelconque sont déterminées par la connaissance de la vibration elliptique correspondante à l'émission (vibration elliptique de base de l'onde sphérique).

Rapportée à des axes x, y, z fixes, celle ci s'écrit:

$$x = \Re p \exp [i(\omega t + \xi)],$$
  

$$y = \Re q \exp [i(\omega t + \eta)],$$
  

$$z = \Re r \exp [i(\omega t + \zeta)].$$

Il suffit d'ailleurs de connaître seulement les quantités moyennes  $L_1$ .  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  définies à partir des nombres (variables):

 $x_0 = p \exp[i\xi], \quad y_0 = q \exp[i\eta], \quad z_0 = r \exp[i\zeta],$ 

par l'identité des matrices:

208

On remarquera que si l'on change de système d'axes x, y, z les neuf composantes de ces matrices se transforment comme les composantes d'un tenseur du second ordre.

2. Caractérisation de la lumière excitatrice. Nous devons penser que, si la longueur d'onde de la radiation n'est pas trop petite (quantité de mouvement négligeable, influence nulle de la direction même de propagation, direction du champ électrique seule intéressante dans l'onde électromagnétique), il intervient seulement la vibration elliptique du champ éleetrique de la radiation excitatrice. On peut définir des quantités  $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2$ ,  $\mathcal{P}_3$ ;  $\mathcal{P}_1 \ \mathcal{P}_2 \ \mathcal{P}_3$ ;  $\mathcal{S}_1, \ \mathcal{S}_2, \ \mathcal{S}_3$  analogues aux L, C, et S qui caractérisent l'excitation. Dans le cas de l'excitation par échelons, il faudra faire intervenir aussi des quantités  $\mathcal{P}', \mathcal{C}', \mathcal{S}'$  pour caractériser la deuxième radiation excitatrice.

3. Caractérisation du milieu fluorescent. Il est naturel de penser que les L, C, S doivent être des fonctions linéaires des  $\mathcal{L}$  C. S. Un milieu est donc caractérisé par  $9^2 = 81$  constantes. Mais si le milieu possède des éléments de symétrie, ces constantes ne sont plus indépendantes. Ainsi si le milieu est isotrope (atome dans un champ magnétique nul) les formules sont:  $\mathcal{L}_1 = k \mathcal{L}_1 + k - k'$ )  $(\mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_3)$ .  $C_1 = k' \mathcal{C}_1$ ,  $S_1 = k'' \mathcal{S}_1$ et celles obtenues à partir de celle-ci par permutation circulaire. Nous voyons qu'il y a ainsi 3 constantes: k, k', k''. Les deux rapports  $\frac{k'}{k}$  et  $\frac{k''}{k}$  sont plus spécialement relatifs à la polarisation. L'étude plus poussée montre qu'il est nécessaire de faire des mesures en excitant par de la lumière au moins partiellement circulaire ou elliptique pour avoir le deuxième rapport  $\frac{k''}{k}$ .

Dans le cas de la fluorescence par échelons les L, C, S doivent être des fonctions linéaires à la fois des  $\mathcal{L}$   $\mathcal{C}$ .  $\mathcal{S}$  et des  $\mathcal{L}'$   $\mathcal{C}'$ .  $\mathcal{S}'$ . Le nombre des constantes caractéristiques est ici de  $9^3 = 729$ . Mais dans le cas d'isotropie du milieu, le nombre des constantes indépendantes se réduit à 11.

En dehors des services que peut rendre cette notation pour la représentation des résultats expérimentaux, il y a la possibilité de l'appliquer à des questions d'ordre théorique. Ainsi on sait que le cas de l'atome dans un champ magnétique nul se traite théoriquement en calculant le résultat de la superposition d'émissions, rectilignes ou circulaires, d'axe confondu avec la direction d'un champ magnétique évanouissant, émissions relatives au passage du niveau excité au niveau final. Même en choisissant convenablement la direction du champ magnétique évanouissant, il y a des cas où il est impossible de considérer ces émissions comme incohérentes, on ne peut en général être ramené à additionner des intensités. La théorie esquissée plus haut permet d'évaluer simplement le degré de cohérence des diverses émissions et par suite d'effectuer les calculs jusqu'au bout des qu'on connaît les probabilités de passage.

Il est utile, dans ce but, de considérer comme vibrations élémentaires. non les vibrations rectilignes par rapport à x, y, z mais les vibrations circulaires et rectilignes dont l'axe est la direction privilégiée (direction du champ magnétique évanouissant). Si l'axe z est cette direction privilégiée. on pourra décomposer une vibration quelconque en trois vibrations:

l'une (de type 1) circulaire de x vers y,

l'autre (de type 2) rectiligne suivant z,

la dernière (de type 3) circulaire de y vers x.

A chacune de ces composantes, on fera correspondre un nombre imaginaire (variable)  $F_1$ ,  $F_2$ .  $F_3$  et on définira les 9 quantités moyennes  $W_i^k$  par l'identité des matrices:

$W_1^1$	$W_1^2$	$W_1^3$	$\overline{F_1 F_1^*}$	$\overline{F_1 F_2^*}$	$\overline{F_1F^*}$
$W_2^1$	$W_2^2$	$W_2^3$	 $F_2 \overline{F_1^*}$	$\overline{F_2 F_2^*}$	$\overline{F_2 F_*}^*$
$W_3^1$	$W_3^2$	$W_{3}^{3}$	$F_{3}F_{1}^{*}$	$\overline{F_3}\overline{F_2}^*$	$\overline{F_3 F_3}^*$

Si  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  se rapportent à la vibration émise, les quantités  $W_j^k$  définissent l'émission au même titre que les L, C, S. On peut d'ailleurs passer d'un groupe de ces quantités à l'autre par des relations linéaires faciles à établir.

L'excitation sera caractérisée de façon analogue par des quantités  $w_1^k$  définies à partir des nombres  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  relatifs à la vibration excitatrice.

Un phénomène de fluorescence simple s'exprimera par:

$$W^{k} = \Sigma T^{s}_{rj} w_{r}.$$

Un phénomène de fluorescence par échelons par:

$$W_{i}^{k} = \Sigma T_{rr'i}^{ss'k} w_{r}^{s} w_{r'}^{s'}$$

Les quantités T sont en général imaginaires, mais le nombre des constantes indépendantes n'est pas plus grand, car du fait que  $w_r^s = \pi_r^{*s}$  on a  $T_{r_i}^{s\,k} = T_{s\,k}^{*r_j}$ .



Si le milieu est isotrope, le tableau des  $T_{r_i}^{sk}$  est le suivant:

Les 7 quantités  $k_i$  sont réelles et non indépendantes. On a en effet les relations:

$$k_4 = k_1 + k_2 - k_3, \qquad k_6 = k_3 - k_2,$$
  
 $k_5 = 2k_3 - k_1 - k_2, \qquad k_7 = k_3 - k_1.$ 

Appliquons ceci au cas de la résonance atomique en l'absence de champ magnétique. Sous l'influence du rayonnement excitateur l'atome passe de l'état initial a à l'état excité b puis à l'état final c en émettant du rayonnement. Supposant l'existence d'un champ magnétique évanouissant, nous pourrons parler de sous-niveaux a(m),  $\beta(m')$ ,  $\gamma(m'')$  provenant de la décomposition magnétique des niveaux a, b, c. Désignons par  $\phi$  le processus complet: passage de a(m) à  $\beta(m')$  et ensuite à  $\gamma(m')$ . Le type de la vibration absorbée est  $\varepsilon = m - m' + 2$ , celui de la vibration émise est  $\eta = m'' - m' + 2$ .  $\Omega$  étant une constante et  $\varphi_{\varepsilon}(m')$  et  $\Phi_{\eta}(m')$  étant des quantités dont le carré du module représente la probabilité de passage: la première pour aboutir à  $\beta(m')$  par absorption de lumière de

type  $\varepsilon$ ; la seconde pour quitter  $\beta(m)$  avec émission de lumière de type  $\gamma_i$ , nous attacherons à la vibration émise correspondant à  $\psi$  le nombre imaginaire (variable):

$$\Omega_{\mathfrak{P}_{\mathfrak{s}}}(m') \Phi_{\mathfrak{T}}(m') f_{\mathfrak{s}} \exp\left[i \Theta_{\psi}\right].$$

Le calcul des quantités T fournit alors:

$$\Gamma_{\varepsilon_1 \eta_1}^{\varepsilon_1 \eta_2} = \Omega^2 \Sigma_{m_1 m_2} \varphi_{\varepsilon_1}(m'_1) \varphi_{\varepsilon_1}(m'_2) \Phi_{\eta_1}(m'_1) \Phi_{\eta_2}(m'_2) \exp\left[i(\Theta_{\psi_1} - \Theta_{\psi_2})\right].$$

Posons d'abord que si  $m_1 \neq m_2$  les émissions correspondant à  $\psi_1$  et à  $\psi_2$ sont incohérentes: exp  $[\iota (\Theta_{\psi_1} - \Theta_{\psi_2})] = 0.$ 

Pour retrouver les résultats imposés par les conditions de symétrie du milieu dans un champ magnétique nul, il est alors nécessaire d'admettre que:

Si  $m''_1 \neq m''_2$ ,  $m_1 + \varepsilon_1 - \eta_1 \neq m_2 + \varepsilon_2 - \eta_2$ ,  $\varepsilon_1 - \eta_1 \neq \varepsilon_2 - \eta_2$ ,  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \neq \eta_2 - \eta_1$  les 2 émissions sont incohérentes: exp  $[i (\Theta_{\psi_1} - \Theta_{\psi_1}] = 0]$ . Si  $m''_1 = m''_2$  on a  $\Theta_{\psi_1} = \Theta_{\psi_2}$ , c'est à dire que les 2 émissions

doivent avoir la même cohérence que les 2 vibrations génératrices

$$f_{\varepsilon_1}$$
 et  $f_{\varepsilon_2}$ .

Si le champ magnétique n'est plus nul et s'il est dirigé suivant z, on devra supposer, au contraire, que, dans le cas où  $m_1 = m_2$  et  $m''_1 = m''_1$ la quantité  $\Theta_{\psi_1} = \Theta_{\psi_2}$  n'est plus nulle mais a la valeur  $\frac{2\pi (m'_1 - m'_2)g_3 H_1}{h}$ avec une probabilité  $pe^{-p\tau} d\tau$  pour que  $\tau$  ait une valeur comprise entre  $\tau$  et  $\tau + d\tau$ . g est le facteur de L an d é du niveau b,  $\beta$  le magnéton de B o h r, p linverse de la durée moyenne de vie à l'état b.

On a alors 
$$T_{\varepsilon_1 \gamma_1}^{\varepsilon_2 \gamma_2}(H) = T_{\tau_1 \gamma_1}^{\varepsilon_1 \gamma_2}(0) R(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

$$R(x) = \frac{1 + x \frac{2\pi i}{h} \frac{g \beta H}{p}}{1 + x^2 \left(\frac{2\pi}{h} \frac{g \beta H}{p}\right)^2}$$

avec

La généralisation de ces résultats est particulièrement intéressante dans le cas de l'excitation par échelons. Il est possible de faire les calculs à partir des probabilités de passages même dans le cas où les deux radiations excitatrices n'ont pas le même axe de symétrie, c'est à dire dans le cas où le principe de H ei s e n b e r g est inappliquable.

On peut calculer l'action du champ magnétique

$$T_{\varepsilon_1 \varepsilon_2' \gamma_1}^{\varepsilon_2 \varepsilon_2'}(H) = T_{\varepsilon_1 \varepsilon_1' \gamma_1}^{\varepsilon_2 \varepsilon_2'}(0) R(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) R'(\eta_2 - \eta_1).$$

# DISCUSSION.

# M. F. Perrin:

L'hypothèse que l'excitation de la photoluminescence est due à la seule action du champ électrique local de l'onde excitatrice, est une consequence nécessaire du caractère dipolaire électrique supposé des centres absorbants. Dans le cas où ces centres seraient des quadrupôles électriques, ou des dipôles magnétiques, les dérivées spatiales du champ électrique, ou la direction du champ magnétique de l'onde incidente interviendraient das l'excitation du milieu.

## M. P. Soleillet:

Dans chacun de ces cas la théorie serait très intéressante. Mais les données étant alors plus complexes, il est à craindre une complication de nature à interdire tout espoir d'en tirer des enseignements utiles.

# M. P. Pringsheim:

Man muss immer im Auge behalten, dass der Begriff der "Kohärenz bei weitem nicht so einfach ist, wie in der Elementarphysik gewöhnlich angenommen wird; so kann z. B. zwischen zwei Strahlen verschiedener Frequenz, also mit dauernd wechselnder Phase, sehr wohl eine Art von Kohärenz bestehen; ich erinnere nur an die Reflexion an einem bewegten Spiegel, oder auch an die Modulation einer monochromatischen Welle durch eine mit Hochfrequenz betriebene Kerrzelle.

# M. P. Soleillet:

Je suis tout à fait d'accord avec le Prof. Pringsheim. La no tion de cohérence ou d'incohérence demande à être définie de façon précise dans chaque cas. Je ferai remarquer qu'ici je ne parle de relations de cohérence qu'entre les diverses vibrations émises et non entre la vibration émise et la vibration excitatrice.

# M. W. Hanle:

Nachdem Herr Soleillet die für spezielle Fluoreszenzprobleme angegebene Formel für die Polarisationsverhältnisse ganz allgemein abgeleitet hat und man jetzt die Möglichkeit hat, durch Anpassung an ein ge gebenes Problem jederzeit durch Spezialisierung den Polarisationsgrad zu berechnen, möchte ich dem Redner vorschlagen, sich doch einmal der Polarisation beim Stossleuchten anzunehmen. Über die Polarisation bei Elektronenstossanregung gibt es nur zwei Arbeiten von Skinner und Bethe. Das Problem der Polarisation des Lichtes bei Anregung durch Ionen- und Atomstoss ist überhaupt noch nicht behandelt.

# M. P. Soleillet:

Il serait très intéressant de traiter ce problème, c'est à dire de calculer les paramètres L, C, S en fonction des caractéristiques du choc électronique. Il serait alors nécessaire de pénétrer plus intimement dans le mécanisme même du choc, alors qu'en ce qui concerne l'excitation par le rayonnement, les résultats du type de ceux que j'ai apportés ne nécessitent que des hypothèses très générales indépendantes du mécanisme même de l'excitation. P. Swings (Liége).

# Les spectres de résonance des molécules diatomiques.

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége (Belgique).

(Manuscrit reçu le 30 mars 1936).

1. Dans cet exposé très sommaire, il ne sera pas question de l'influence des chocs ou des champs magnétiques sur les spectres de résonance, pas plus que des phénomènes de dissociation, ni des effets de polarisation; ces questions doivent en effet être développées dans d'autres rapports. Nous nous contenterons également d'une discussion des résultats récents dans le domaine envisagé (1).

Si nous envoyons sur une vapeur déterminée comprenant des molécules diatomiques, une radiation coïncidant avec une seule raie d'absorption de la vapeur, certaines molécules pourront, dans certaines conditions. être portées à un niveau électronique, vibratoire et rotatoire excité; si. de ce niveau, il y a une probabilité finie de chute vers un état inférieur avec émission de lumière, nous aurons habituellement <sup>1</sup>) émission d'un spectre appelé "série de résonance". Suivant la transition électronique en cause, les termes de la série de résonance pourront être des singulets, des doublets ou des triplets. La distance  $\Delta \nu$  des composantes P et R d'un terme de résonance est donnée par

<sup>1)</sup> Il arrive qu'en plus de la série de résonance, il y ait émission de bandes compliquées avec ou sans structure; parfois même. ces bandes apparaissent seules.

$$\begin{aligned} \Delta v &= 4 B_v'' \left( J' + \frac{1}{2} \right) = 4 \left( J' + \frac{1}{2} \right) \left[ B_v'' - \alpha'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \right] = \\ &= \frac{\left( J' + \frac{1}{2} \right) h}{2 \pi^2 I_v''} \left[ 1 - \frac{\alpha''}{B_v''} \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Le spectre élémentaire de résonance constitue une grande simplification par rapport au spectre de bandes complet (d'émission par décharge, ou d'absorption, ou de fluorescence intégrale); il permet en effet d'étudier exclusivement les molécules issues d'un état excité  $(E'_{e}, v', J')$  bien déterminé.

Si la radiation incidente est assez large pour recouvrir plusieurs raies d'absorption voisines, nous aurons émission de plusieurs séries élémentaires, ce qui pourra donner aux termes un aspect assez complexe.

2. Le classement des termes complexes — que nous appellerons dans la suite "multiplets de résonance" — en doublets élémentaires <sup>1</sup>) est parfois très laborieux. On peut l'entreprendre de diverses façons:

a) Si l'on peut, à dispersion suffisante, repérer un doublet caractéristique au sein de plusieurs multiplets de résonance, — p. ex. à cause de son intensité exceptionnelle, ou en examinant l'effet d'une variation de la température T ou de la pression p— on pourra suivre la technique de M e c k e (2), appliquée avec succès par P l u m l e y (3) pour l'analyse du spectre de résonance du brome.

b) Si cette méthode est difficilement applicable, on peut examiner à grande dispersion l'effet de variations de T et p sur les intensités relatives des composantes des multiplets. L'effet d'une variation de T ou de pdoit être le même sur les deux composantes d'un doublet élémentaire (si l'on tient compte du facteur réabsorption) (4).

c) On peut partir du voisinage de la raie excitatrice; y mesurer avec soin les distances  $\Delta \nu$  des diverses raies à la radiation excitatrice; puis essayer de suivre progressivement ces  $\Delta \nu$  dans les autres multiplets de résonance.

d) Il est possible qu'un examen de la structure hyperfine des composantes des multiplets fournisse des renseignements utiles (5).

 e) Si l'on introduit entre la source lumineuse et l'ampoule de vapeur fluorescente un tube d'absorption contenant la même vapeur <sup>2</sup>) à une température et une pression déterminées, on réduit certaines portions

<sup>1)</sup> Le cas des termes simples ou triples présente moins d'intérêt.

<sup>2)</sup> Parfois le tube d'absorption pourra renfermer une autre vapeur.

excitatrices de la raie incidente; l'examen des modifications d'intensité produites au sein des multiplets peut servir à l'analyse de ceux-ci (6).

3. L'analyse soigneuse des multiplets de résonance peut, dans de nombreux cas, apporter des renseignements très utiles concernant la molécule. Si on a une certaine idée de la distance r'' des noyaux (soit par une formule du type de M o r s e, soit par une première analyse du spectre de bandes, soit par tout autre procédé), on pourra par de bonnes mesures des raies de fluorescence environnant la raie excitatrice<sup>1</sup>), déterminer avec précision la distance r''. Dans certains cas, le classement des raies des multiplets pourra mettre en évidence des isotopes peu abondants (7). Parfois aussi, on apportera une contribution à la connaissance des niveaux de vibration et de rotation de la molécule.

4. Spectres d'auto-résonance. — Pour se rendre compte de l'intérêt que peuvent présenter les spectres d'auto-résonance, il suffit de se référer notamment au mémoire de M. K i m u r a—K. T o n o m u r a (8) relatif à  $I_{\bullet}$ . Comme la condition d'émission d'un spectre d'auto-résonance d'une vapeur (A) est que la molécule diatomique  $A_{\bullet}$  possède une raie d'absorption suffisamment forte, coïncidant avec une raie intense d'émission des atomes A, on peut fonder beaucoup d'espoirs au sujet d'autres éléments qu'on pourra étudier suivant la même technique.

Cette méthode permet, dans certains cas, d'obtenir de très longues séries de résonance et, par suite, de meilleures déterminations de la chaleur de dissociation D'' dans l'état normal. Ainsi dans l'iode, Kimura et Tonomura ont observé plus de 96 termes dans les série de doublets excitées par  $\lambda\lambda$  1830 et 1844 Å.

D'ailleurs comme on peut obtenir ces luminescences avec une intensité assez grande, on a la possibilité de faire une analyse de leurs spectres à dispersion élevée.

On doit rapprocher de ces spectres d'auto-résonance, les séries de résonance excitées dans les molécules d'hydrogène H D par les raies de l'argon [décharge dans un tube à 0,3 mm d'argon en présence d'un peu d'hydrogène lourd (0,02 mm)]; ces belles recherches de K. M i e (9) ont apporté une importante contribution à notre connaissance du spectre de la molécule HD dans le domaine de 1650 à 1000 Å. On ne sait pas encore bien dans ce cas si le transport d'énergie des atomes d'argon aux molécules HDse fait par choc ou par absorption.

<sup>1)</sup> Naturellement, le classement des composantes du multiplet environnant une raie excitatrice est immédiat. cette raie étant toujours une des composantes de chaque doublet élémentaire.

5. Intensités des termes successifs des séries de résonance. — La grande irrégularité d'intensité des termes successifs d'une série est un fait qui a frappé tous les physiciens qui se sont occupés des questions de fluorescence. Brown (10) a appliqué aux séries de  $Na_2$  excitées par  $\lambda\lambda$ 4800 et 5086 Cd, les formules de Hutchisson déduites de la Mécanique Ondulatoire et est arrivé à une interprétation très satisfaisante des intensités observées. L'application à l'iode par Agarbice anu (11) a été moins heureuse.

L'étude théorique des intensités implique une connaissance assez approfondie du spectre de bandes de la molécule envisagée, notamment des distances  $r''_e$  et  $r'_e$  entre les noyaux dans l'état normal et l'état excité. Les progrès auxquels nous assistons actuellement dans l'investigation des spectres de  $S_2$ ,  $Se_2$  et  $Te_2$  nous permettent d'espérer que, dans un avenir proche, l'étude des intensités des termes successifs pourra être faite pour plusieurs molécules autres que  $Na_2$  et  $I_2$ .

6. Séries de résonance en cascade. — Au cours de recherches effectuées sur le spectre de  $Se_2$ , un type intéressant de fluorescence a pu être mis en évidence. Si l'on excite la fluorescence de  $Se_2$  au moyen des raies d'arc du magnésium  $\lambda\lambda$  3830, 3832 et 3838, on observe des séries banales jusque vers 5000 Å; puis à partir de 5000 Å, vers les grandes  $\lambda$ , on constate la présence de suites de raies voisines bien régulières (12). Trois de nos collaborateurs, MM. Rosen, Désirant et Minne ont essayé d'interpréter ces suites de raies; ils y sont parvenus de la manière suivante.

Dans l'émission par ondes entretenues, on a observé (Rosen-Désirant) (13) à la limite rouge du système principal de Se<sub>2</sub>, un système de bandes résultant d'une transition entre un niveau excité dont le  $\omega'$  est environ 50 cm<sup>-1</sup> (Rosen-Monfort) (14) et les termes de vibration assez élévés (v'' > 12) du niveau normal. Ce système apparaît en absorption si l'on chauffe suffisamment la vapeur (Rosen-Désirant-Neven) (15). D'ailleurs, en excitation thermique, les bandes de fluctuations d'intensité apparaissent avant le système principal (Rosen-Désirant-Neven) (16). Ces expériences établissaient donc l'existence d'un niveau électronique à  $\omega'$  petit ( $\sim 50$ ), situé entre les niveaux supérieur et inférieur du système normal de Se2. Si on reprend l'excitation monochromatique de Se, au moyen des raies d'arc de Mg, on constate en employant des filtres divers, qu'on a sûrement affaire à une fluorescence en cascade. Par absorption d'une des raies de Mg I, la molécule Se<sub>2</sub> est portée à un certain niveau électronique excité. A partir de ce niveau, deux possibilités de chute sont offertes:

a) retour vers l'état normal et émission d'une série de résonance ordinaire; b) passage vers les niveaux de vibration de l'état électronique intermédiaire (niveau supérieur des bandes signalées ci-dessus) avec ensuite passage de chacun de ces niveaux vers les termes de vibration de l'état électronique normal; ces dernières transitions fournissent le spectre observé à la limite rouge des séries de résonance.

La répartition des intensités peut être interprétée qualitativement d'une manière satisfaisante (Rosen-Minne) (17). Cette recherche n'est d'ailleurs pas complètement terminée.

7. Examen sommaire de l'état de la question des spectres de résonance. Nous examinerons les molécules en suivant l'ordre des colonnes verticales du tableau périodique. Il n'y a rien à dire pour les colonnes III et VIII; d'autre part, les éléments Zn, Cd et Hg de la deuxième colonne ont donné lieu à des travaux aussi nombreux qu'importants, mais qui ne rentrent pas dans le cadre de notre exposé (voir exposés de F i nk el n b urg et de Mrozowski).

Remarquons encore que des séries de résonance ont pu être excitées dans certaines molécules non symétriques, telles que AgCl, AgBr, AgJ(Franck et Kuhn) (18).

Colonne I. — Depuis déjà un certain nombre d'années, on a effectué de nombreux travaux sur les spectres de résonance de  $Na_2$ , NaK et  $K_2$  danle domaine visible (W o o d, D u n o y e r, P r i n g s h e i m, J a b ł o ńs k i, R o m p e . . .). La fluorescence ultra-violette observée vers  $\lambda$  3300 Å par R. W. W o o d (1909) a été réétudiée par A. S e i d e l (1935) (19) qui l'a excitée au moyen des raies 3281 et 3383 de Ag, ainsi que par des raies de Cu et Zn. L'intervalle entre les termes est le même que pour les séries du spectre visible. Le phénomène est compliqué par des bandes diffuses apparaissant dans le visible: un continuum prolonge la limite de grande  $\lambda$  des séries.

L'excitation monochromatique des fluorescences des molécules  $Li_4$ .  $Rb_4$  et  $Cs_2$  n'a guère encore donné lieu à des résultats, sauf  $Cs_2$  excité par  $\lambda$  6402 Ne (Loomis and Kusch, 1934 (20). Les fluorescences excitées par une lumière blanche ont fait l'objet de recherches qui devraient d'ailleurs être continuées ( $Li_2$ : Wurm (21);  $Rb_2$ : Carter et Dunover;  $Cs_2$ : Rompe (22)).

Colonne IV. — La seule molécule étudiée est  $Pb_2$  dont le spectre de résonance a été examiné récemment par Mme D o m a n i e w s k a-K r üg e r (1932) et par Mlle W. K i o s k o w s k a (1933) (23). Le premier auteur a pu exciter dans la vapeur saturée à 900°C deux séries de doublets accompagnés de raies satellites plus faibles; les raies excitatrices sont  $\lambda\lambda$  4358 et 5461 Hg; la première série est beaucoup plus intense que la deuxième dans les conditions expérimentales choisies. Le deuxième auteur a observé des séries de résonance excitées par  $\lambda\lambda$  3345 et 3287 Zn (étincelle); les termes de résonance sont diffus; on observe aussi l'apparition de deux raies de Pb,  $\lambda\lambda$  4058 et 3684 Å. dont l'origine semble bien due à la dissociation de molécules Pb<sub>2</sub> excitées. K l o s k o w s k a a aussi obtenu des bandes visibles et ultraviolettes de fluorescence.

Colonne V. — On connaît encore peu de chose de la fluorescence de  $N_2$ . La molécule  $P_2$  dont le spectre d'émission de décharge a été étudié soigneusement par G. H e r z b e r g (24), a donné lieu à des recherches de A. T e r e n i n et A. J a k o w l e w a (25) qui ont pu exciter diverses séries de résonance au moyen des raies de Al, Cd et Zn comprises entre 1935 et 2194 Å. La question mériterait d'être reprise; on s'en occupe actuellement dans notre laboratoire.

Une série de résonance de la molécule  $As_2$  avait été observée par Rosen (26); la raie excitatrice était  $\lambda$  2536 Hg; la série était extrêmement faible. La question a été reprise en 1933 par Swings et Migeotte (27) qui ont obtenu quatre séries de résonance excitées par les raies suivantes du mercure (2536,7-2534,9; (2483,87-2482,76-2482,07); (2655,3-2653,9-2652,2); (2806,84-2805,42-2803,53). La vapeur était portée à une température de 1100 à 1150° C; la pression correspondait à la saturation à 300° C.

 $Sb_{a.}$  — Des séries de résonance de  $Sb_{a}$  ont été excitées par les raies  $\lambda\lambda$  2968, 3022, 3126 et 3132 Hg (peut-être aussi 3342 et 2925,5 Hg) (G e n a r d, 1932—1933) (28) et par 2929 et 2937 Mg II (S i k s n a, 1933) (29). La vapeur devait être portée à une température d'environ 900—950°C. Pour certains domaines de pressions de vapeur, S i k s n a a observé des bandes assez bizarres lors de l'excitation par l'étincelle de Zn ou de Mg.

 $Bi_2$ . — Les deux séries de résonance trouvées par J. P a r y s (1933) (30), les raies excitatrices étant  $\lambda\lambda$  4358 et 5462 Hg, sont toujours les seules connues. Le niveau électronique inférieur est différent pour les deux séries. Les premières tentatives d'analyse du spectre d'absorption de  $Bi_2$  (A l m y and S p a r k s (31), T r o j e c k a (32)), n'ont pas encore résolu les questions intéressantes qui se présentent à propos de la molécule  $Bi_2$ ; une des séries ( $\omega = 373$  cm<sup>-1</sup>) est expliquée, mais pas la seconde.

Colonne VI. — Les vapeurs diatomiques de O, S, Se et Te ont fait l'objet de nombreuses recherches durant ces quelques dernières années.

 $O_2$ . — La série de doublets de résonance excitée par  $\lambda$  1849 Hg a été soigneusement analysée (R a s e t t i (33)).

 $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$ . — Nos connaissances concernant les spectres d'absorption de ces trois molécules sont encore très fragmentaires et même parfois bien incertaines, au moins en ce qui concerne les niveaux électroniques et les constantes de rotation. Ainsi, dans le cas de S2, on ne possède pas encore une valeur digne d'absolue confiance pour le moment d'inertie, pas plus qu'on ne sait avec certitude à quel passage électronique on a affaire. De nombreuses séries de résonance (doublets et multiplets) ont été excitées dans les trois molécules (S2: Rosen, Swings, Rompe, Genard. Legros, Hubin (34); Se2: Rosen, Ehrenfeucht, Kessel Grünbaum, Schmidt, Pasierbinski, Genard, Désirant et Minne (35); Te2: Rosen, Rakowicz - Pogorzelska, Kessel, Genard, Piérard, Migeotte, Swings, Legros (36). Ces molécules ont aussi fait l'objet de recherches nombreuses sur les multiplets et les isotopes (Swings (37)), les variations de coloration en fonction de T et p (M i g e o t t e (38)), les variations d'intensité au sein des séries (L. Natanson (39)), l'absorption des différentes composantes hyperfines des raies du mercure par la vapeur de  $Te_z$  (K e ssel, Rosen et Lindenfeld (40)), etc... Nous avons d'ailleurs déjà cité plus haut le phénomène des "séries en cascade" observées dans Se (Rosen, Minne, Désirant).

Les travaux sur les spectres en ondes entretenues, ou de thermoluminescence, ou d'absorption viennent compléter très heureusement les recherches de fluorescence relatives à ces molécules (notes récentes de Rosen. Désirant, Minne, Neven, Monfort, Duchesne (41); de Olsson, Badger, etc....); ces travaux doivent être continués.

Colonne VII. — Dans la colonne des halogènes, l'iode a continué dans ces deux ou trois dernière années à donner lieu à d'intéressants travaux concernant la fluorescence. Parmi ceux-ci il faut eiter notamment les recherches de P r i n g s h e i m, D u s c h i n s k y et H i r s c h l a f f (42) relatives aux spectres ultra-violets de résonance de  $I_2$ . Ces auteurs ont excité des séries de résonance au moyen des raies de Zn, Cd et Hg comprises entre 1850 et 2600 Å; le niveau électronique inférieur de toutes les transitions est le même que celui des bandes d'absorption visibles <sup>1</sup>). On a affaire à des passages entre courbes potentielles fortement décalées l'une par rapport à l'autre (l'état supérieur ayant une distance de noyaux très agrandie par rapport au niveau électronique inférieur). Chaque raie excitatrice donne tout un ensemble de séries de résonance dont les coefficients du terme linéaire sont légèrement différents; d'ailleurs, chaque composante principale est accompagnée de satellites, de sorte que, après un certain nombre de termes ( $n \sim 10$ ) on a l'impression d'un spectre de bandes à très nombreuses

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) C'est le cas en particulier de la série excitée par 2537 Hg et interprétée d'abord différemment par Hirschlaff (1932).

raies (le "Liniengewirr" d'Oldenberg). Ce Liniengewirr n'a rien à voir avec les bandes de McLennan; il peut en être séparé par un écran adéquat intercalé sur le faisceau de lumière excitatrice.

Pour chaque série excitée par une longueur d'onde supérieure à 2100 Å, il apparaît, outre la série normale a se manifestant à basse T, une deuxième série b dont le coefficient de n est plus petit et qui augmente en intensité lorsque T augmente. Ainsi, lorsque la raie excitatrice est  $\lambda$  2139 Zn, la série a apparaît seule jusque 200° C; a et b se montrent simultanément pour  $T = 560^{\circ}$  C; pour  $T = 800^{\circ}$  C, b est nettement plusintense que a. On ne possède pas encore d'interprétation pleinement satisfaisante de ce phénomène.

D'autres recherches sur  $I_{*}$  ont été faites par D. T. Warren ((43) fluorescence u. v.), A s a g o e (1934, résonance u. v. (44)), A g a r b i c e an u (1934, termes antistokes de la fluorescence visible, structure hyperfine, etc. (45)); K e s s e l (1934, structure hyperfine des termes de résonance excités par  $\lambda$  5461 Hg (46)).

 $Br_2$ . — Cette molécule a fait l'objet de belles recherches de H. T. Plumley (1933—34) qui a puy exciter, à très basse pression, des séries de résonance dues à la raie verte et aux raies jaunes du mercure. La fluorescence de  $Br_2$  est environ 300 fois plus faible que celle de  $I_2$ . Plumley a d'ailleurs montré que la fluorescence de  $Cl_2$  excitée par  $\lambda$  5461 est encore au moins mille fois moins intense que celle de  $Br_2$  de sorte qu'on ne peut guère espèrer l'étudier par la voie ordinaire (domaine de pressions  $\epsilon$ ssayées pour  $Cl_2$ : de 0,2 à 760 mm, pas de trace de fluorescence).

La raie 5461 de l'arc à mercure utilisé excite cinq séries de doublets; la série la plus intense a pu être suivie jusqu'au  $17^{me}$  terme positif. Dans chaque terme de rotation, les doublets de rotation ont pu être repérés; pour chaque série élémentaire, la valeur de J'' a été déterminée ainsi que les v' et v'' correspondant à l'absorption. Les doublets intenses sont dus à  $Br_2^{-79, 81}$ , d'autres sont dus à  $Br_2^{-79, 79}$  et  $Br_2^{-81, 81}$ .

S. Mrozowski (47) a examiné interférométriquement l'absorption de la raie 5461 Hg par la vapeur  $Br_2$  en vue de l'attribution des doublets de rotation de Plumley aux différentes composantes byperfines de la raie verte.

En résumé, il reste bien des choses à faire dans l'important domaine des spectres de résonance. Plusieurs molécules sont encore à étudier complètement; pour beaucoup d'autres, les renseignements sont encore très incomplets. Si l'on y associe l'étude de l'action des chocs ou celle du champ magnétique, on peut être súr d'obtenir encore de magnifiques résultats dans cette voie.

#### BIBLIOGRAPHIE.

 En dehors du traité classique de P. Pringsheim, on peut aussi consulter les exposés de P. Swings, dans les Actualités Scientifiques et Industrielles, n-os 98 et 99, Hermann, Paris 1934.

(2) R. Mecke, ZS. f. Ph., 7, 73, 1921.

(3) H. T. Plumley, Phys. Rev., 43, 495, 1933 et 45, 678, 1934. — L'application de cette méthode au cas de  $Te_2$  et  $Se_2$  serait possible, mais exigerait des mesures plus précises encore que celles de W. Kessel (C. R. Soc. polon. Physique, 4, 183, 1929 et 5, 413, 1931).

(4) G. Vanbreuse, en préparation pour  $S_2$ .

(5) W. Kessel. Acta Phys. Polonica, 3, 513, 1934.

(6) B. Rosen et Lindenfeld, Bull. Soc. R. Sc. Liège, 5, 51, 1936 (Liège 171) (\*).

(7) P. Swings, Bull. Ac. R. Belg., Cl. Sc., 17, 1095, 1931 (Liège 74);
 P. Swings et Y. Cambresier, ibid., 18, 420, 1932 (Liège 93). Les résultats restent valables malgré les modifications apportées aux valeurs des moments d'inertie.

(8) M. Kimura and K. Tonomura, Zeeman's Verhandelingen, p. 241, 1935.

(9) K. Mie, ZS. f. Ph., 91, 475, 1934.

(10) W. G. Brown, ZS. f. Ph., 82, 768, 1933.

(11) I. Agarbiceanu, Thèse. Paris, 1934: Annales de Physique, 2, 347, 1934.

(12) M. Désirant et A. Minne. Bull. Soc. R. Sc. Liège, 4, 229, 1935 (Liège 155).

(13) B. Rosen et M. Désirant. Bull. Ac. R. Belg., 21, 436, 1935 (Liège 145) et 21, 723, 1935 (Liège 158).

(14) B. Rosen et F. Monfort. ibid., 22, 215, 1936 (Liège 168); Physica, 3, 257, 1936 (Liège 172).

(15) B. Rosen, M. Désirant et Neven, Nature, 137, 498, 1936 (Liège 169).

- (16) Rosen, Désirant et Neven. à paraître.
- (17) Rosen et Minne, à paraître.
- (18) Franck et Kuhn, ZS. f. Ph., 43, 164, 1927 et 44, 607. 1927.
- (19) A. Seidel, Phys. ZS. der Sow. Un. 8, 204, 1935.
- (20) Loomis and Kusch. Phys. Rev., 46, 292, 1934.
- (21) K. Wurm. Naturw. 76, 1028, 1928.
- (22) R. Rompe, ZS. f. Ph., 79, 175, 1931.

(23) M. Domaniewska-Krüger, Acta Phys. Polon. 1, 357, 1932; W. Kłoskowska, ibid., 2, 239, 1933.

- (24) G. Herzberg, Ann. der Physik, 15, 677, 1932.
- (25) Jakowlewa, ZS. f. Ph., 69, 548, 1931.
- (26) B. Rosen, ZS. f. Ph., 43, 106, 1927.
- (27) P. Swings et M. Migeotte, C. R. Paris, 197, 836, 1933 (Liège 121).

\*) L'abréviation "Liège 171" signifie N-o 171 de la Collection des tirés à part de l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège. (28) J. Genard. Bull. Soc. R. Sc., Liège, 3, 246, 1932 (Liège 105): Nature, 131, 132, 1933 (Liège 105 bis); Phys. Rev., 44, 468, 1933 (Liège 106).

- (29) R. Siksna, Acta Phys. Polon., 2, 253, 1933.
- (30) J. Parys, ZS. f. Ph., 71, 807, 1931.
- (31) Almy and Sparks, Phys. Rev. 44, 365, 1933.
- (32) A. Trojecka, Acta Phys. Polon., 2, 245, 1933.
- (33) Rasetti, Proc. Nat. Acad. Wash., 15, 411, 1929.
- (34) B. Rosen, Naturw. 14, 978, 1926; ZS. f. Ph., 43, 106, 1927.

P. Swings, C. R. Paris. 189, 982, 1928 (Liège 30); ibid. 190, 1010, 1930 (Liège 33): Bull. Ac. Polon.. p. 616. 1929 (Liège 37); C. R. Soc. Pol. Phys. 5, 29, 1930 (Liège 38); ZS. f. Ph.. 61, 681, 1930 (Liège 42), Thèse de doctorat spécial, Liège, 1931 (Liège 50): Bull. Ac. R. Belg., 17, 420, 1931 (Liège 57); avec Legros, ibid., 17, 808, 1931 (Liège 66); ibid. 17, 956, 1931 (Liège 69); ibid. 17, 972. 1931 (Liège 70); ibid. 17, 1095, 1931 (Liège 74).

R. Rompe, ZS. f. Ph., 65, 404, 1930.

J. Genard, Bull. Ac. R. Belg., 16, 923, 1930 (Liège 44); ibid., 16, 1369, 1930 (Liège 47); 17, 184, 1931 (Liège 52); 17, 387, 1931 (Liège 58); 17, 583, 1931 (Liège 59); 17, 812, 1931 (Liège 65).

M. L. Hubin, Bull. Ac. R. Belg., 19, 770, 1933 (Liège 112).

J. Fridrichson, C. R. Paris. 192, 737, 1931.

(35) B. Rosen, cf. (34).

W. Ehrenfeucht, C. R. Soc. Pol. Phys., 7, 65, 1926.

W. Kessel, C. R. Soc. Pol. Phys. V, 4, 413, 1931; ibid. V, 4, 409, 1931.

H. Grünbaum, Bull. Ac. Pol. Sciences, p. 611, 1928.

B. Schmidt. ibid., p. 61, 1928 (cf. Désirant et Minne, référence 10).

S. Pasierbiński, Acta Physica Polonica, 1, 503, 1932.

J. Genard, Bull. Ac. R. Belg., 17, 1235. 1931 (Liège 77); Bull. Soc. R. Sc., Liège, 3, 176, 1932 (Liège 101).

M. Désirant et A. Minne, cf. 10.

P. Swings et J. Genard, Bull. Ac. R. Belg., 17, 1099, 1931 (Liège 73).

P. Swings et Cambresier, cf. 7.

J. Genard, Bull. Soc. R. Sc., Liège, 1, 180, 1932 (Liège 102).

P. Swings, Bull. Soc. R. Sc., Liège. 3, 179, 1934 (Liège 140).

(36) Rosen, cf. (34).

J. Rakowicz-Pogorzelska, C. R. Soc. Pol. Phys., fasc. 7, 51, 1926. Kessel, ib<sup>i</sup>d., 4, fasc. 2, 1929.

Genard, Bull. Ac. R. Belg., 17, 1241, 1931 (Liège 78).

Piérard, 1b.d. 17, 514. 1551 (Liege 71); ibid. 18, 180, 1932 (Liège 89).

Swings et Piérard, Congrès 1932 de l'A. F. A. S. (Liège 104); Bull. Soc. R. Sc., Liège, 1, 109, 1932 (Liège 94).

Swings etGenard, cf. (35).

Legros, Bull. Ac. R. Belg., 17, 816, 1931 (Liège 64).

Piérard et Migeotte, ibid., 18, 246, 1932 (Liège 90).

Swings et Migeotte, Bull. Soc. R. Sc. Liège, 2, 207, 1933 (Liège 123): ibid. 2, 209, 1933 (Liège 124); Congrès A. F. A. S. 1932 (Liège 104).

Migeotte, cf. (38).

(37) Swings, cf. (5).

(38) Migeotte, Bull. Ac. R. Belg., 19, 789, 1933 (Liège 111): Swings et Migeotte. Congrès 1933 de l'A. F. A. S. (Liège 133). (39) L. Natanson, ZS. f. Ph., 65, 75, 1930; Acta Phys. Pol. 2, 125, 1933;
P. Swings, Bull. Ac. R. Belg., 17, 956, 1931 (Liège 69).

(40) Rosen et Lindenfeld, cf. (4); Kessel, Acta Phys. Pol. 3, 505, 1934 ( $I_2$  et  $Te_2$ ).

(41) Cf. références (11) à (15) et (Liège 157, 159, 162, 163, 165).

42: Pringsheim. Duschinsky et Hirschlaff. Physica. 2, 439, 1935.

(43) D. T. Warren, Phys. Rev., 47, 642, 1935.

(44) K. Asagoe, Science Reports of Tokyo, 2, N-o 29, 1934.

(45) L. Agarbiceanu, cf. (9).

(46) Kessel, Acta Phys. Polon., 3, 505 et 513, 1934.

(47) S. Mrozowski. A. Phys. Polon., 3, 447, 1934.

## DISCUSSION.

M. P. Pringsheim:

1) Autoresonanz ist wohl zuerst von Schüler zur Erklärung gewisser Bandenzüge in Na-Entladungen herangezogen worden.

2) Thermolumineszenz sollte unter keinen Umständen als Bezeichnung für die Temperaturstrahlung eines erhitzten Dampfes benutzt werden, weil damit der Gegensatz zwischen Lumineszenz und Temperaturstrahlung ganz verwischt wird, und überdies unter "Thermolumineszenz" eine andere Erscheinung, die an Kristallphosphoren zu beobachten ist, verstanden wird.

3) Sollte die Anregung von Fluoreszenz in  $Br_2$  und  $Cl_2$  wegen der Lage der Potentialkurven nicht bei höheren Temperaturen mehr Erfolg versprechen?

M. P. Swings:

1) En fait, je n'ai pas tenté de faire, dans mon rapport. un exposé historique complet des spectres d'auto-résonance. J'ai cité ...notamment<sup>77</sup> le cas de *l*, sans vouloir dire que c'est le premier, mais simplement parce qu'il me paraît particulièrement intéressant. Je remercie M. le Prof. Pringsheim pour la référence à l'observation de Schüler relative au sodium.

2) D'accord! Nous avons employé à Liège le mot ...thermoluminescence" parce que d'autres physiciens font de même; mais je reconnais que ce n'est pas là une raison. Si Prof. Pringsheim déclare que cette locution est malheureuse, nous changerons volontiers de mot et dirons à l'avenir "excitation thermique".

3) Voir réponse à la question 2. de M. Mrozowski.

#### M. S. Pieńkowski:

Le problème de la distribution d'intensité dans les séries de résonance dérive directement des lois de distribution d'intensité dans le spectre des bandes. Y a-t-il des cas constatés des écarts entre la distribution effectivement mesurée et celle résultant de l'étude des bandes?

M. P. Swings:

Lorsqu'on a affaire à un cas élémentaire, c, à d. à une série de doublets simples (v' - v'' = 0, 1, 2, 3, ...; J' - J' + 1), je ne pense pas que la distribution des intensités estimées présente une différence quelconque avec les bandes du spectre complet correspondant aux mêmes passages de vibration. Dans le cas d'une série des multiplets étudiée à dispersion insuffisante, on ne peut pas parler réellement de comparaison avec le spectre de bandes lorsque les termes de la série contiennent des composantes provenant de niveaux v' différents.

M. W. Kessel:

1). Est-ce que la série à cascades était la seule qui à été excitée par la raie de l'arc à Mg dans le  $Se_2$ ?

2). J'ai l'impression que la complexité des termes de la série de résonance ne peut pas être expliquée tout simplement par l'excitation multiple. Il est donc certain que le rapport des intensités des différents doublets de la même série ne correspond pas à celui des différentes composantes de la structure hyperfine de la raie excitatrice.

M. P. Swings:

1). L'arc et l'étincelle de magnésium sont, jusqu'à prèsent, les seules sources excitatrices qui nous aient fourni une série en cascade; celle-ci apparaît en plus d'une série banale. Le domaine d'excitation est sûrement restreint et s'étend d'environ 3700 à 4000 Å.

2). Pour ma part, je suis convaincu au contraire que la complexité des termes est due au fait que la raie excitatrice recouvre plusieurs raies d'absorption. Les intensités des différentes composantes hyperfines de la raie excitatrice ne constituent pas le seul facteur qui détermine les intensi tés des différents doublets au sein d'un multiplet; il faut y ajouter le pourcentage d'absorption de chacune des composantes hyperfines excitatrices (qui est d'ailleurs variable avec la température) et les probabilités des différents passages de vibration et rotation.

# M. S. Pienkowski:

Dans les séries de résonance dites "en cascade" les  $\Delta$  v correspondants aux doublets et aux multiplets sont ils les mêmes et a-t-on observé la série qui résulterait de passage de niveau excité optiquement aux niveaux intermediaires?

#### M. P. Swings:

a) En ce qui concerne les doublets ou multiplets, la dispersion utilisable jusqu'ici pour l'examen des séries "en cascade" n'est pas suffisante pour répondre à la question.

b) Non; d'ailleurs le problème est complexe; voir réponse à la question 1 de M. Mrozowski.

#### M. S. Mrozowski:

1). Was die Kaskadenresonanzfluoreszenz der  $Se_2$ -Moleküle betrifft, möchte ich bemerken, dass die Emission keineswegs, wie dies Rosen, Désirant und Minne angeben, in zwei Stufen stattfinden kann, weil wegen der Auswahlregel gerade — ungerade für die aus zwei gleichen Atomen gebauten Moleküle die Fluoreszenz nur in ungerader Anzahl von Stufen (also z. B. in drei) verlaufen kann.

## M. H. Beutler:

Bei dem beobachten diffusen Resonanzzug ist es möglich, dass ein gut entwickeltes Fluoreszenzsystem, nicht nur eine Anregung von Rotationsdubletts (oder einigen solchen mit benachbarten K-Werten) vorliegt. Infolge des geringen Rotationsquants im oberen Term, der durch Kaskadensprung vom primär durch Einstrahlung angeregten erreicht werde, ist eine präzise Angabe darüber, wie der Mechanismus abläuft, sehr schwer.

#### M. P. Swings:

1. La difficulté soulevée à juste titre par M. Mrozowski a naturellement été envisagée dès le début de leur travail par MM. Rosen et Minne. C'est d'ailleurs la difficulté d'interprétation qui a retardé pendant assez longtemps la publication des résultats expérimentaux divers qu'ils avaient obtenus dans ce domaine.

Ces faits expérimentaux sont les suivants:

a) c'est sûrement le triplet 3830 à 3838 Mg qui excite simultanément la série ordinaire de résonance et la série de bandes très voisines;

b) l'ensemble de ces deux séries est excité à température relativement faible et le rapport de leurs intensités respectives est à peu près indé pendant des conditions d'obtention du spectre (variations de température et de pression, écrans interposés). Ceci indique que le processus primaire est l'absorption dans un niveau vibratoire v'' faiblement excité de l'état électronique normal:

c) l'étude de la série de bandes rapprochées montre que les bandes situées à 18000 cm<sup>-1</sup> environ correspondent aux passages vers les états vibratoires fortement excités (v'' grand, énergie 7 à 8000 cm<sup>-1</sup>) de l'état électronique normal;

d) la somme des énergies  $(18000 + 8000 \text{ cm}^{-1})$  est sensiblement égale à l'énergie excitatrice.

Par suite du d), il est peu probable qu'il s'agisse de cascade au sens ordinaire du mot, mais plûtot d'un passage vers une seconde courbe d'à peu près même énergie. Ceci est rendu plausible par le rapport présenté par M. B. Rosen à ce Congrès, cf. fig. 7; ce serait un passage de la courbe a à la courbe  $a_{11}$ .

La question est encore actuellement à l'étude.

#### M. S. Mrozowski:

Dass von Plumley keine Spuren der Fluoreszenz im Chlordampf gefunden wurden, rührt wahrscheinlich davon, dass Plumley als erregende Lichtquelle den Quecksilberbogen angewandt hat. Die 5461 Å-Linie ist relativ sehr weit von den Absorptionskanten des Chlordampfes entfernt (im Fall des Broms ist die Lage dieser Linie viel günstiger), auch liegen die Bandenlinien nicht so dicht wie im Brom- und Jodspektrum und es ist deshalb möglich, dass die Hauptkomponente der 5461 Å-Linie der Lage nach mit keiner Absorptionslinie des Chlors zusammenfällt (s. S. Mrozowski, Acta Phys. Pol. 3, 447, 1934). Im allgemeinen ist die Absorption in diesem Gebiet ausserordentlich schwach. Wenn man nach der Fluoreszenz des Chlordampfes suchen will, so müssen entsprechende Versuche bei Anregung mit kurzwelligeren Spektrallinien durchgeführt werden.

#### M. P. Swings:

Personnellement, je n'ai fait aucune expérience et j'ai simplement cité l'avis de Plumley. Je remercie M. Mrozowski pour ses remarques et suggestions intéressantes. Il est d'ailleurs possible que la remarque 3 de M. Pringsheim joue aussi un rôle important: je n'ai pas approfondi suffisamment la question pour pouvoir la discuter en connaissance de cause. A. Terenin (Leningrad).

# La photoluminescence des molécules organiques à l'état gazeux.

Manuscrit recu le 22 avril 1936).

 Le spectre d'absorption des molécules polyatomiques à l'état gazeux présente, comme l'on sait, grâce surtout aux recherches de V. H e nr i, trois aspects différents. Ce sont:

1. région à structure distincte, composée de bandes nettes, 2. région a bandes floues et 3. spectre continu. L'accroissement de la complexité de la molécule s'accompagne généralement d'une prépondérance marquée des aspects 2. et 3., autrement dit, elle provoque la disparition graduelle de la structure nette que l'on observe dans le cas d'une molécule moins complexe de la même série. Par exemple, les bandes à raies fines du spectre d'absorption de la formaldéhyde  $\begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix} C = O \end{pmatrix}$  s'effacent graduellement quand l'un des atomes d'hydrogène est remplacé successivement par des radicaux alkyles d'une complexité croissante  $(CH_2, C_2H_3, C_3H_2, C_4H_9)$ , le spectre entier restant dans la même région 3500-2500 Å <sup>1</sup>).

Le spectre d'absorption d'une molécule organique commence en général par des bandes nettes qui forment souvent la partie la moins étendue et la moins intense de toute la région d'absorption. Vers les longueurs d'onde courtes les bandes deviennent rapidement diffuses, mais le coefficient d'absorption s'accroît généralement. Enfin, apparaît une forte absorption continue qui peut être juxtaposée à la région des bandes floues et peut s'étendre jusqu'aux bandes discrètes (Fig. 1). Dans certains cas le continu n'a pas une existence indépendante, mais est produit par la fusion des bandes floues.

Eastwood et Snow. Proc. Roy. Soc. 149, 434, 1935.

Dans la région ultra-violette extrème (Schumann et Lyman) apparaissent des spectres d'absorption discrets dus à l'excitation des électrons plus fortement liés (pour les aldéhydes excitation du groupement carbonyle<sup>2</sup>). La plupart des bandes dans cette région est diffuse.



polyatomique.

Pour les alcools, éthers et acides aliphatiques on n'observe sur une grande étendue que des continus à maxima larges.

A l'exception des substances aromatiques, la plupart des molécules organiques ne sont pas fluorescentes à l'état gazeux.

La spectre d'absorption réellement continu est certainement dû à une décomposition de la molécule sous l'action de la lumière et on ne peut pas s'attendre à une émission de la molécule intacte par suite d'une excitation dans cette région<sup>2a</sup>).

Le caractère diffus de la grande majorité des bandes est généralement attribué au phénomène de *prédissociation*, c'est à dire à une décom position spontanée de la molécule amenée à l'état excité. Cette cause doit naturellement produire une extinction interne de la fluorescence moléculaire.

Une telle labilité de l'état excité doit augmenter avec la complexité de la molécule et l'accroissement de l'énergie absorbée. Un niveau électronique élevé a plus de chances d'être situé plus haut que l'énergie de rup-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Price, J. chem. phys. 3, 256, 1935.

Scheibe, Povenz et Linstrom, ZS. phys. Chem. B. 20, 292, 1933. <sup>2a</sup>) L'excitation dans la région Schumann peut produire une dissociation de la molécule complexe suivie d'une émission appartenant aux radicaux libérés (OH, CN, NH<sub>2</sub>): Terenin et Neujmin, J. chem. phys. 3, 436, 1935.

ture d'une liaison<sup>3</sup>), et la complexite de la molécule favorise cette disruption produisant une variété plus nombreuse de voies potentielles suivant lesquelles cette disruption peut s'achever<sup>4</sup>). Les règles de sélection qui réduisent ces possibilités dans les molécules diatomiques perdent en grande partie leur signification dans la molécule complexe sous l'influence des fortes perturbations mutuelles provoquées par les différents groupements atomiques, surtout quand ces derniers possèdent des moments dipolaires marqués.

L'existence d'une structure discrète du spectre d'absorption n'est pas une condition suffisante pour l'observation d'une fluorescence dans le cas des molécules polyatomiques. Par exemple, l'irradiation de la vapeur du phosgène  $\binom{Cl}{C} = 0$  dans la région des bandes à structure fine (3050-2750 Å) ne produit, même à basse pression (2 mm), aucune fluorescence, mais seulement une décomposition marquée <sup>5</sup>). Cela veut dire que si la prédissociation de la molécule est possible, elle peut toujours s'effectuer dans la région des bandes nettes pendant la durée de l'état excité (10<sup>-8</sup> sec.), sans que les bandes deviennent essentiellement floues tandis que l'émission est supprimée <sup>6</sup>).

Si un continu est présent la décomposition de la molécule dans la zone discrète peut persister aussi à cause du prolongement de ce continu jusqu'à cette dernière.

On comprend alors que le rendement quantique de la décomposition ne change pas notablement quand on passe de la région diffuse à la région discrète  $^{6_3}$ ).

\*) Les liaisons les plus faibles dans les molécules organiques sont les liaisons ordinaires: les liaisons C-C et C-O (énergie de rupture environ 90 Cal, ce qui correspond à 3200 A) et la liaison C-H (130 Cal, ou 2750 A). Pour la liaison C-Nl'énergie est plus basse (64 Cal, ou 4400 A); de même pour la liaison C-Hal (45-80 Cal, ou 6300-3600 A), quand le halogène est l'iode, le brome et le chlore.

4) Pour les aldéhydes cités en exemple, l'aspect diffus du spectre est attribué à la décomposition suivante:

$$\frac{M}{R} = 0 \rightarrow HR + CO$$

procédant par rupture primaire du lien C-R (C-H,  $C-CH_s$ , etc.) et combinaison immédiate de R avec l'atome d'hydrogène.

Kirkbride et Norrish, Trans. Faraday Soc. 27, 404, 1931.

Norrish, ibid. 30, 108, 1934.

- \*) Almasy et Wagner-Jauregg, Z. phys. Chem. B. 19, 405, 1932.
- <sup>6</sup>) Norrish, Proc. Roy Soc. 146, 256, 1934. Thompson, ibid, p. 259. Norrish, Acta phys. chim. URSS, 3, 171, 1935.
- 6a) Norrish et Kirkbride, J. Chem. Soc. 1932, 1518.

Dans certains cas une fluorescence faible coexiste avec la décomposition de la molécule sur un intervalle de quelques centaines d'unités Å.

Il serait cependant prématuré de voir dans la prédissociation la seule cause du caractère diffus du spectre d'absorption et de l'absence d'émission. A l'extinction interne se joint aussi une extinction externe. Le volume de la molécule augmente avec le nombre des atomes et, par suite, augmente aussi la sensibilité de l'état excité aux chocs intermoléculaires, surtout quand il s'agit de molécules de la même espèce.

L'observation de la fluorescence doit être effectuée à des pressions élevées (10-100 mm), à cause de la faiblesse de l'absorption dans la région à bandes nettes <sup>7</sup>).

Il s'en suit une série de facteurs nouveaux qui produisent un aspect diffus du spectre d'absorption et une extinction de l'émission; ce sont:

1. Augmentation d'une prédissociation déjà présente ou son apparition (prédissociation induite par les chocs).

2. Dégradation de l'énergie absorbée en énergie thermique sans décomposition (désactivation).

3. Réactions chimiques de la molécule excitée (par exemple, une polymérisation).

Le premier de ces phénomènes doit se produire mais n'a pas été étudié en détail pour les molécules organiques. Le rendement quantique de la décomposition de l'acétone augmente avec la pression, ce qui pourrait être attribué au facteur 1. Dans le cas cité des aldéhydes il ne joue pas un rôle important, car l'accroissement de la pression de la vapeur absorbante de 10 à 200 mm n'occasionne aucun effet notable sur le rendement quantique de la décomposition. ce qui montre que ce processus est essentiellement monomoléculaire <sup>8</sup>).

Il paraît que ce sont les facteurs 2. et 3. qui sont généralement prépondérants. En effet, la vapeur d'acétone à une pression de l'ordre d'une atmosphère est décomposée dans la région discrète avec un rendement

7) Pour l'aldéhyde benzoïque nous avons, par exemple, les valeurs suivantes du coefficient d'absorption moléculaire  $\varepsilon$  (Henri et Wurmser, J. de phys. 8, 289. 1927:

Bandes nettes:	ē		ε
1-re région	30	Bandes floues	10000
2-de région	1000	Continu	25000
De même pour le naph	talène:		
Bandes nettes:	ε		e
1-re région	1	Bandes floues	6000
2-de région	250	Continu	98000
s) Photolyse des aldél	hydes acétique et	propionique:	

Leighton et Blacet. J. Am. Chem. Soc. 54, 3165, 1932: 55, 1766, 1933.

quantique égal à 0.17. Le rendement quantique de la fluorescence n'excède pas environ  $0.03^{\circ}$ ). Il s'ensuit que pour 0.80 du nombre total des molécules excitées l'énergie absorbée est dissipée en chaleur. Si la pression est réduite jusqu'à un dixième d'atmosphère le rendement quantique de la décomposition diminue (0.04) sans qu'on observe une augmentation correspondante de la fluorescence.

Ainsi, la majorité des molécules excitées est désactivée par une dissipation de l'énergie absorbée <sup>10</sup>), <sup>11</sup>).

Dans le cas des aldéhydes le faible rendement de la fluorescence et l'aspect diffus du spectre d'absorption doivent être attribués à une ré action chimique des molécules excitées, car une polymérisation intense est produite sous l'action de la lumière dans la région discrète du spectre d'ab sorption. Cette polymérisation est excitée dans la même région que la fluorescence et s'accroît avec la pression<sup>8</sup>).

Il est remarquable que dans les cas cités la fluorescence persiste à des pressions élevées. La fluorescence de l'acétone augmente avec la pression jusqu'à 180 mm<sup>10</sup>): on observe le même phénomène pour l'éthylamine<sup>24</sup>). Cette insensibilité aux chocs est probablement due à la brève durée de vie de l'état excité. Seules, les molécules à vie courte sont dans la possibilité d'émission; on comprend alors qu'elles sont peu influencées par les chocs.

On n'observe de même aucune extinction de la fluorescence de l'acétone quand des gaz inertes  $(N_2, A, H_2, CO_2, C_2H_4)$  sont introduits dans la vapeur à des pressions élevées <sup>11a</sup>). Par contre, des traces d'oxygène produisent une extinction presque totale de la fluorescence de l'acétone qui est remplacée par une faible fluorescence bleue; quand l'oxygène est consumé la fluorescence verte de l'acétone réapparaît <sup>9</sup>), <sup>10</sup>), <sup>12</sup>), <sup>13</sup>).

Dans le cas de la formaldéhyde, au contraire, l'air ne détruit pas la fluorescence même sous une pression de 100 mm.<sup>16</sup>).

Pour les substances aromatiques qui donnent une forte fluorescence dans tous les états d'aggrégation, l'origine de cette insensibilité aux influences externes doit être différente et certainement reliée à la stabilité particulière de l'état excité du noyau benzénique (voir paragraphe 3).

<sup>°)</sup> Damon et Daniels, J. Am. Chem. Soc. 55, 2363, 1933. Le rendement de la décomposition reste très bas (0,3-0,4) même dans la région continue.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>) Norrish, Crone et Saltmarsh, J. Chem. Soc. 1934, 1456.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>) Norrish. Acta phys. chim. URSS, 3, 171, 1935.

<sup>&</sup>lt;sup>11.2</sup>) De même CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> O et Cl<sub>2</sub> n'ont aucune influence sur la fluerescence de l'acétone: D a m o n, Industr. Engineer. Chem. Analyt. Ed. 7, 133, 1935.
<sup>12</sup>) Fisk et Noyes, J. chem. phys. 2, 654, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>) Thompson et Linnett. J. Chem. Soc., 1935, 1452.

L'ensemble des facteurs internes et externes énumérés plus haut est peu favorable à une émission par une molécule polyatomique. Cela explique le fait remarquable qu'à l'exception des substances aromatiques, la plupart des molécules organiques ne donne aucune fluorescence à l'état gazeux.

La dégradation de l'énergie par suite des causes internes (prédissociation, désactivation) ne peut être empêchée, mais l'influence nuisible des chocs entre les molécules de la même espèce peut être réduite. Il est inconvénient de réduire la pression de la vapeur absorbante, à cause de la faible valeur du coefficient d'absorption dans la région discrète, mais on peut diluer la vapeur par un gaz inerte à pression suffisamment élevée pour réduire l'interaction des molécules excitées avec des molécules norma les de la même espèce. Ainsi, en diluant la vapeur du soufre par une large quantité de gaz rare on a observé l'apparition d'une émission de bandes nettes à la place des bandes qui sont floues en absorption <sup>14</sup>). La forte action perturbatrice des chocs entre les molécules identiques est aussi illustrée par l'apparition d'une structure dans les bandes floues d'absorption de  $S_2$  et  $SO_2$  quand ces vapeurs ont une tension très basse <sup>15</sup>).

2. Les composés aliphatiques à l'état gazeux donnent rarement une fluorescence due à la molécule intacte et si l'on observe une émission, son intensité n'atteint jamais celle des substances à structure cyclique. Même dans la décharge T e s l a, qui est équivalente, dans le cas des vapeurs aromatiques, à une forte excitation optique, on n'observe pour la plupart des composés aliphatiques aucune émission dans le spectre visible et l'ultra-violet ordinaire.

Les aldéhydes:  $\frac{H}{R} \subset = 0$ , et les cétones:  $\frac{R}{R} \supset C = 0$ , semblent

être les seules molécules aliphatiques simples qui donnent une fluorescence suffisamment intense. L'excitation est produite dans le large maximum d'absorption, situé entre 3500 et 2500 Å et particulier au groupement carbonyle (> C = O).

Le représentant le plus simple de cette classe de composés est la for maldéhyde:  $\stackrel{H}{H} > C = O$ , qui présente dans la région 3700 — 2750 Å un spectre d'absorption à bandes nettes devenant diffuses dès 2750 Å environ.

La fluorescence est excitée seulement dans les premières bandes du spectre d'absorption, à savoir A (3530), B (3400) et C (3270), avec une

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>) Asundi, Nature, 127, 93, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>) Lochte-Holtgreven, Nature, 137, 187, 1936.

intensité qui décroît rapidement dans cette succession <sup>10</sup>). L'absorption, au contraire, augmente continuellement vers les longueurs d'ondes courtes et les bandes conservent leur structure fine sur une étendue qui dépasse de beaucoup celle de la region d'excitation. La fluorescence d'une couleur bleuâtre apparaît dès une pression de vapeur de 2 mm, et devient plus intense à mesure que la pression augmente, mais on observe alors une forte polymérisation. Les expériences ont été effectuées à une pression de 50 mm.

Le spectre émis s'étend de 5100 à 3700 Å, et est composé de bandes larges qui paraissent continues dans un appareil spectral à faible résolution. Les bandes sont séparées par des intervalles de 1713 cm<sup>-1</sup> (fréquence de vibration de la liaison carbonyle) et de 1039 cm<sup>-1</sup> (vibrations transversales des atomes d'hydrogène).

Dans le cas des autres aldéhydes on observe une fluorescence pour l'aldéhyde acétique:  $\begin{array}{c} H\\ CH_3 \end{array}$  C=O, et l'aldéhyde propionique:  $\begin{array}{c} H\\ C_2H_5 \end{array}$   $C=O^3$ ). Le spectre n'a pas été encore étudie. La fluorescence est excitée dans la zone des bandes essentiellement floues et non dans la région discrète <sup>17</sup>). Ce résultat d'apparence paradoxale semble être relié au fait que le coeffi cient d'absorption dans la région diffuse est de beaucoup supérieur à celui de la partie discrète.

Une décomposition de la molécule et une forte polymérisation coexistent avec la fluorescence dans la même région d'excitation<sup>8</sup>).

Le premier représentant de la série des cétones, l'acétone:  $CH_3 > C = 0$ , donne une fluorescence visible (d'une couleur verte) qui  $CH_3$  a été récemment l'objet de recherches nombreuses <sup>9</sup>), <sup>10</sup>), <sup>12</sup>), <sup>13</sup>). Au contraire de ce qui a lieu pour les aldéhydes, cette fluorescence est excitée seulement dans la région du spectre d'absorption à structure discrète (3340-2950). Le spectra émis présente 3 maxima diffus sans structure, situés entre 6300 et 5000 Å. La séparation de ces maxima (1600 et 1530 cm<sup>-1</sup>) correspond à la séparation de trois niveaux électroniques

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>) Herzberg et Franz. ZS. Phys. 76, 720, 1932;

Gradstein, ZS. phys. Chem. B. 22, 384, 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>) La région d'excitation pour l'aldehyde acétique est comprise entre 3342 et 2804 A, autrement dit, elle occupe toute l'étendue du spectre d'absorption diffus. Pour l'aldéhyde propionique l'excitation est produite vers les longueurs d'onde courtes jusqu'à 2600 A. c'est à dire dans une région, où la diffusité du spectre est si forte qu'un continu est formé: on ne peut déceler une structure que dans l'intervalle compris entre 3400 et 3250 A.<sup>8</sup>). Cependant ce continu n'est pas réel, car à une pression inférieure à 18 mm il se résout en plusieurs maxima larges, séparés par une fréquence de 1023 cm<sup>-1</sup> (fréquence vibratoire du carbonyle)<sup>1</sup>).

(métastables?), observés dans le spectre d'absorption de l'acétone liqui de dans l'infra-rouge proche<sup>10</sup>). La molécule ne reviendrait pas à l'état normal directement, mais en passant par ces états intermédiaires.

Cependant si l'on excite la vapeur d'acétone par la décharge T e s l a. on observe un spectre continu entre 4850 et 3650 Å <sup>18</sup>), nettement différent de celui que l'on observe en fluorescence. Cette particularité de l'acétone est en contraste marqué avec la conduite des substances aromatiques qui donnent dans la décharge et par excitation optique des spectres identiques <sup>19</sup>).

De même tous les aldéhydes et cétones aliphatiques donnent dans la décharge T e s l a un spectre continu analogue, situé dans la même région. mais les limités de ce spectre sont différentes pour chaque composé <sup>20</sup>).

L'aldéhyde acétique donne, par exemple, un spectre continu situé entre 4750 et 3650 Å, l'aldéhyde propionique — un continu entre 4850 et 3400 Å Il est à noter que ce continu dans le spectre de la décharge est très rapproché de la région d'absorption 3500 — 2500 particulière au groupement carbonyle. et représenterait ainsi l'émission normale de ces molécules.

La fluorescence des aldéhydes et cétones semble être intimement liée à la présence du groupement carbonyle.

La combinaison de deux carbonyles, comme dans le glyoxale:

$$\begin{array}{cccc} H-C-C-H, & \text{et le diacétyle: } CH_3-C-C-CH_2, \\ \parallel & \parallel \\ O & O \\ \end{array}$$

produit sur le spectre d'absorption un effet marqué. Une région d'absorption à bandes nettes apparaît dans le visible. Pour le glyoxale le spectre est discret sur une grande étendue, à savoir de 4550 à 3435 Å; les bandes diffuses commencent des 3200 Å et un continu apparaît seulement vers 2300 Å. Pour le diacétyle les limites corespondantes sont: de 4670 à 4400 — spectre discret, dès 4400 — spectre diffus, et. à partir de 2800—

16) Mc Vicker, Marsh et Stewart. J. Chem. Soc. 125, 1743, 1924.

<sup>19</sup>) L'explication de ces faits peu concordants peut être cherchée dans l'observation citée plus haut que la fluorescence de l'acétone est très sensible à la présence de l'oxygène. Des traces de ce dernier produisent une extinction complète de la fluorescence verte qui est remplacée par une fluorescence bleue présentant l'aspect d'un spectre continu situé entre 4720 et 4030 Å. La luminescence de l'acétone produite par la décharge T e s la dans les expériences citées <sup>18</sup>), <sup>20</sup>), avait été observée dans les conditions d'un vide peu poussé, ce qui devait être propice à l'apparition de la fluorescence bleue et à l'extinction de la fluorescence verte. Le porteur du spectre bleu n'a pas été identifié avec un composé défini.

<sup>20</sup> Mc Vicker, Marsh et Stewart, J. Am. chem. Soc., 46, 1351, 1924

spectre continu<sup>21</sup>). Le glyoxale est totalement décomposé par illumination dans la région discrète du spectre, tandis que le diacétyle (et aussi le méthyle glyoxale) est décomposé avec un rendement plus faible. Ces derniers composés donnent une fluorescence dans le visible, mais les détails n'ont pas encore été publiés<sup>22</sup>).

La fluorescence des autres classes de composés aliphatiques à l'état gazeux n a pas été encore étudiée d'une manière systématique.

Dans la grande majorité des cas on n'a pas obtenu de résultats positifs, malgré la présence d'un spectre d'absorption à bandes nettes. L'absence d'une émission peut parfois être le résultat d'une intensité insuffisante de la source excitatrice, car la région discrète du spectre d'absorption est généralement très faible.

Comme exemple, citons la fluorescence que nous avons observée dans le cas des amines<sup>23</sup>). La vapeur de l'éthylamine  $(C_2H_5.NH_2)$  possède un spectre d'absorption à bandes floues (prédissociation) qui occupe la région comprise entre 2300 et 1850 Å. De 2300 à 2372 Å les bandes possèdent une structure nette, mais deviennent rapidement très faibles vers les grandes longueurs d'onde<sup>24</sup>).

Lirradiation dans dette dernière région par les raies fortes d'une étincelle condensée produit une fluorescence dont le spectre comprend 5 bandes très diffuses situées entre 2700 et 3500 Å (Fig. 2). Ces bandes



Fig. 2. Spectre de fluorescence de la vapeur de l'éthylamine.

sont séparées par la fréquence 1450 cm<sup>-1</sup>, à peu près égale à la fréquence H

Raman du groupement méthylène — C —, présent dans le radical éthyle.

H

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>) Henri, Structure des molécules, p. 99, 1925.

<sup>22)</sup> Griffiths, Trans. Faraday Soc. 30, 117, 1934.

<sup>23)</sup> Banov et Prileshajewa, C. R. Acad. Sc. USSR, 1934, 498.

La difficulté qu'on éprouve à séparer les différentes amines ne permet pas d'identifier définitivement le porteur de cette fluorescence qui peut être due non à la molécule de  $C_{.H_5}$ .  $NH_2$ , mais a celle de la diéthylamine  $(C_{2}H_{*})_{2}$  NH.

<sup>24)</sup> Emeléus et Jolley, J. chem. Soc. 1935, 1612.

La vapeur de la méthylamine n'est pas fluorescente dans les mêmes conditions. Cette différence correspond à la différence du spectre d'absorption qui est plus diffus dans le cas de la méthylamine, rappelant celui de l'ammoniaque qui, comme l'on sait, ne donne aucune fluorescence mais seulement une décomposition.

Cet exposé épuise presque tous les cas de fluorescence des substances aliphatiques à l'état gazeux.

A pression élevée (de l'ordre de plusieurs atmosphères) et dans les conditions d'une illumination intense (appareil pour l'étude de l'effet R am a n) les vapeurs de  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_3OH$ , cyclohéxane, donnent une fluorescence à spectre continu, excité, il paraît, par la raie 2537 Å du mercure, et s'étendant de l'ultra-violet jusqu'au visible <sup>25</sup>). Ce phénomène n'a pas encore été étudié en détail pour permettre une interprétation.

Le tableau I résume les données contenues dans ce paragraphe.

# Tableau I.

Limites des spectres de fluorescence et d'absorption des composés aliphatiques (en U. Å).

Molécule	Émission	Absorption discrète	Excitation	Références (fluorescence)
Formaldéhyde H.CO.H	5100—3700 (grand nombre de bandes larges)	3700-2750	3530 - 3200	16)
Aldéhyde arétique H . CO . CH <sub>3</sub>	Dans le visible (4750—3550: décharge Tesla)	3485—3300	3240—2800	8)
Aldéhyde propionique H.CO.C₂H₅	Dans le visible (4850-3400: décharge Tesla)	3400-3250	3130-2600	8)
Acétone CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub>	6300—5000 (3 maxima diffus: 6095, 5572, 5117)	3340-2950	3340-2950	<sup>9</sup> ), <sup>10</sup> )
Diacétyle CH3.CO.CO.CH3	Dans le visible	<b>4670—440</b> 0	ş	22)
Étbylamine $C_2H_5$ . $NH_2$	3600 – 2700 (5 bandes diffuses: 3435, 3285, 3140, 3005, 2880)	<b>237</b> 22300	2800-23 <b>0</b> 0	24)

<sup>25</sup>) Dickinson, Dillon et Rassetti, Phys. Rev. 34, 582, 1929. Cyclohéxane: Haberl, Ann. Phys. 21, 301, 1034. 3. Le nombre des substances aromatiques fluorescentes est très élevé. L'anneau benzénique est extrèmement stable par rapport aux influences extérieures comme le prouve la fluorescence intense des composés aromatiques aux états d'aggrégation solide et liquide. Dans les mêmes conditions les molécules aliphatiques ne donnent généralement aucune émission et possèdent un spectre d'absorption continu qui ne révèle une structure vibratoire imparfaite qu'à des températures très basses.

Cette insensibilité à l'influence du milieu n'est pas reliée, comme on pouvait le penser, seulement à la structure cyclique du benzène et de ses dérivés. Le spectre d'absorption continu du cyclohéxane:



ne se résout pas en bandes, même si la température de la solution est abaissée par refroidissement dans l'air liquide <sup>26</sup>).

Le rôle important des liaison éthyléniques (>C = C <) est illustré par le fait que le cyclohexadiène



donne en solution à la température de l'air liquide 3 maxima très distincts dans la même région que le benzène. Ces maxima restent cependant 5 fois plus larges que les bandes du benzène dans des conditions identiques  $(700 \text{ cm}^{-1} \text{ contre } 130 \text{ cm}^{-1})^{26})$ . On sait, d'ailleurs, que l'introduction d'une liaison éthylénique dans une molécule complexe fait souvent apparaître une structure dans le spectre d'absorption.

Une chaine de liaisons éthyléniques conjuguées

$$-C = C - C = C - \dots$$

présente l'exemple d'un système électronique possédant une stabilité comparable à celle du noyau benzénique. Cela suit des recherches

26) Arnold et Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. 54, 1713, 1932.

récentes 27), 28), 29) sur les molécules ayant cette structure (polyènes):

$$\begin{array}{ccccccc} H & H & H & H \\ R_1 - C = C - C = C - \dots - R_2 \\ (R_1 = H, & \text{Furyl}, & C_6H_5; & R_2 = H.CO, & H.CO.OH, & C_6H_5), \end{array}$$

qui ont mis en évidence le fait remarquable qu'avec l'accroissement du nombre des liaisons conjuguées, le spectre se déplace régulièrement vers le rouge, la structure vibratoire du spectre (fréquence de la liaison C = C) s'accentuant graduellement. Tous ces composés donnent également une fluorescence intense.

Ces résultats intéressants ont été obtenus dans la plupart des cas avec les solutions alcooliques des substances citées. A l'état de vapeur les spectres d'absorption et de fluorescence de ces polyènes perdent en grande partie leur structure ce qui doit être attribué à la température relativement élevée à laquelle les expériences ont été effectuées <sup>30</sup>).

Un effet analogue mais moins prononcé est produit par la combinaison de plusieurs liaisons carbonyles. Une accumulation de liaisons doubles cause et général un déplacement graduel du spectre vers les grandes longueurs d'ondes et l'accentuation de sa structure vibratoire.

Il est intéressant de noter que l'interruption de la chaine de liaisons

H

éthyléniques conjuguées par introduction d'un groupement — C — restitue

au spectre son caractère diffus et le déplace en entier vers les longueurd'ondes courtes.

Nous résumons l'exposition de ces faits divers par la constatation que les propriétés du benzène ne sont pas exceptionelles et peuvent être réproduites en grande partie par une combinaison linéaire de plusieurs liaisons éthyléniques.

- <sup>27</sup>) Hausser, ZS. techn. Phys. 15, 10, 1934.
- <sup>28</sup>) Smakula, ZS. angew. Chem. 47, 657, 1934.

<sup>29</sup>) Hausser, Kuhn, Smakula et Hoffer, ZS. phys. Chem. 29, 1935:
 363, (I); 371 (II); 378 (III); 384 (IV); 391 V); 417 (VI).

<sup>30</sup>) Voir paragraphe 6.
#### LA PHOT LUMINPSCENCE DES MOLECULES ORGANIQUES

4. La fluorescence du benzène a été étudiée si souvent qu'il suffit d'énumérer ici les mémoires concernants l'état gazeux <sup>21</sup>, <sup>22</sup>), <sup>21</sup>).

La combinaison du noyau benzénique avec l'un des radicaux suivants:  $-CH_3$ ,  $-C_2H_2$ ,  $-NH_2$ , -CN, - Halogène, n'occasionne pas de changement brusque du spectre d'absorption observé pour le benzène. Le spectre conserve la structure discrète de ce dernier, les fréquences vibratoires restant en général peu modifiées.

Le système électronique du substituant ne s'infuse pas, pour ainsi dire, dans le système benzénique qui conserve son intégrité, et subit seulement une perturbation de la part du substituant. La fig. 3a représentant l'absorption de la vapeur d'aniline  $(C_*H_*, NH_*)$  peut servir d'illustration " La région I revèle des fréquences de vibration peu différentes de celles du benzene: cette région est décalée par rapport au spectre du benzène de 200 À environ vers le rouge". Il est certain que la transition électronique s'accomplit dans le noyau benzénique de la molécule d'aniline. La zône II, située à des longueurs d'onde plus courtes, a un aspect tout différent et comprend des bandes floues séparées par une fréquence de vibration de l'ordre de 500 cm<sup>-1</sup>. qui doit être rapprochée à la fréquence de l'ammoniaque (900 cm<sup>-1</sup>) et des amines  $(CH_3, NH_2, 650) - 670$  cm  $C_*H_*, NH_2, 730$  cm<sup>-1</sup>)<sup>26</sup>).

Cette zone II. qui de plus est située dans la même région que le spectre de l'ammoniaque et des amines, appartient évidemment à une transition électronique dans le groupement  $-NH_2$ . La persistance dans le spectre de l'aniline de zones d'absorption particulières aux groupements phényle  $(C_sH_s)$  et amine  $(NH_2)$  montre que ces derniers sont faiblement liés l'un à l'autre et que l'interaction des deux systèmes électroniques a le caractère d une perturbation mutuelle.

<sup>31</sup>) Mc Vicker et Marsh. J. Chem. Soc. 123 820, 1923. Henri, Structure des molécules, p. 114, 1925. Pringsheim et Reimann. ZS. Phys. 29, 115. 1924. Reimann, Ann. Phys. 80, 43. 1926.
Shapiro, Gibbs et Johnson, Phys. Rev. 38, 1170. 1981. Almasy. Naturwiss. 20, 296, 1932.
Almasy et Shapiro, ZS. phys. Chem. B. 25, 391. 1934.
<sup>32</sup>) Kistiakowsky et Nelles, Phys. Rev. 41, 595. 1922.

35) Savard, C. R. 190, 678, 1950.

16

<sup>23)</sup> Cuthbertson et Kistiakowsky, J. chem. phys. 4, 9. 1936.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup>) Prileshajewa et Tschubarow. Acta phys. chim. URSS. 1, 777, 1985.

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup>) Emeléus et Jolley, J. Chem. Soc. 1935, 1612.

Henri et Lasareff. J. de chim. phys. 32, 353, 1935.

L'interaction s'accroît en général quand le moment dipolaire du substituant augmente, le spectre d'absorption à fréquences vibratoires benzeniques étant déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Par exemple, pour le toluène  $(C_6H_5.CH_3)$ , et les dérivés mono-halogénés du benzene le



Fig. 3.

a. Spectre d'absorption de l'aniline. b. Spectre d'absorption du diphénylamine.

spectre d'absorption s'étend de 2740 à 2360 Å (pour le benzène: 2700 — 2200); il est déplacé jusqu'à la région 2800 — 2450 Å pour l'aniline  $(C_6H_5.NH_2)$  et pour le benzonitrile  $(C_6H_5.CN)$ . La valeur précise des moments dipolaires des substituants n'est pas connue, mais il est certain que les moments des substituants —  $NH_2$  et — CN sont de 3 à 8 fois plus élevés que celui du méthyle (—  $CH_3$ ).

Le spectre de fluorescence des dérivés du benzène, même les plus simples  $(C_6H_5.CH_3)$  présente un aspect continu (Fig. 4: fluorescence de la vapeur de l'aniline <sup>43</sup>), ce qui forme un contraste marqué avec le spectre d'absorption qui, pour ces dérivés, possède toujours une structúre vibratoire prononcée \*). Par rapport au spectre d'absorption le spectre de la fluorescence est toujours décalé vers les grandes longueurs d'onde, l'intervalle entre les maxima étant égal environ à 2000 cm<sup>-1</sup> pour le benzène et à 3500 cm<sup>-1</sup> pour l'aniline.

Sur une étendue de quelques dizaines d'U. À, les deux spectres sont juxtaposés l'un à l'autre. Pour le benzène on a constaté la coincidence exacte dans cette zone des bandes d'émission avec les bandes d'absorption<sup>37</sup>). Nous avons observé le même fait pour l'aniline.

Pour la plupart des substances aromatiques la fluorescence n'a été étudiée qu'en solution. Les spectres des solutions sont décalés de 100 à 200 cm<sup>-1</sup> vers le rouge par rapport aux spectres à l'état gazeux, l'aspect général, à l'exception d'une structure vibratoire étant préservé ordinairement. Les monodérivés du benzène dont la fluorescence a été observée à l'état gazeux sont énumérés dans le tableau II contenant les limites des

	Molécule	Émission	Absorption discrète	Références: (fluorescence)
	Benzène $C_6H_6$	3300 - 2500	2700 — 2200	<sup>31</sup> ), <sup>32</sup> ), <sup>83</sup> )
	Toluène C <sub>6</sub> H5.CH8	<b>340</b> 0 — 2700	2740 — 2360	<sup>83</sup> ), <sup>38</sup> ), <sup>39</sup> )
	Ethylbenzène $C_6H_5$ . $C_2H_5$	<b>3</b> 600 — 280 <b>0</b>		<sup>38</sup> ), <sup>42</sup> )
	Propylbenzène $C_6H_5$ , $C_3H_7$	3500 — 2850 (faible)		<sup>63</sup> )
	$C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{s}}$ . F	2850 - 2650	2740 — 2440	41)
	$C_6H_{\mathfrak{s}}$ . $Cl$	<b>2950</b> — 2750	2760 — 2420	44(VIII)) (décharge Tesla)
	Aniline $C_6H_5$ . $NH_2$	3900 — 2800	2800 — 24 <b>3</b> 0	<sup>40</sup> ), <sup>43</sup> )
	$\frac{\text{Benzonitrile}}{C_6H_5 \cdot CN}$	3940 — 2740 (faible)	2790 — 2620	44(1)) (décharge Tesla)
	Phénol $C_6H_5.OH$	3300 — 2600 (faible)	2800 — 2500	<sup>39</sup> ), <sup>42</sup> )

Tableau II.

Limites des spectres d'absorption et de fluorescence des mono-dérivés du benzène (en U. A).

<sup>37</sup>) Almasy et Shapiro, ZS. phys. Chem. B. 25, 391, 1934.
 Marsh, Phil. Mag. 48, 628, 1924.

\*) Voir cependant § 6.

spectres d'absorption et d'emission. Ce tableau n'épuise pas toutes les substances aromatiques dont on a observé la fluorescence à l'état de vapeur (voir les réferences <sup>38</sup>), <sup>29</sup>), <sup>40</sup>).

Pour tous ces composés le spectre de la fluorescence possède un caractère continu. Cependant on aperçoit aussi sur ce fond continu des bandes indistinctes, séparées par des fréquences vibratoires de l'ordre de grandeur des fréquences benzéniques (950—1000 cm<sup>-1</sup>).

Les vapeurs des substances aromatiques excitées par la décharge Tesla donnent en général un spectre d'aspect identique à celui de la fluorescence mais plus intense. Des recherches systématiques dans ce sens ont été entreprises par Marsh avec ses collaborateurs<sup>44</sup>), <sup>45</sup>). La décomposition de la substance par la décharge était supprimée par une distillation continuelle de la vapeur. Dans ces expériences le vide n'étant pas très poussé, l'oxydation de la substance et la formation d'autres composés volatiles n'était pas exclue.

En effet, le spectre "bleu" à bandes nettes d'un aspect invariable observé dans ces recherches pour le toluène, l'éthylbenzène et d'autres substances appartient indubitablement à l'aldéhyde benzoique, qui s'était évidemment formé dans la décharge comme produit de l'oxydation de la substance. Ce défaut ne réduit pas la valeur des nombreux résultats obtenus dans cette série de recherches, relatifs aux spectres des composés aromatiques à l'état de vapeur. Dans le cas d'une excitation optique on a observé un spectre dans ses traits principaux identique à celui de la décharge. Sous la réserve mentionnée plus haut, la décharge T e s l a peutquelquefois remplacer l'excitation optique et complémenter les données obtenues par cette dernière.

Pour les di-dérivés du benzène les bandes du spectre d'absorption sont généralement plus diffuses et s'effacent entièrement dans le spectre

- <sup>38</sup>) Marsh, J. Chem. Soc. 123, 3315, 1923.
- <sup>39</sup>) Marsh, J. Chem. Soc. 125, 418, 1924.
- <sup>40</sup>) Nunan et Marsh, J. Chem. Soc. 125, 2123, 1924.
- <sup>41</sup>) Monypeny et Russell, J. Chem. Soc. 1929, 2436.
- <sup>42</sup>) Prileshajewa, Recherches non publiées.

<sup>43</sup>) Prileshajewa et Tschubarow, Acta phys. chim. URSS, 1, 777, 1935.

<sup>44</sup>) Mc Vicker, Marsh et Stewart, J. Chem. Soc. 123, 642 (I), 817 (II), 2147 (III); 125, 1743 (IV), 1924; 127, 999 (V), 1925. Mc Master, Russel et Stewart, ibid., 1929, 2401 (VI). Russel et Stewart, ibid., 1929, 2407 (VII), 2432 (VIII). De même: Austin et Black, Phys. Rev. 35, 452, 1930; J. Am. Chem. Soc. 52, 3026, 4755, 1930.

<sup>45</sup>) Marsh, Phil. Mag. 48, 628, 1924; 49, 971, 1925.

244

d'émission quand les deux substituants occupent les positions ortho et méta. Quand ils sont en opposition (para) la structure vibratoire apparaît de nouveau et la spectre regagne l'aspect de celui des monodérivés.

Passons aux composés comprenant plusieurs noyaux benzéniques.

Le diphényle ( donne des spectres d'absorption et d'émission (décharge) entièrement continus: en plus l'intensité de l'émission est très faible <sup>44</sup> <sup>F</sup>), <sup>46</sup>). Cela signifie que l'isolation énergétique du benzène est fortement réduite par l'action perturbatrice d'un groupement d'atomes identique. L'influence mutuelle des phényles est aussi illu

strée par le spectre d'absorption du diphénylamine  $\left( > NH \right)$ 

comparé à celui de l'aniline  $(NH_2)$ : Fig. 3b. La structure vibratoire observée pour cette dernière est entièrement effacée dans le cas du diphénylamine. La fluorescence de ce dernier est faible <sup>84</sup>).

Si l'on sépare les deux noyaux benzéniques du diphényle par un

**groupement** — C — la structure vibratoire est partiellement restituée et  $\overset{|}{\overset{}_{H}}_{H}$ 

augmente avec l'introduction d'un second groupe intermédiaire 46).

De même les parties du spectre d'absorption de la molécule complexe qui appartiennent à des groupements particuliers d'atomes (chromo phores), par exemple le phényle  $C_0H_5$ — et le carbonyle >C = O, devien nent sensiblement indépendantes l'une de l'autre quand deux radicaux  $H_1$ 

 $-\dot{C}$  -- sont intercalés entre ces groupements <sup>26</sup>).

H

Ces faits intéressants montrent que l'influence mutuelle des systèmes électroniques appartenants aux différents groupements ne se propage pas plus loin que un ou deux atomes.

Un fait opposé a été cité plus haut dans le cas des liaisons éthyléniques conjuguées. L'interruption de la succession de ces liaisons pro-

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>) Castille, Bull. Acad. roy. Belgique [5] 12, 498, 1926.

Titeica, C. R. 199, 458, 1934.

duisait un changement brusque du spectre: la suppression d'une structure et le retour de la région d'absorption à la position antérieure. Cela signifie que dans ce cas nous avons affaire à un système électronique commun à toute la chaine d'atomes.

Les substances aromatiques à noyaux condensés, comme le naphtalène (), l'anthracène () etc. se distinguent de même que le benzène par des spectres d'absorption et d'émission structurés et donnent une fluorescence intense. A mesure que le nombre d'anneaux augmente, la région occupée par le spectre se déplace vers le rouge et les bandes deviennent diffuses.

Le spectre d'absorption de la vapeur du naphtalène est composé de bandes nettes entre 3200 et 2820 Å et de bandes floues à partir de 2800 Å. En excitant la vapeur dans la région des bandes nettes, on obtient un spectre de fluorescence à bandes fines. L'excitation dans la région des bandes diffuses produit une forte émission, également à bandes floues  $^{47}$ , et avec un rendement élevé, ce qui montre que pour les molécules complexes l'aspect diffus des bandes n'est pas toujours relié à la prédissociation (voir sur ce sujet paragraphe 6).

Pour les molécules de l'anthracène et du phénantrène les spectres sont déplacés encore plus loin vers le rouge. Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet proche comprend seulement des bandes floues<sup>48</sup>). En excitant la vapeur dans cette région on obtient une fluorescence qui comprend quelques bandes également très larges et diffuses<sup>49</sup>). Si l'on excite la vapeur de l'anthracène dans la région de longueurs d'ondes comprise entre 2450 et 2300 Å, où sont situées deux bandes d'absorption continues<sup>48</sup>) on obtient à la même pression de la vapeur (1 mm) un spectre de fluorescence intense. Ce spectre occupe la même région que dans le cas d'une exci tation par la radiation ultra-violette proche, mais il possède un aspect entièrement continu<sup>50</sup>).

Nous reviendrons plus bas sur l'explication de l'aspect diffus des spectres des molécules polyatomiques.

5. La combinaison du fluorophore aromatique — le noyau benzé nique avec le fluorophore aliphatique — le carbonyle, achevée dans la mo-

Henri et Wurmser, J. de phys. 8, 289, 1927.

<sup>48</sup>) Göpfert, ZS. wiss. Phot. 34, 156, 1935.

246

<sup>&</sup>lt;sup>47</sup>) Henri, Structure des molécules, p. 118, 1925.

Henri et Laszlo, Proc. Roy. Soc. 105, 662, 1924.

<sup>&</sup>lt;sup>49</sup>) Elston, Astrophys, J. 25, 155, 1907.

<sup>&</sup>lt;sup>50</sup>) Terenin et Sviridov, observation non publiée.

lécule de la benzaldéhyde, H > C = O conduit à des phénomènes

## d'excitation importants.

Le spectre d'absorption de cette molécule comprend les régions suivantes <sup>51</sup>):

1. Bandes nettes, entre 3750 et 3160 A distribuées en séries, et séparées par un intervalle de 1309 cm<sup>-1</sup> (fréquence de vibration qui peut être attribuée au carbonyle à l'état excité). Cette région est la plus faible: le coefficient d'absorption moléculaire  $\varepsilon$  étant égal à 30 environ <sup>51(II)</sup>).

2. Bandes nettes, entre 2960 et 2600 Å disposées à des intervalles de 950 cm<sup>-1</sup> (fréquence de vibration du noyau benzénique). L'absorption est plus intense:  $\varepsilon = 1220$ .

On peut admettre que le premier spectre correspond à une excitation du groupement carbonyle, tandis que le second est lié au groupement phényle. Dans chaque région les bandes deviennent diffuses à l'extrémité ultra-violette.

Vers les longueurs d'onde courtes on observe une nouvelle zone d'absorption:

3. Six bandes très floues, comprises entre 2614 et 2450 Å et séparées par des intervalles de l'ordre de 200 cm<sup>-1</sup> (fréquence benzénique) et de 1200 cm<sup>-1</sup> (fréquence carbonylique). A l'extrémité ultra-violette de cette région s'étend une zone d'absorption continue. Dans cette troisième région l'absorption est considérable:  $\varepsilon = 10000-25000$ .

L'irradiation dans la zone de ces bandes floues produit une forte décomposition de la benzaldéhyde<sup>52</sup>). On a montré cependant que l'excitation dans la zone 3. donne lieu aussi à une fluorescence faible<sup>53</sup>). La coexistence de la fluorescence avec une décomposition de la molécule avait été constatée également dans le cas des aldéhydes aliphatiques, comme nous l'avons vu plus haut (paragraphe 2). L'absence de fluorescence par excitation dans la région discrète peut être assignée de même à la faible valeur du coefficient d'absorption dans cette région <sup>54</sup>).

Le spectre de la fluorescence, au contraire de ce qui a lieu pour la grande majorité des substances aliphatiques et aromatiques, n'est pas con-

<sup>&</sup>lt;sup>51</sup>) Almasy, J. Chim. phys. 30, 528 (I), 634 (II), 713 (III), 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>52</sup>) Hemptinne, J. de phys. 9, 357, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>53</sup>) Prileshajewa, Acta phys. chim. URSS. 3, 195, 1935.

<sup>&</sup>lt;sup>54</sup>) Une fluorescence de l'aidéhyde benzoïque excitée dans la partie discrète du spectre d'absorption est mentionnée dans le mémoire de Henri et Wurmser (J. de phys. 8, 289, 1927). Almasy<sup>51</sup>) ne cite pas ce mémoire, mais indique qu'il n'a observé aucune fluorescence dans la vapeur de l'aldéhyde benzoïque.

A

tinu, mais comprend 4 groupes de bandes, s'étendant de 5000 à 4000 Å, séparées par un intervalle de 1750 cm<sup>-1</sup>, qui représente la fréquence de vibration du carbonyle à l'état normal. Un spectre identique plus riche en détails est excité par la décharge T e s l a dans la vapeur de la benzaldé hyde, <sup>44,100</sup>, <sup>54</sup>). On observe dans ce cas que les composantes de chaque groupe sont séparées par 190 cm<sup>-1</sup>, une fréquence de vibration du phényle.

La présence simultanée de fréquences de vibration appartenant à deux groupements d'atomes différents indique une forte interaction mutuelle de ces derniers pendant la transition électronique correspondante. Comme nous l'avons vu plus haut, des fréquences de vibration benzéniques et carbonyliques sont présentes dans la 3-e zone d'absorption et dans le spectre d'émission. Le spectre d'émission est cependant fortement décalé vers le rouge par rapport à cette zone (qui est également la région d'excitation). La séparation est égale à 15000 cm<sup>-1</sup>, valeur anomale, puisque la séparation ordinaire ne dépasse pas 2000—3000 cm<sup>-1</sup>. A ce point de vue, il serait plus naturel de relier le spectre d'émission à la 1-re région d'absorption, qui revèle des fréquences appartenant au carbonyle. D'autre part, la 3-me région d'absorption ne peut être attribuée à ce dernier, parce que l'absorption du carbonyle s'étend normalement de 3500 à 2500 Å et sa combinaison avec le phényle ne peut produire qu'un décalage vers le rouge.

En somme, l'excitation paraît s'effectuer dans le groupement phényle, tandis que l'émission est due au carbonyle, un transport interne d'énergie électronique d'un groupement à l'autre s'étant produit.

Pour expliquer la photolyse des aldéhydes et cétones à longue chaine, Norrish<sup>6</sup>) avait admis la possibilité d'un transport d'énergie électronique d'une partie de ces molécules à une autre. Ce phénomène est ana logue à la fluorescence sensibilisée avec la seule différence que les systèmes électroniques sont liés l'un à l'autre d'une façon permanente et non seulement pendant la durée d'un choc.

$$CH_{3}$$

L'acétophénome: C = O présente un spectre de fluores  $C_6 H_5$ 

cence à maxima diffus qui coïncident avec les groupes de bandes de la benzaldéhyde. Cependant la zone d'excitation est déplacée vers les longueurs d'onde plus grandes  $5^{\circ}$ ). Le mécanisme est évidemment le même.

La fluorescence sen sibilisée des molécules complexes a été observé chez nous dans le cas d'un mélange de vapeurs d'aniline et d'indigo <sup>55</sup>).

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup>) Prileshajewa. Acta phys. chim. URSS 1, 785, 1935.

La vapeur d'indigo  $(C_6 H_4 \bigotimes_{CO}^{N/H} C = C \bigotimes_{CO}^{N/H} C_6 H_4)$  donne un spectre de

fluorescence, comprenant une bande continue s'étendant de 5500 à 2800 Å qui est excitée dans la zone 3500—2700 Å. Cette dernière est décalée vers le rouge par rapport à la zone d'excitation de la vapeur d'aniline (2800— 2400 A). La vapeur d'indigo pure ne donne aucune émission quand elle est irradiée dans la région d'excitation de l'aniline, mais une fluorescence intense appartenant à l'indigo apparaît dès que la vapeur de l'aniline est admise.

Les dimensions notables de la molécule d'indigo sont favorables à la désactivation des molécules de l'aniline par les chocs et le transport d'énergie, ce qui peut expliquer le rendement élevé que l'on observe dans ce cas.

6. Le spectre de fluorescence des molécules organiques est excité sans changement d'aspect, par chaque radiation monochromatique comprise dans les limites de la zone d'excitation. Cependant on a montré pour le benzène qu'à des pressions de la vapeur inférieures à 0,2 mm, le spectre le fluorescence, excité par la raie 2537 A est notablement simplifié et comprend dans ces conditions une série de raies, analogue à la série de réso nance des molécules diatomiques <sup>32</sup>), <sup>35</sup>).

De même on observe une série de raies dans le spectre de fluorescence de l'aniline quand la pression de la vapeur est réduite jusqu'à 0,05 mm (tension de saturation à température ordinaire) <sup>56</sup>). Il s'ensuit que l'indépendance du spectre d'émission de la longueur d'onde excitatrice est due aux chocs intermoléculaires. Nous avons, évidemment, le mécanisme suivant.

Dans les molécules polyatomiques simples à système électronique commun, comme par exemple le benzène et la formadéhyde, l'acte d'absorption n'excite pas tous les modes d'oscillation possibles pour cette molécule, mais seulement une ou deux oscillations propres, admises par les règles de sélection <sup>57</sup>). En effet, les spectres d'absorption des molécules polyatomiques ne revèlent généralement que des fréquences appartenant aux oscillations symétriques <sup>58</sup>).

Dans le cas des molécules organiques plus compliquées, les transitions électroniques peuvent, en outre, s'effectuer dans un groupement dé-

<sup>&</sup>lt;sup>56</sup>) Terenin et Vartanian. Recherches pas encore publiées.

<sup>&</sup>lt;sup>57</sup>) Herzberg et Teller, ZS. phys. Chem. B. 21, 410, 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup>) Duncan, J. Chem. phys. 3, 384, 1935.

terminé ou une liaison particulière, sans produire de changement immédiat de l'énergie potentielle des autres liaisons. L'acte d'absorption n'excite pas dans ces conditions toutes les oscillations propres de la molécule, mais seulement celles d'un certain groupement d'atomes.

Les collisions intermoléculaires produisent non seulement une dissipation partielle de l'énergie vibratoire, mais causent aussi une répartition de l'énergie concentrée dans une oscillation déterminée parmi toutes les autres. Un nivellement analogue se produit également pour l'énergie rotationelle de la molécule. L'énergie électronique n'est pas dégradée, car on n'observe qu'une extinction peu marquée <sup>59</sup>).

Cela explique non seulement l'invariabilité du spectre émis, mais peut aussi rendre compte de son aspect plus compliqué, comparé à celui du spectre d'absorption.

L'efficacité des chocs, surtout quand il s'agit de molécules de la même espèce, semble être très grande dans le cas des molécules polyatomiques qui doivent posséder à l'état excité une section effective notable.

En effet, le spectre de fluorescence du benzène reprend son aspect habituel observé à haute pression à partir d'une pression de 0.2 mm, quand l'intervalle moyen entre les chocs est égal à  $10^{-7}$  secondes.

De même nous avons mentionné plus haut des faits qui montrent la forte action perturbatrice mutuelle de systèmes électroniques identiques <sup>60</sup>).

Les collisions intermoléculaires expliquent ainsi l'aspect invariable du spectre d'émission mais ils ne rendent compte du caractère presque continu de ce spectre, qui reste essentiellement diffus même à pression réduite.

En effet, le spectre continu du toluène, qui comprend seulement quelques bandes indistinctes, retient le même aspect à une pression de  $0,01 \text{ mm}^{33}$ ). D'autre part, le continu observé dans le spectre de fluorescence de l'aniline à pression et températures élevées (Fig. 4), se résout à son extrémité ultra-violette en bandes diffuses quand la pression de la vapeur est réduite jusqu'à 0,05 mm (température ordinaire). Mais ces bandes s'effacent graduellement vers les grandes longueurs d'ondes et se transforment en un continu<sup>56</sup>).

<sup>59</sup>) L'addition de gaz inertes ne produit qu'une faible extinction de la fluorescence du benzène et de ses dérivés. Les cas étudiés sont: Benzène + He,  $H_2$ ,  $N_2$ . CO,  $C_6H_{12}$ <sup>33</sup>); Benzène +  $NH_3$ <sup>56</sup>) Benzène et ses monodérivés +  $O_2$ .  $N_2$ ,  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ <sup>42</sup>). L'oxygène exerce l'action la plus notable.

<sup>60</sup>) On sait que l'efficacité des chocs produisant des transitions vibratoires pour une molécule donnée varie avec la nature du second participant. Si l'on emploie en qualité de diluant de la vapeur fluorescente un gaz sous ce rapport peu effectif, on peut s'attendre à une simplification de la structure vibratoire du spectre d'émission et à l'apparition de bandes distinctes. De même les bandes nettes du spectre d'émission du benzène deviennent de plus en plus floues à mesure qu'elles procèdent vers le rouge.

Cet effacement de la structure doit être évidemment attribué à l'augmentation de l'énergie de vibration de la molécule, produite par l'émission. En effet, la décalage du spectre émis vers le rouge par rapport au spectre



Fig. 4. Spectre de fluorescence de l'aniline.

d'absorption est expliqué ordinairement par le principe F r a n c k - C o nd o n: la molécule retourne à l'état électronique normal dans une configuration d'atomes différente de la position d'équilibre, et retient ainsi à son état électronique inférieur un excès d'énergie vibratoire. Si ce surplus d'énergie vibratoire est concentré dans une oscillation particulière d'un groupement d'atomes déterminé — le spectre d'émission possède une structure nette. D'autre part si l'acte d'émission excite tout l'ensemble des oscillations propres et des rotations de la molécule polyatomique, — un spectre très compliqué s'ensuit.

Il est à noter que les différentes oscillations d'une molécule polyatomique sont couplées l'une à l'autre et que leur interaction mutuelle doit augmenter avec l'accroissement de l'énergie vibratoire. Simultanément augmente la complexité de la structure rotationnelle. Le caractère diffus doit augmenter ainsi à mesure que l'énergie vibratoire s'accroît.

Les niveaux vibratoires des molécules polyatomiques sont très nombreux et peu séparés pour des larges valeurs de l'énergie vibratoire totale. Si l'on prend en considération la multitude des niveaux de rotation distribuées plus ou moins uniformément, on peut rendre compte de l'aspect continu du spectre émis <sup>61</sup>).

Dans les molécules à plusieurs groupements atomiques indépendants<sub>\*</sub> l'accroissement de l'amplitude des oscillations intensifie en outre les pertur ations mutuelles des systèmes électroniques appartenant à ces groupe ments ce qui doit naturellement conduire à un effacement complémentaire de la structure du spectre.

<sup>&</sup>lt;sup>01</sup>) Cette explication a été avancée par Kistiakowsky et Nelles Phys. Rev. 41, 604, 1932.

Les mêmes considérations sont applicables à l'état excité. L'excitation de l'ensemble de toutes les oscillations et rotations de la molécule polyatomique doit produire des bandes diffuses et même un quasi-continu en absorption.

Il s'ensuit que la diffusité des spectres d'absorption des molécules complexes n'est pas toujours produite par la prédissociation, mais peut être aussi due à une structure compliquée, non résolue, qui s'accroît à me sure qu'augmente l'énergie vibratoire, communiquée à la molécule par l'acte d'absorption.

On peut démontrer que le caractère diffus du spectre des molécules polyatomiques est intimément relié à un excès d'énergie de vibration et de rotation.

En effet, à basse température et à l'état condensé quand la molécule est rapidement dépourvue de tout surplus d'énergie de vibration et de rotation. les spectres d'émission quasi-continus observés à l'état gazeux se résolvent en bandes nettes à structure fine. Par exemple, les bandes d'absorption et d'émission de l'anthracène, très diffuses à l'état de vapeur, se transforment en bandes nettes <sup>62</sup>). Les bandes qui restent larges et diffuses à ces températures appartiennent évidemment à des transitions qui sont sujettes à une forte action perturbatrice de la part du milieu. C'est le cas des composés aliphatiques.

L'influence profonde exercée sur le spectre d'absorption des molécules polyatomiques par une excitation thermique a été découverte par V. H e n r i, qui a montré qu'une élévation de température jusqu'à 200— 300° (' change complètement l'aspect du spectre d'absorption: les bandes nettes deviennent floues et un continu apparaît, l'altération se propageant vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la température s'élève <sup>63</sup>). Dans les cas du benzène cette modification du spectre ne s'accompagne pas d'une décomposition et se produit d'une manière reversible pour la même quantité de vapeur.

Un phénomène analogue a été observé pour le spectre de fluorescence du benzène par nous <sup>56</sup>).

En élevant la température de la vapeur du benzène (sous pression constante égale à 10 mm), on observe dès 200° C un effacement graduel de la structure particulière au spectre de fluorescence, qui prend un aspect

<sup>&</sup>lt;sup>62</sup>) Obreimow et Prikhotjko, Phys. ZS. Sow. Un. 1, 203, 1932; 84, 1936.

 <sup>&</sup>lt;sup>03</sup>) Henri, Trans. Faraday Soc. 25, 765, 1929: Leipziger Vorträge, 131, 1931. Henri et Cartwright, C. R. 200, 1532, 1935.

continu à une température de  $350-400^{\circ}$  C (Fig. 5). Il se produit également une extinction de la fluorescence.

L'effet considérable produit sur le spectre par une élévation de tem pérature relativement faible s'explique par la grande chaleur spécifique des molécules organiques.



Fig. 5. Spectre de fluorescence du benzène à températures élevées. Durée d'exposition: 18 min. (18<sup>o</sup>), 50 min. (220<sup>o</sup>), 2 heures (380<sup>o</sup>).

Le mécanisme de concentration et de répartition d'énergie vibratoire dans les molécules polyatomiques est intimément relié au phénomène de la fluorescence anti-stokes.

Citons comme exemple le cas de l'aniline.

En excitant la vapeur de cette dernière dans le prolongement du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, on observe à une temperature de 200° C une faible émission, dont le spectre occupe une étendue et possède un aspect identiques à ceux observés dans le cas de l'excitation normale par des longueurs d'onde plus courtes. Cependant à l'extrémité ultra-violette de ce spectre le quantum émis surpasse d'un électron-volt le quantum absorbé <sup>55</sup>).

À  $200^{\circ}C$  la molécule d'aniline possède une énergie de vibration moyenne excédant en total un électron-volt (36 vibrations normales ou 72 termes quadratiques), ce qui expliquerait le phénomène observé.

Le spectre de fluorescence peut nous renseigner sur la répartition de l'énergie vibratoire dans les molécules polyatomiques et contribuer à la résolution de problèmes importants de la cinétique chimique.



F. Duschinsky (Leningrad).

## Über das Abklingen der Fluoreszenz von Farbstofflösungen.

(Eingegangen am 7. April 1936).

## 1. Einleitung.

Es soll im Folgenden eine Übersicht gegeben werden über die Methoden zur Messung der Abklingzeit der Fluoreszenz von Farbstofflösungen und über einige Resultate und deren Bedeutung im Zusammenhang mit allgemeineren Fragen. Wegen des beschränkten zur Verfügung stehenden Platzes soll das Hauptgewicht mehr auf die gegenwärtig interessierenden Probleme gelegt werden als auf Vollständigkeit und historisch lückenlose Darstellung.

In einigen Lehrbüchern der Physik findet man noch immer die phäno menologische Einteilung der Photolumineszenzvorgänge in solche, die nach Abbruch der Erregung nachleuchten und in solche, die nur wahrend der Erregung leuchten. Das erste Erscheinungsgebiet fasste man unter dem Namen Phosphoreszenz, das zweite unter dem Namen Fluoreszenz zusammen. Hiermit war so lange eine mögliche Einteilung erreicht bis E. Becquerel<sup>1</sup>) zeigte, dass es Substanzen gibt, die je nach der Leistungsfähigkeit der Beobachtungsmethode als fluoreszierend oder phosphoreszierend zu bezeichnen wären. Es gelang ihm mit dem von ihm konstruierten Phosphoroskop an einer ganzen Reihe fester Körper Nachleuchtdauern von der Grössenordnung  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  sec zu messen. Sein Apparat bestand im wesentlichen aus einer rotierenden Lochscheibe, die gleichzeitig intermittierende Beleuchtung und stroboskopische Beobachtung des ru-

henden Objektes gestattete. Es blieben aber andere feste Substanzen, z. B. Baryumplatincyanür sowie sämtliche daraufhin untersuchten Flüssigkeiten. die keine Spur eines Nachleuchtens erkennen liessen. Aber auch hier lag es wieder nur an dem begrenzten Auflösungsvermögen des Becquerelschen Apparates. R. W. Wood<sup>2</sup>) konstruierte ein Phosphoroskop, mit dem er eine Nachleuchtdauer der Lumineszenz des Baryumplatinzyanürs von ca. 2.10<sup>-6</sup> sec feststellte. Er benützte eine rotierende Scheibe, an der ein stäbchenförmiges Stück der zu untersuchenden Substanz radial befestigt war. Die Anregung geschah periodisch durch Funkenlicht immer genau bei der gleichen Stellung der Scheibe, sodass der zeitlich auseinandergezogene Nachleuchtvorgang in seinem ganzen Verlauf beobachtet werden konnte. Es blieben im wesentlichen nur noch die Flüssigkeiten, deren Nachleuchten mit diesem und einem auf dem gleichen Prinzip beruhenden von Wawilow und Lewschin<sup>3</sup>) angegebenen Phosphoroskop, das bei ruhender Substanz das Auseinanderziehen des Bildes durch einen rotierenden Spiegel erreicht und ein zeitliches Auflösungsvermögen von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-7</sup> sec ermöglicht, nicht feststellbar war. Erst mit Hilfe einer nichtmechanischen, dem Lochscheibenphosphoroskop analogen Anordnung, bei der die Beleuchtung der zu untersuchenden Substanz durch Funken und die stroboskopische Beobachtung durch einen synchron mit den Funken arbeitenden elektrooptischen Verschluss (Kerrzelle) erfolgt, gelang es Gottling<sup>4</sup>), und später mit einer ähnlichen sehr verbesserten Anordnung (Fluorometer) Gaviola<sup>5</sup>), Nachleuchtdauern von Flüssig keiten in der Grössenordnung von 10<sup>-4</sup> sec nachzuweisen.

Es gibt also stets ein nach Abbrechen der Erregung fortdauerndes, wenn auch noch so kurzes Nachleuchten, und die allfällige Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz muss sich auf andere Merkmale stützen. Es hat sich gezeigt, dass es wieder die Nachleuchtdauer ist, die als Kriterium dienen kann, aber nicht in ihrer Grössenordnung, sondern in ihrer Abhängigkeit von äusseren Einflüssen. Ohne hierauf näher einzugehen sei nur erwähnt, dass es nach F. Perrin<sup>6</sup>) nur einige wenige bis jetzt bekannte Fälle gibt, in denen Fluoreszenz bis 10<sup>-4</sup> sec nachleuchtet; im allgemeinen gehören Abklingzeiten von dieser Grössenordnung aufwärts dem Erscheinungsgebiet der Phosphoreszenz an, während sich die Fluoreszenz der (flüssigen und festen) Lösungen im Bereich von 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-10</sup> sec hült. Die einzige direkte, d. h. praktisch hypothesenfreie Methode zur Messung von Zeiten dieser Grössenordnung ist die mittels des oben erwähnten "Fluorometers" von Gaviola. Dies soll eine etwas eingehendere Beschreibung dieses Apparates rechtfertigen. (Die in der Wirkungsweise ähnlichen mechanischen Phosphoroskope werden in einem anderen Referat behandelt).

#### 2. Fluorometer.

Fig. 1 gibt stark schematisiert die wesentlichen Teile des Fluorometers wieder. L sei eine konstante Lichtquelle, die ein paralleles Lichtbündel durch den sich periodisch schliessenden und öffnenden Verschluss  $K_1$  hindurch auf den Spiegel S schickt. Nach nochmaliger Reflexion an einem dicht daneben angebrachten zweiten Spiegel F läuft der Lichtstrahl zurück und gelangt durch einen mit dem ersten genau synchron arbeitenden zweiten Verschluss  $K_2$  in ein Photometer P. Nehmen wir nun an, dass die Verschlüsse immer nur eine im Vergleich zur Zeit zwischen zwei Öffnungen



sehr kurze Zeit geöffnet bleiben, dass also  $K_1$  "Lichtblitze" aussendet; dann wird es möglich sein, dass bei hinreichender Entfernung der Spiegel S und F von den beiden Verschlüssen ein von  $K_1$  abgegebener Lichtblitz nach Zurücklegung seines Weges den Verschluss  $K_2$  schon geschlossen findet. Es wird im wesentlichen nur Licht bei P eintreffen, wenn die Zeit z, die der Lichtblitz braucht, um den ihm vorgeschriebenen Weg vom ersten Verschluss über die Spiegel zum zweiten zurückzulegen, null oder ein ganzes Vielfaches der Zeit T zwischen zwei Öffnungen beträgt. Legt man - wie es in Wirklichkeit geschieht — an die Kerrzellen  $K_1$  und  $K_2$  die einer Gleichspannung überlagerte hochfrequente Wechselspannung eines Röhrensenders, so werden die Verschlüsse zwar nicht mehr "Lichtblitze", aber doch "Lichtberge" und "-täler' durchlassen und bei P wird nun zwar stets Licht ankommen, aber dessen Intensität wird ein Minimum haben, wenn die Entfernung der Spiegel so gewählt wird, dass z = T/2 oder ein ganzzahliges Vielfaches davon. Man überlegt sich leicht, dass diese Entfernung für das erste Minimum genau  $\frac{\lambda}{4}$  sein muss, wenn  $\lambda$  die Wellenlänge des Röhrensenders ist und man sieht, dass man diese leicht so wählen kann. dass die Abmessungen der Apparatur innerhalb bequemer Laboratoriumsdimensionen bleiben. Eine Apparatur dieser Art wurde von Mittelstaedt<sup>7</sup>) zu einer Präzisionsmessung der Lichtgeschwindigkeit inner-

halb der Räume des Leipziger physikalischen Institutes verwendet. Um die Anwendung des Fluorometers zur Messung von Abklingzeiten klar zu machen, ist es vorteilhaft, einige einfache, aber für das Verständnis seiner Wirkungsweise grundlegende Formeln abzuleiten.

Die Lichtquelle L habe die Intensität 1. Die zeitabhängige, durch den ersten Verschluss hindurchgelassene Intensität sei S(t) ("Sendefunktion"), die vom zweiten Verschluss bei Einfall der Intensität 1 hindurchgelassene Intensität E(t) ("Empfangsfunktion"). Bei genau gleicher Schaltung und Einstellung der beiden Kerrzellen wird natürlich S(t) = E(t), aber es ist nicht notwendig, dies hier vorauszusetzen. Wenn man von Verlusten absieht, wird der zur Zeit t beim zweiten Verschluss  $K_2$  ankommende Lichtstrahl die Intensität S(t-z) haben, denn z ist ja die Zeit, die das Licht zum Zurücklegen des Weges  $K_1SFK_2$  braucht. Beim Photometer Pkommt daher Licht von der Intensität S(t-z).E(t) an, und der zeitliche Mittelwert

$$f(z) = \overline{S(t-z) \cdot E(t)} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} S(t-z) \cdot E(t) \cdot dt$$

kann dort gemessen werden. Er ist bei einmal gewählter Wellenlänge  $\lambda$  eine Funktion der Laufzeit z, bezw. der Spiegelentfernung. Die "Spiegelkurve" f(z) hat — wie aus dem obigen hervorgeht — ein erstes Minimum für z = T/2 (T ist die Periode des Röhrensenders) und ein erstes Maximum für z = T.

Wir setzen nun an die Stelle des Spiegels F die zu untersuchende fluoreszierende Substanz und machen die Entfernung zwischen dem ersten Verschluss und dem Spiegel S praktisch gleich null. Der zeitliche Verlauf des Abklingens der Fluoreszenz sei durch die Funktion P(t) gegeben. (In den meisten Fällen wird diese — zumindest näherungsweise — eine Exponentialfunktion sein). Quantentheoretisch interpretiert bedeutet die Funktion P(t) (entsprechend normiert) die Wahrscheinlichkeit, dass ein zur Zeit null angeregtes Molekül im Zeitintervall zwischen t und t + dt sein Lichtquant emittiere. Da die Absorptionswahrscheinlichkeit proportional S(t) ist, ist  $S(t-x) \cdot P(x)$  bis auf einen konstanten Faktor gleich der Wahrscheinlichkeit, dass ein zur Zeit t-x angeregtes Molekül zu Zeit t strahle. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein zu irgendeiner früheren Zeit einmal angeregtes Molekül zur Zeit t strahle, ist dann

$$A(t) dt \equiv dt \int_{0}^{\infty} P(x) \cdot S(t-x) \cdot dx$$

A(t) ("Ausstrahlungsfunktion") gibt bis auf einen konstanten Faktor den Intensitätsverlauf der mit der Intensität S(t) angeregten Fluoreszenz wieder. A(t) hat, wenn die mittlere Verweilzeit  $\tau \ll T$ , annähernd einen Verlauf wie  $S(t-\tau)$ . Bis auf den stets gleichen konstanten Faktor wird das Photometer P daher die gleiche Intensität messen, wie wenn an Stelle der fluoreszierenden Substanz wieder der Spiegel F stände, aber in einer solchen Entfernung von den Verschlüssen, dass der Lichtumweg gerade die Zeit  $\tau$  beansprucht. Durch Vergleich der mit der zu untersuchenden Substanz gemessenen Intensität

$$g(\tau) \equiv A(\iota) \cdot E(t)$$

mit der vorher experimentell aufgenommenen "Spiegelkurve" ergibt sich die mittlere Lebensdauer  $\tau$ . In Wirklichkeit ist die Auswertung etwas komplizierter, denn die Funktion A(t) ist nicht einfach gleich der um  $\tau$ verschobenen Funktion S(t); dies ist nur eine erste Näherung. Es lässt sich jedoch zeigen, dass mit der Kenntnis der Spiegelkurve und zunächst noch einer Annahme über den Verlauf des Abklingens die exakte Bestimmung von  $\tau$  möglich ist<sup>8</sup>). Die Kenntnis der Funktionen S(t) und E(t) selbst ist nicht erforderlich. Die Fluorometermethode ist auch zur Untersuchung der Resonanzstrahlung von Gasen und Dämpfen geeignet, doch ist wegen der Monochromasie der Strahlung die angeführte einfache Definitionsgleichung für A(t) nicht mehr anwendbar; die Intensitäten addieren sich nicht mehr einfach wegen der Interferenz von unmittelbar (d. h. im zeitlichen Abstand  $< \tau$ ) aufeinanderfolgend ausgestrahlten Quanten<sup>9</sup>).

Eine bedeutende technische und methodische Verbesserung des Fluorometers erfolgte in der letzten Zeit durch die Arbeit von Szymanowski<sup>10</sup>). Er verfährt bei einer Messung so, dass er neben der oben erwähnten "Spiegelkurve" eine weitere analogie Kurve, die "Fluoreszenzkurve" auf nimmt, indem er nun an Stelle dess Spiegels die fluoreszierende Substanz allmählich von den Verschlüssen weg verschiebt und die im Photometer eintreffende Intensität als Funktion der zusätzlichen Laufzeit des Lichtes registriert. Seine "Fluoreszenzkurve" hat also die Form

$$g(\tau, z) \equiv \overline{A(t-z) \cdot E(t)}$$

mit dem Parameter  $\tau$  und der Veränderlichen z. Da A(t) gegenüber S(t)im Ganzen ungefähr um  $\tau$  verschoben ist, sonst aber annähernd denselben Verlauf hat, ist auch  $g(\tau, z)$  gegenüber f(z) im Wesentlichen nur um  $\tau$  verschoben. Fig. 2 zeigt je eine von S z y m a n o w s k i aufgenommene Spiegel- und Fluoreszenzkurve; (aus formalen Gründen nennt er erstere "Hauptkurve"). Die Ordinate stellt eine in unserer Darstellung der Intensität entsprechende Grösse dar, die Abszisse die Entfernung Kerrzelle --- Spiegel. Szymanowski setzt den zeitlichen Abstand der Minima der beiden Kurven der mittleren Verweilzeit gleich. Dies ist nähe rungsweise zulässig. Der kleine, aber unter Umständen seine Messgenauigkeit doch schon übersteigende Fehler liesse sich durch eine etwas andere Auswertungsart vermeiden<sup>11</sup>). Der grosse Vorteil des Szymanow-



s k i schen Verfahrens besteht darin, dass von der zu untersuchenden Substanz eine ganze Schar, voneinander unabhängiger, sich zu einer Kurve zusammenfügender Messwerte gewonnen werden. Dies steigert vor allem die Sicherheit und Übersichtlichkeit der Resultate gegenüber der früheren Messweise, bei der nur ein Punkt (nämlich der für z = 0) der Fluoreszenzkurve aufgenommen wurde und schliesst gewisse, früher mögliche Irrtümer vollständig aus.

Ein besonders interessantes Anwendungsgebiet dürfte sich dem Fluorometer in seiner neuen Gestalt eröffnen durch die Möglichkeit, die Form P(t) der Abklingkurve experimentell zu bestimmen. In einer oben zitierten Arbeit<sup>11</sup>) ist näheres hierüber dargelegt. Inzwischen hat sich aber auf Grund einer von A. Jabłoński stammenden Formel<sup>12</sup>) eine einfachere und elegantere Methode zur Analyse der Abklingkurve ergeben, die hier kurz angedeutet werden soll.

Wie oben abgeleitet worden ist, war

$$g(z) = \overline{A(t-z) \cdot E(t)} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} A(t-z) \cdot E(t) dt$$

und

$$A(t) = \int_{0}^{\infty} P(\mathbf{x}) \cdot S(t-\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}.$$

Daher

$$g(z) = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} dt \cdot E(t) \int_{0}^{\infty} P(x) \cdot S(t - x - z) dx =$$
  
=  $\frac{1}{T} \int_{0}^{T} \int_{0}^{\infty} P(x) \cdot S(t - x - z) \cdot E(t) \cdot dx dt$   
$$g(z) = \int_{0}^{\infty} P(x) \cdot f(x + z) dx.$$

Kennt man also die Spiegelkurve f(z) und die Fluoreszenzkurve g(z), so läuft die Bestimmung von P(x) einfach auf die Lösung einer linearen Integralgleichung hinaus, bezw. auf die numerische oder graphische Lösung eines Systems von sovielen linearen Gleichungen, wieviel Punkte der Spiegelkurve man kennt. Über die praktische Anwendbarkeit dieser Methode wird erst eine eingehendere theoretische und experimentelle Untersuchung entscheiden. Fälle, in denen die Analyse der Abklingkurve von Interesse wäre, sollen später besprochen werden.

## 3. Depolarisation durch Brownsche Bewegung.

Eine indirekte Methode zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer der Fluoreszenz, die zu guten Resultaten führt, ergibt sich aus Messungen der Depolarisation. Bei (atomaren) Gasen und Dämpfen bewirkt die durch ein äusseres Magnetfeld hervogerufene Larmorpräzession eine Herausdrehung des Oszillators aus seiner Anfangslage, in der er angeregt wurde. Je grösser die Leuchtdauer des Oszillators gegen die Periode der Larmorpräzession, umso grösser wird auch die durch das Magnetfeld bewirkte Depolarisation sein. In Flüssigkeiten übernimmt die Brownsche Molekularbewegung die Rolle des Magnetfeldes. Eine Theorie wurde zuerst von Lewschin<sup>13</sup>) und etwas später von F. Perrin<sup>14</sup>) durchgeführt. Da Perrin ein eigenes Referat hierüber geben wird, sei nur kurz das Ergebnis seiner Theorie genannt, die etwas weiter reicht als die Lew-

261

schinsche. Es ist

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \cdot \tau \cdot \frac{RT}{V\eta} ,$$

p ist der bei der Viskosität  $\eta$  beobachtete Polarisationsgrad,  $p_0$  der Grenzwert, dem der Polarisationsgrad mit wachsender Viskosität zustrebt, V das Volumen des Farbstoffmoleküls, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Der reziproke Polarisationsgrad ist also eine lineare Funktion der Temperatur, oder bei konstanter Temperatur, der reziproken Viskosität. Variiert man z. B. letztere stetig, was sich durch Mischung zweier Lösungsmittel verschiedener Viskosität leicht erreichen lässt, so kann man bei einer Annahme über das Volumen des leuchtenden Moleküls aus der Neigung der erhaltenen Geraden auf die mittlere Verweilzeit zschliessen oder kann man umgekehrt bei bekannter Verweilzeit das Volumen des (als kugelförmig vorausgesetzten) Moleküls ermitteln.

## 4. Lebensdauer und Ausbeute.

In sehr engem Zusammenhang steht die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle mit der Ausbeute der Fluoreszenz. Im allgemeinen gehen beide parallel, und zwar unabhängig davon, ob der gelöste Farbstoff an sich in der optimalen Konzentration von vornherein geringe Ausbeute ergibt oder ob diese durch hohe Konzentration oder durch Zusatz gewisser "auslöschender" Substanzen künstlich herabgesetzt worden ist. So hat z. B. Fluoreszein in wässeriger Lösung bei optimaler Konzentration eine Lebensdauer von ca.  $5.10^{-9}$  sec, während Erythrosin bei einer etwa 50 mal kleineren Ausbeute nur eine Lebensdauer von ca.  $8.10^{-11}$  sec hat.

Eine gewisse Vorsicht in der Anwendung des Begriffes der Ausbeute ist insofern nötig als das Lösungsmittel selbst absorbieren kann; es gibt daneben aber auch fluoreszierende Substanzen mit "inaktiven" Absorptionsbanden, die wie Filter wirken, und also die Ausbeute, nicht aber die Lebensdauer herabsetzen<sup>29</sup>).

## 5. Auslöschung durch Fremdstoffe.

In der künstlichen Herabsetzung der Ausbeute durch Zufügen auslöschender Substanze ergibt sich nun in ähnlicher Weise wie bei Gasen und Dämpfen eine Methode zur Ermittlung der natürlichen Lebensdauer. Mit der Annahme, dass jedes Molekül dieser Fremdsubstanz, das in eine das angeregte Molekül umgebende "Wirkungssphäre" eindringt oder sich schon innerhalb dieser befindet, mit Sicherheit die Anregung zerstört, finden Frank und Wawilow<sup>15</sup>) den folgenden Zusammenhand zwischen der Ausbeute L und der "natürlichen" Lebensdauer  $\tau_0$ :

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega Nc} \left( 1 + \frac{\tau_0 Nc k T z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3 \eta \sigma_1 \sigma_2} \right)$$

oder für kleine Konzentrationen der Fremdsubstanz

$$\frac{L_{\oplus}}{L} \approx 1 + \frac{\tau_0 N c k T z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3 \gamma_1 \sigma_1 \sigma_2} + \omega N c$$

 $L_0$  ist hierbei die maximale Ausbeute,  $\omega$  das Volumen der Wirkungssphäre, r deren Radius,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  resp. die Radien des Farbstoffmoleküls und des Moleküls der Fremdsubstanz, c die Konzentration der letzteren in g/cm<sup>3</sup>. N deren Anzahl in 1 g der Lösung, k die Boltzmann konstante, T die absolute Temperatur,  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels und z die Grösse  $(r + \sigma_1)/(\sigma_1 + \sigma_2)$ .

Für nicht zu grosse Konzentrationen hängt also die natürliche Lebensdauer  $\tau_0$  linear mit der reziproken Ausbeute zusammen. Messpunkte für verschiedene Konzentrationen c der auslöschenden Substanz liegen daher auf einer Geraden, aus deren Neigung man bei einer Annahme über den Wirkungsradius und die Molekülgrössen  $\tau_0$  bestimmen kann. Schon für  $\omega = 0, z = 0$  ergeben sich Werte, die innerhalb 30 bis 40% mit den auf andere Weise unabhängig gemessenen übereinstimmen. Die Theorie bietet in dem Verhalten der wirklichen Lebensdauer  $\tau$  eine Prüfungsmöglichkeit. Es soll nämlich die Beziehung

$$\frac{L_{\phi}}{L} = \frac{\tau_0}{\tau} \cdot e^{\omega N c}$$

bestehen. Da die Exponentialfunktion für die betrachteten Anwendungen bei Auslöschung durch Fremdsubstanzen sehr nahe 1 ist, ist die wirkliche Lebensdauer proportional der Ausbeute. Mit abnehmender Ausbeute wächst daher auch der Polarisationsgrad, und zwar muss nach der oben besprochenen Perrinschen Formel eine lineare Beziehung zwischen dem reziproken Polarisationsgrad und der Ausbeute bestehen. Frank und Wawilow konnten dies experimentell sehr gut bestätigen. Durch Vergleich der durch die Depolarisationsmethode gemessenen natürlichen Lebensdauern mit den aus der obigen Theorie folgenden konnten sie weiter interessante Beziehungen finden zwischen der Viskosität des Lösungs-

mittels und der Grösse der Wirkungssphäre. Eine Erweiterung und Verfeinerung der dargestellten Theorie wurde kürzlich von Sveshnikoff<sup>27</sup>) gegeben. Neuerdings wurde die Gültigkeit der obigen Beziehung zwischen Ausbeute und Lebensdauer bei Auslöschung durch Fremdstoffe von Szymanowski<sup>16</sup>) durch Lebensdauermessungen mittels des Fluorometers bestätigt. Die erwähnte Beziehung gilt auch für Gase. Der Verfasser fand 17) durch Messungen mit dem Fluorometer, dass die Lebensdauer von Natriumresonanzstrahlung bei Zusatz des auslöschenden Stickstoffes sich verringert, während sie bei Zusatz des nicht auslöschenden Heliums unverändert bleibt. Ich möchte dieses Resultat. trotzdem es nicht hierher gehört, in diesem Zusammenhang ausdrücklich erwähnen, weil es Autoren wie Mitchell und Zemansky für unverständlich erklären. Es ist ihnen offenbar nicht bekannt, dass Stösse 2. Art die Lebensdauer herabsetzen, denn sie schreiben in ihrem sonst ausgezeichneten und gründlichen Buch 16): "The dependence of the lifetime on the foreign gas pressure brings up the possibility of a new kind of collision process, namely, one in which an excited atom is stimulated by an impact with a foreign gas molecule to radiate sooner than it ordinarily would. If such a collision process takes place, it is hard to understand why a nitrogen molecule should be effective and a helium atom should not. In fact, one would expect the opposite to be the case, inasmuch as nitrogen is known to quench sodium resonance radiation, thereby taking the excitation energy of the excited sodium atom away and not allowing it to radiate, whereas helium does not quench sodium resonance radiation".

## 6. Konzentrationsauslöschung.

Ein interessantes, aber noch wenig geklärtes Gebiet bilden die Fragen, die mit der Verringerung der Fluoreszenzausbeute bei Erhöhung der Konzentration der Farbstoffmoleküle selbst zusammenhängen. Sie können des beschränkten Platzes wegen hier nur eben gestreift werden und auch nur soweit sie die Abklingzeit betreffen.

Wass vor allem auffällt, ist die gänzlich andere Abhängigkeit der reziproken Ausbeute von der Eigenkonzentration. Sie fällt nicht mehr wie bei Auslöschung durch Fremdmoleküle linear mit der Konzentration ab. sondern exponentiell. Nach Wawilow<sup>19</sup>) gilt:

$$\frac{L_0}{L} = e^{\alpha (c - c_0)}$$

mit a und  $c_0$  als Konstanten. Für  $c_0 = 0$  stimmt diese Formel mit einer schon früher von F. Perrin<sup>20</sup>) angegebenen überein. Der Grundgedanke

der Begründung, die Perrin gibt, liegt darin, dass die Auslöschung nicht durch Stösse der von dem angeregten Molekül mehr oder weniger entfernten gleichartigen, nicht angeregten Farbstoffmoleküle verursacht wird, sondern schon durch deren Anwesenheit allein. Eine Stütze für diese Auffassung sind die Versuche von Lewschin<sup>21</sup>), der fand, dass auch in festen Lösungen die obige Abhängigkeit gilt. Allerdings ist --- worauf ich am Schluss noch zurückkommen will — in der Beurteilung der Ergebnisse an kolloidalen Lösungen grosse Vorsicht nötig. (Lewschin zieht aus anderen Gründen auch Polymerisation zur Erklärung herbei). Wenn der Grundgedanke der Perrinschen Theorie gut begründet ist, dürften leider die Ansätze der Rechnung kaum aufrechtzuerhalten sein. Auch die Stosstheorie, die Wawilow zu der obigen Exponentialformel führt, dürfte durch die zitierte Arbeit von Frank und Wawilow überholt sein, und in dieser überwiegt das lineare Glied über das exponentielle. Vor allem aber gibt diese Theorie die neuen Ergebnisse von Szymanowski nicht wieder. Nach ihr soll die Fluoreszenzstrahlung nach dem Gesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\omega_{Nc}} \cdot e^{-\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T}\right)t}$$

abklingen. Wie man sieht beeinflusst die Exponentialfunktion, die den Konfigurationsanteil darstellt, zwar die Ausbeute, aber nicht die Lebensdauer. Das hat zur Folge, dass  $\tau_0/\tau$  streng linear mit der Konzentration wachsen und für eine feste Lösung (bei der wegen des Konfigurationsanteils die Ausbeute konzentrationsabhängig bliebt) stets den Wert 1 haben soll. Szymanowski<sup>22</sup>) hat nun mit dem Fluorometer Lebensdauermessungen bei verschiedenen Konzentrationen angestellt und gefunden, dass sich  $\tau_0/\tau$  ebenso wie  $L_0/L$  auch nicht annähernd durch eine Gerade darstellen lässt. Hingegen liegen sowohl die Messpunkte von  $L_0/L$  als auch die von  $\tau_0/\tau$  dann auf Geraden, wenn man die Kurven auf halblogarithmisches Papier umzeichnet. (Fig. 3). Beide Grössen hängen danach in folgender Weise von c ab:

$$\left\{\frac{L_0}{L}, \frac{\tau_0}{\tau}\right\} = e^{\alpha (c-c_0)}.$$

Für  $\tau_0/\tau$  ist für Fluoreszein in Wasser  $c_0 = 1,3.10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>, für  $L_0/L$ : 0.6.10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup>  $\alpha$  ist für  $\tau_0/\tau$  um ein geringes kleiner als für  $L_0/L$ . Es gilt also auch hier wieder angenähert die Beziehung  $\frac{L_0}{L} = \frac{\tau_0}{\tau}$  und es scheint überhaupt fraglich, ob man dem verschiedenen Verlauf der beiden Geraden reelle Bedeutung beimessen soll, denn die Ausbeutekurve hat Szymanowski nicht an den von ihm verwendeten Farbstoffen selbst gemessen, sondern einer Arbeit von Wawilow entnommen. Wäre sein Farbstoff



etwas weniger rein als der von Wawilow, so müsste in der Tat die  $L_{c}$ -Gerade tiefer liegen. Genau das Gegenteil der hier erwähnten Ergebnisse, nämlich Wachsen von  $\tau$  bei wachsender Konzentration erhält Mitra<sup>28</sup>), doch dürfte dieses Resultat höchstens die Unanwendbarkeit der Depolarisationsmethode bei hohen Farbstoffkonzentrationen beweisen.

Es scheint, dass nur eine Konfigurationstheorie die exponentielle Konzentrationsabhängigkeit geben kann. P. Pringsheim<sup>23</sup>) hat darauf hingewiesen, dass eine solche vollkommen zwanglos auch die Abnahme der Lebensdauer beschreiben kann. Fügt man nämlich zur Wahrscheinlichkeit der spontanen Desaktivation des angeregten Moleküls durch Strahlung,  $\frac{1}{\tau_0}$ . dt, die Wahrscheinlichkeit einer Desaktivation durch strahlungslosen Energieverlust infolge Anwesenheit eines in der Entfernung r befindlichen störenden Moleküls, f(r)dt, hinzu, so ergibt sich für die Gesamtwahrscheinlichkeit der Desaktivation nach der Zeit t:

 $e^{-\left(\frac{1}{2\pi}+f(r)\right)t}$ 

Die reziproke mittlere Lebensdauer aller Moleküle, die in der Entfernung r einen Störer haben, wird daher  $\frac{1}{\tau_0} + f(r)$ , also grösser als die der ungestörten Moleküle. Die wirkliche mittlere Lebensdauer ergibt sich durch Summation über alle möglichen Konfigurationen unter Berücksichtigung ihrer thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten. Die Theorie ist zur Zeit noch nicht vollkommen durchgeführt. Eine experimentelle Prüfung wäre indessen schon jetzt möglich. Im Gegensatz zu der oben besprochenen Theorie müsste nämlich auch in einer festen Lösung die Lebensdauer mit der Konzentration abnehmen. Dies müsste mit dem Fluorometer nachweisbar sein. (Die Depolarisationsmethode ist für diesen Zweck unbrauch bar, denn die Eigenkonzentration zerstört in noch völlig ungeklärter Weise die Polarisation der Fluoreszenz). Der Grund, warum der Konfigurationsfaktor in Frank-Wawilowschen Theorie keinen Einfluss auf die Lebensdauer hat, liegt darin, dass die Verfasser annehmen, jedes innerhalb der "Wirkungssphäre" befindliche Molekül lösche mit Sicherheit aus, während P. Pringsheim keine scharfe Sphäre abgrenzt, sondern in jeder Entfernung Auslöschung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zulässt.

## 7. Abklingen der Komponenten polarisierter Fluoreszenz.

Zum Schluss sei noch ganz kurz auf eine Arbeit von J a b ł o ń s k i 24% hingewiesen, die für die Methodik der Messung von Lebensdauern wichtig ist, daneben aber auch von allgemeinerem Interesse sein dürfte. Jabłoński zeigt, dass Abklingform und Abklingzeit vom Polarisationszustand der Fluoreszenz abhängt. Der Effekt ist eine Folge der Drehung der angeregten Moleküle durch Brownsche Bewegung. Am einfachsten übersieht man die Verhältnisse, wenn man einen einzigen angeregten und nun exponentiell ausklingenden klassischen Resonator betrachtet. Im Augenblick der Anregung stehe sein Dipolmoment senkrecht zur Beobachtungsrichtung; während der Ausstrahlung dreht sich nun aber infolge der Brownschen Bewegung der Dipol und es kommt dann in der Beobachtungsrichtung nur die jeweilige zu dieser senkrechte Komponente des elektrischen Vektors zur Wirkung. Die Strahlung klingt also scheinbar schneller ab. Liegt dagegen im Zeitpunkt der Anregung das Dipolmoment in der Beobachtungsrichtung, so ist zu Beginn der Ausstrahlung die Intensität in dieser gleich null, steigt im Laufe der Drehung des Dipols an und klingt erst dann wieder ab. Hat man eine Gesamtheit stark anisotroper Moleküle, die man mit polarisiertem Licht anregt, so werden im wesentlichen nur die angeregt, deren Moment parallel zum elektrischen Vektor steht und

man hat dann je nach der Polarisationsrichtung des Primärlichtes den einem oder den anderen der beiden Fälle realisiert. Jabłoński findet. dass sich in beiden Fällen die zeitliche Abklingform als Summe zweier Exponentialfunktionen darstellen lässt, deren eine als Konstante die mittlere Lebensdauer, deren andere die die Brownsche Bewegung bestimmenden Grössen enthält. Bei Beobachtung senkrecht zum elektrischen Vektor erhält man das von der mittleren Lebensdauer stärker abweichende Resultat. Die wirkliche Lebensdauer findet man hingegen bei Beobachtung unter einem Winkel von 35,3° zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes. Szymanowski<sup>25</sup>) hat durch Messungen mit dem Fluorometer diese Überlegungen vollauf bestätigt. Er findet z. B. für "Rhodamin B extra" in Glycerin für Anregung mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Beobachtungsrichtung  $\tau = (3.87 \pm 0.3) \cdot 10^{-9}$  sec, parallel zur Beobachtungsrichtung  $(4.73 \pm 0.3)$ . 10<sup>-9</sup> sec. Interessant ist, dass sich auch für feste Lösun gen analoge Resultate ergeben. Für "Rhodamin B extra" in fester Zuckerlösung z. B. ergibt sich 3,9 bezw. 4,7.10<sup>-9</sup> sec, für Fluoreszein, gleichfalls in fester Zuckerlösung 4,1 bezw. 5,0.10<sup>-9</sup> sec. Da man kaum annehmen kann, dass die Farbstoffmoleküle in wirklicher fester Lösung die für die Grösse dieses Effektes notwendige freie Drehbarkeit aufweisen, muss man wohl annehmen, dass es sich tatsächlich um Lösung innerhalb flüssiger Zentren handelt. Übrigens ist dieses Verhalten kolloidaler Lösungen von Polarisationsuntersuchungen her schon lange bekannt<sup>26</sup>). Die Polarisation der Fluoreszenz ist in diesen stets kleiner als man sie der Viskosität nach erwarten sollte.

Der besprochene Effekt geht in seinen Anwendungsmöglichkeiten weiter als Polarisationsuntersuchungen. Er kann sicher nur als Folge einer Drehung des Moleküls *während der Dauer der Anregung* auftreten, während Depolarisation auch andere, statische Ursachen haben kann (Deformation, Assoziation etc.). Es wäre interessant, diesen Effekt zur Untersuchung der Natur der Depolarisation bei Erhöhung der Eigenkonzentration heranzuziehen. Es liesse sich auf diese Weise entscheiden (ohne dass man wie bei Anwendung der Perrin schen Methode die Lösung selbst verändern müsste), ob es sich hier um einen statischen oder dynamischen Effekt handelt. Die Messungen von Szymanowski (die leider nicht von parallelgehenden Polarisationsmessungen begleitet sind) reichen zu einer Klärung dieser Frage nicht aus.

#### LITERATURVERZEICHNIS.

- 1) E. Becquerel, La lumière, 1, 275, 1867.
- 2) R. W. Wood, Proc. Roy, Soc. (A) 99, 362, 1921.
- 3) S. J. Wawilow u. W. L. Lewschin, Zs. f. Phys. 35, 920, 1926.

- 4) P. F. Gottling, Phys. Rev. 22, 566, 1923.
- 5) E. Gaviola, Ann. d. Phys. 81, 681, 1926; Zs. f. Phys. 42, 853, 1927.
- 6) F. Perrin et R. Delorme, J. de Phys. 10, 1929; F. Perrin, Fluorescence. Hermann et Cie., Paris 1931. (Conf. d actualités etc. XXII).
- 7) O. E. Mittelstaedt, Diss. Leipzig 1928.
- 8) F. Duschinsky, Zs. f. Phys. 81, 23, 1933.
- 9) F. Duschinsky, Zs. f. Phys. 81, 7, 1933.
- 10) W. Szymanowski, Zs. f. Phys. 95, 440-473, 1935.
- 11) F. Duschinsky, Acta Phys. Pol. 4, 435, 1935.
- 12) A. Jabłoński, Zs. f. Phys. 95, 53, 1935, Formel 28. Das Minuszeichen steht hier offenbar irrümlich; es muss schon in Formel 26 durch ein + ersetzt werden.
- 13) W. L. Lewschin, Zs. f. Phys. 32, 307, 1925.
- 14) F. Perrin, J. de Phys. et le Radium, 7, 390, 1926.
- 15) J. M. Frank u. S. J. Wawilow, Zs. f. Phys. 69, 100, 1931.
- 16) W. Szymanowski, Bull. de l Acad. Pol. (A) 34, 1935.
- 17) F. Duschinsky, Zs. f. Phys. 78, 594, 1932.
- A. C. G. Mitschell and M. W. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, 1934.
- 19) S. J. Wawilow, Zs. f. Phys. 31, 750, 1925.
- 20) F. Perrin, C. R. 178, 1978, 1924.
- 21) W. L. Lewschin, Zs. f. Phys. 43, 230, 1927.
- 22) W. Szymanowski, Zs. f. Phys. 95, 460, 1935.
- 23) P. Pringsheim, Briefliche Mitteilung (unveröffentlicht).
- 24) A. Jabłoński, I. c.
- 25) W. Szymanowski, Zs. f. Phys. 95, 466, 1935.
- 26) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Zs. f. Phys. 16, 135, 1923.
- 27) B. Sveshnikoff, Acta Physicochimica URSS, 3, 257, 1935 und 4, 453, 1956.
- 28) S. M. Mitra, Zs. f. Phys., 97, 138, 1935.
- 29) J. A. Khvostikov, Sow. Phys. 9, 210, 1936; § 12.

A. Jabloński (Warszawa).

# Über einige optische Eigenschaften der in festen und flüssigen Medien eingebetteten Moleküle.

Institut für Experimental physik der Josef Piłsudski Universität in Warschau.

(Eingegangen am 15. März 1936).

Ein absorbierendes und ev. photolumineszenzfähiges Molekül (Farbstoffmolekül), das sich in einem durchsichtigen Einbettungsmedium (feste bzw. flüssige Lösung) befindet, bildet mit den umgebenden Einbettungsmediummolekülen zusammen ein "*Farbstoffzentrum*".

Zwischen den Bedingungen, in denen sich das Farbstoffmolekül im Farbstoffzentrum befindet und denjenigen der Dampfmoleküle und Atome bei niedrigen Dampf- bzw. Fremdgasdrucken, bestehen wesentliche Unterschiede. Während z. B. bei der Erregung der Resonanzstrahlung der einatomigen Moleküle feste Phasenbeziehungen zwischen erregender und emittierter Strahlung bestehen, werden die Phasenbeziehungen im Fall der Farbstofflösungen ständig durch die Nachbarmoleküle des Einbettungsmediums gestört. Das bewirkt, dass ausser der kohärenten sekundären Wellen, deren Existenz zur Erklärung der Dispersionserscheinugen angenommen werden muss, auch inkohärente Wellen, deren Frequenzgebiet dem Eigenfrequenzgebiet des Farbstoffzentrums entspricht, emittiert werden. Diese inkohärente Strahlung ist die Photolumineszenzstrahlung des Farbstoffzentrums. Übrigens ist die Kohärenz auch wegen der spektralen Verschiebung der emittierten Strahlung gegen die erregende unmöglich <sup>1</sup>).

Diese Situation erlaubt es, anzunehmen, dass sich auch während der Wirkung der erregenden Strahlung ein Bruchteil der Farbstoffmoleküle im erregten Zustand, der andere im Grundzustand befindet (eine Annahme.

<sup>1)</sup> A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 95, 53, 1935: ZS. f. Phys. 96, 236, 1935.

die nach Weisskopf<sup>1</sup>) für den Fall der Resonanzstrahlung nicht aufrecht zu erhalten ist) und dass der Absorptionsakt ein zeitlich von dem Emissionsakt getrennter Vorgang ist, wie es in der älteren Quantentheorie angenommen wurde. Es darf also der Begriff der Verweilzeit des Farbstoffmoleküls im erregten Zustand ohne Bedenken benutzt werden.

Es seien jetzt die daraus folgenden Konsequenzen für die Intensitätsverteilung in Spektren der Farbstofflösungen besprochen. Die Energie der Rotationsbewegung der Farbstoffmoleküle ist wohl für die spektrale Intensitätsverteilung belanglos<sup>2</sup>). Für die Deutung der hier zunächst zu bespre chenden Eigenschaften der Spektren genügt die Anwendung des klassischen Franck-Condon Prinzips. Danach ändert sich die kinetische Energie der Kernbewegung im Augenblick des Elektronensprunges nicht merklich. Es gilt also:

$$hv = E' - E = E'_{e} - E_{e} + P'(K) - P(K)$$
(1)

wo v die augenblickliche Eigenfrequenz des Farbstoffzentrums, E bzw. E' die Gesamtenergie desselben im Grund- bzw. im erregten Zustand,  $E_e$  und P(K) bzw.  $E'_e$  und P'(K) die entsprechende Elektronenenergie bzw. die gesamte potentielle Energie bei gegebener Konfiguration K aller Kerne im Farbstoffzentrum bedeutet. Infolge der thermischen Bewegung der Kerne (Oszillationen) und der Moleküle schwankt die potentielle Energie des Zentrums ständig um einen durch die Temperatur der Lösung bestimmten Mittelwert. Die Grösse der Schwankungen hängt ebenfalls von der Temperatur ab.

Im aligemeinen ist P(K) = P'(K) für die gleiche Konfiguration K. Die grösste Anderung erfährt bei dem Elektronensprung derjenige Anteil der gesamten potentiellen Energie P(K), der zur potentiellen Energie der Kerne des Farbstoffmoleküls selbst gehört. Für die Intensitätsverteilung im Absorptions- bzw. Emissionsspektrum und deren gegenseitige spektrale Verschiebung, ist also hauptsächlich die Oszillationsenergie des Farbstoffmoleküls selbst verantwortlich. Die Schwankungen des von der Wechselwirkung des Farbstoffmoleküle mit den Nachbarmolekülen herrährenden Anteiles der potentiellen Energie bewirken die Verwaschenheit der Farbstoffmolekülterme und deren spektrale Verschiebung, deshalb fliessen gewöhnlich die Einzelbanden bei höheren Temperaturen zusammen und bil-

<sup>1)</sup> V. Weisskopf, Phys. ZS. Sow. Union 4, 97, 1933.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Dass die Rolle der Rotationsbewegung höchstens nur äusserst gering sein kann, geht aus einer Bemerkung von F. Perrin (Ann. de Phys. 12, 250, 1929) hervor.

den breite verwaschene Banden<sup>1</sup>). In vielen Fällen gelingt es, diese verwaschenen Banden durch Erniedrigung der Temperatur in schmale Einzelbanden aufzulösen<sup>2</sup>). Da nach dem klassischen Franck-Condon Prinzip die Eigenfrequenz für einen bestimmten Elektronensprung durch die Konfiguration der Kerne eindeutig bestimmt ist, so hängt die spektrale Intensitätsverteilung nur von der "Konfigurationsverteilung" des Ausgangszustands ab. Zu jeder Temperatur gehört eine bestimmte Konfigurationsverteilung. Sie ist für verschiedene Elektronenzustände des Farbstoffmoleküls verschieden. Die den Oszillationsbewegungen entsprechenden Konfigurationsänderungen erfolgen rasch im Vergleich mit der mittleren Verweilzeit des Farbstoffmoleküls im erregten Zustand. Während dieser Verweilzeit stellt sich die der gegebenen Temperatur der Lösung entsprechende statistische Verteilung der Oszillationsenergie ein. Die mehr makroskopischen Anderungen der Konfiguration der Moleküle in den Farb stoffzentren eines festen und vermutlich auch eines genügend viskosen flüssigen Körpers dauern nicht mehr kurz im Vergleich mit der oben erwähnten mittleren Verweilzeit des Moleküls im erregten Zustand. In festen Körpern sind auch räumliche Schwankungen möglich - verschiedene Farbstoffzentren können dauernd verschieden beschaffen sein. In solchen Fällen würde verschiedenen Zentren eine verschiedene Eigenfrequenzverteilung für eine gegebene Temperatur entsprechen. In dünnflüssigen Lösungen erfolgt sowohl die Absorption wie auch die Emission durch Zentren. in denen die Konfigurationsverteilung dem statistischen Gleichgewicht mit der Umgebung entspricht. Die Konfiguration bei der Emission ist von der im Augenblick der Absorption vorhandenen völlig unabhängig. Falls ein einziger Ausgangselektronenzustand der Emission im Spiel ist (aber nur in diesem Fall!), ist die Intensitätsverteilung im emittierten Spektrum von der erregenden Welle unabhängig. Im Fall der festen (bzw. sehr viskosen) Lösungen sind Abweichungen von dieser Regel möglich. Experimentell wurde jedoch das Auftreten von Abweichungen noch nicht einwandfrei nachgewiesen - man kann nie sicher sein, ob tatsächlich nur ein einziger Elektronenübergang im Spiel ist<sup>3</sup>).

Es ist nicht schwer einzusehen, dass bei den in den Experimenten gewöhnlich benutzten Temperaturen die Stokessche Regel praktisch immer

F. Perrin, Ann. de phys. (X. S.) 12, 169, 1929; A. Jabłoński, ZS.
 f. Phys. 73, 460, 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vgl. z. B. das Fluoreszenzspektrum des festen Benzols (P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, Berlin, 1928 und Hdb. d. Phys. B. XXIII/1, 2 Auflage); vgl. auch B. Twarowska, Acta Phys. Pol. 3, 401, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) L. Tumermann, C. R. Acad. Sci. U. R. S. S. I, 471, 1935; A. Jabłoński, Phys. ZS. Sow. Union 8, 105, 1935.

erfüllt sein muss<sup>1</sup>). Die Schwankungen der potentiellen Energie finden um das Minimum derselben statt. Bei derjenigen Konfiguration im Zentrum, bei der die gesamte potentielle Energie Minimum ist, ist auch die Wechselwirkungsenergie des Farbstoffmoleküls mit den Nachbarmolekülen nur wenig von dem Minimum der Wechselwirkungsenergie verschieden. Der Einfachheit halber wollen wir hier diesen Unterschied vernachlässigen. Die dem Minimum der potentiellen Energie entsprechende Konfiguration für den Grundzustand sei  $K_1$ , für den erregten  $K_2$ , dabei ist  $K_1 \neq K_2$ Für das Maximum der Absorptionsbande gilt angenähert:

$$h v_A \simeq E_e - E_e + P'(K_1) - P(K_1).$$
 (2)

Für das Maximum der Lumineszenzbande:

$$h v_L \cong E'_e - E_e + P'(K_2) - P(K_2).$$
 (3)

Es gilt ausserdem:

$$P(K_1) < P(K_2) \tag{4}$$

und

$$P'(K_1) > P'(K_2),$$
 (5)

da  $P(K_1) \cong$  Minimum für den Grundzustand und  $P'(K_2) \cong$  Minimum für den erregten Zustand ist.

Daraus ergibt sich:

$$hv_A - hv_L \cong P'(K_1) - P'(K_2) + P(K_2) - P(K_1) > 0,$$
 (6)

das Maximum der Absorptionsbande liegt also bei höheren Frequenzen als dasjenige der Emissionsbande (Stokessche Regel). Wie diese Überlegung zeigt, sind auch Fälle, in denen die Gl. (6) nicht erfüllt ist, prinzipiell denkbar, solche Fälle sind aber dem Referenten nicht bekannt.

Wächst die Temperatur der Lösung, so werden neue Oszillationen angeregt, die Schwankungen der potentiellen Energie werden grösser und daher die Banden breiter. Gleichzeitig verschieben sich manchmal die Maxima der Banden ein wenig. Es scheint, dass die Kernoszillationen für die Verschiebung verantwortlich sind, nicht aber die durch die Änderung der Dichte der Lösung bedingte Änderung der potentiellen Energie, sonst müsste man erwarten, dass ein hoher Druck ähnlich wie die Temperaturerniedrigung die Lage der Maxima beeinflussen müsste. Die Untersuchungen der Absorption der Farbstofflösungen bei hohem Druck (Lyons 500

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. auch F. Perrin, Ann. de phys. (X. S.) 12, 169. 1929 und A. Jabloński, ZS. f. Phys. 73, 460. 1931.

Atm. und der Referent 1900 Atm.) ergaben ein negatives Ergebnis. Diese Resultate sind jedoch vielleicht noch nicht als endgültig anzusehen.

Nach Lewschin<sup>1</sup>) zeigt die spektrale Verteilung in einer Fluoreszenzbande (die durch die relative Häufigkeit der Emission verschiedenen Quanten und nicht durch die Energieverteilung bestimmt ist) in zahlreichen Lösungen eine "spiegelbildliche" Symmetrie mit der spektralen Verteilung der zu dieser Bande gehörigen Absorptionsbande. Allerdings scheint diese Symmetrie eine nicht allgemeine Eigenschaft der Spektren von Lösungen zu sein<sup>2</sup>).

Ich möchte hier einen Versuch einer theoretischen Deutung des "Spiegelkorrespondenzgesetzes" mitteilen. Zu unseren Betrachtungen wollen wir die wellenmechanische Fassung des Franck-Condon Prinzips<sup>3</sup>) heranziehen. Der Einfachheit halber wollen wir hier ausser der Elektronenzustandsenergie bloss die Oszillationsenergie der Atomkerne im Zentrum berücksichtigen, da ja die letztere im Wesentlichen für den Intensitätsverlauf innerhalb der Banden verantwortlich ist.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die totale Eigenfunktion des Zentrums angenähert als Produkt der Elektronen- und der Oszillationseigenfunktion darstellen. Wenn die Amplitude des schwingenden elektrischen Dipols von den Koordinaten der Kerne praktisch nicht abhängt, so ist die relative Wahrscheinlichkeit der mit dem Absorptionsvorgang verbundenen Änderung der Oszillationsenergie E - E' durch  $P_{EE'}^2$ gegeben, wo

$$P_{EE'} = C \cdot \int \Psi_1(E) \Psi_2(E') dK$$
(7)

ist. C ist eine multiplikative Konstante,  $\Psi_1$  eine der zum Elektronengrundzustand gehörigen Oszillationseigenfunktionen,  $\Psi_2$  eine der zum erregten Zustand gehörigen Oszillationseigenfunktionen, dK das Volumelement des 3 f-dimensionalen Raumes (f — die Anzahl der Kerne im Zentrum). Der Relativwert des Absorptionskoeffizienten für  $v = v_0 + \frac{E' - E}{h}$ ist  $e^{-\frac{E}{kT}} \cdot P_{EE'}^2$  proportional ( $v_0$  — Differenz der Elektronenterme). Die relative Häufigkeit, mit der die Quanten von symmetrischer Frequenz

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. 72, 382. 1931; Acta Physicochimica URSS. 1, 685, 1935; C. R. Ac. Sc. URSS. 2, 406, 1936 u. a.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Man vergleiche z. B. die von S. Szczeniowski, (C. R. Soc. Pol. de Phys. fase. VIII, 53, 1927) und B. Twarowska (Acta Phys. Pol 3, 401, 1934 u. a.) veröffentlichten Fluoreszenz- und Absorptionskurven von verschiedenen Lösungen.

<sup>3)</sup> E. U. Condon, Phys. Rev. 32, 858, 1928; Hutchisson, Phys. Rev. 36, 410, 1930.

 $v = v_0 - \frac{E' - E}{h}$  emittiert werden, ist durch  $e^{-\frac{E}{kT}}$ .  $P_{EE'}^{\prime 2}$  gegeben, wo

$$P'_{EE'} = C \cdot \int \Psi_2(E) \Psi_1(E') \, d \, K \tag{8}$$

Die Bedingung des Auftretens der Spiegelsymmetrie ist:

$$P_{EE'}^2 = P_{EE'}^{'2}.$$
 (9)

Es ist klar, dass diese Bedingung im allgemeinen nicht erfüllt zu sein braucht. Erfüllt jedoch das Fluoreszenzzentrum gewisse Bedingungen, so kann eine (mindestens angenäherte) Spiegelsymmetrie auftreten.

Kann der Schwingungszustand des Zentrums durch eine Summe der praktisch voneinander unabhängigen harmonischen Normalschwingungen (für kleine Amplituden!) dargestellt werden, so zerfällt nach Hund<sup>1</sup>) die Schrödingersche Gleichung für die Kernbewegungen in 3 f—6 unabhängige Gleichungen<sup>2</sup>):

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial \xi_i^2} + \frac{1}{\hbar^2} \left( 2W_i - \omega_i^2 \xi_i^2 \right) U_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots 3f - 6)$$
(10)

Die Oszillationseigenfunktion ( $\Psi_1$  bzw.  $\Psi_2$ ) ist dann:

$$\Psi = \prod_{i=1}^{3f-6} U_i \ (\xi_i).$$
(11)

Somit ist das Problem auf dasjenige der linearen harmonischen Oszillatoren, dessen Lösung gut bekannt ist, zurückgeführt.

Die Energiewerte der Normalschwingungen sind:

$$W_i = (n + 1/2) \hbar \omega_i$$
  $(i = 1, 2, \dots, 3f - 6)$  (12)

Die dazu gehörigen Eigenfunktionen sind diejenigen des harmonischen Oszillators.

Es ist nun leicht zu zeigen, dass wenn sich mit dem Erregungszustand nur die Ruhelage des "Oszillators", nicht aber die Eigenfrequenz

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) F. Hund, ZS. f. Phys. 43, 805, 1927.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Durch entsprechende Wahl des Koordinatenmassstabs wird erreicht, dass die Massen der Kerne nicht explizite in den Gleichungen auftreten.
der Normalschwingungen ändert, das Spiegelkorrespondenzgesetz streng erfüllt ist. Ändert sich jedoch auch die Eigenfrequenz, so ist die Symmetrie nicht vollkommen.

Es genügt die Überlegung für eine der Normalschwingungen durch zuführen; es gilt ja nach unseren Voraussetzungen:

$$\int \Psi_1 \Psi_2 d K = \prod_{i=1}^{3f-6} \int U_{1i}(\xi_i) U_{2i}(\xi_i) d \xi_i.$$
(13)

Ist die Bedingung (9) für jede der Normalschwingungen einzeln erfüllt, so ist sie auch für die Gesamtheit aller Normalschwingungen erfüllt Betrachten wir also eine einzige Normalschwingung. Die potentielle Energie als Funktion der Normalkoordinate & ist für den Grundzustand durch  $V_1 = \frac{\omega^2 \xi^2}{2}$  gegeben, wenn  $\omega$  die Eigenfrequenz (Kreisfrequenz) der betrachteten Normalschwingung ist. Im erregten Zustand sei bei unverändeter Frequenz nur die Ruhelage des Oszillators um & verschoben, also  $V_2 = \frac{\omega^2 (\xi - \hat{c})^2}{2}$ .  $V_1$  ist symmetrisch in bezug auf  $\xi = 0$  und  $V_2$  in bezug auf  $\xi = \delta$ . Die Absolutwerte der entsprechenden Eigenfunktionen sind dann in bezug auf dieselben Punkte spiegelbildlich symmetrisch Ist  $U_n(\xi)$  die dem *n*-ten Oszillationsquantenzustand entsprechende Eigenfunktion für den Elektronengrundzustand, so ist  $U_n$  ( $\xi - \delta$ ) dieselbe Eigenfunktion für den erregten Zustand des Moleküls. Die relative Wahrscheinlichkeit der Oszillationszustandänderung  $n \rightarrow n'$  bei der Absorption sei mit  $P_{nn'}^2$  bezeichnet, diejenige bei der Emission mit  $P_{nn'}^{\prime 2}$ ,  $P_{nn'}$  ist (vgl. Gl. (7)):

$$P_{nn'} = C \cdot \int U_n(\xi) \ U_{n'}(\xi - \delta) \ d \ \xi.$$
 (14)

Durch Einsetzen von  $\xi = \xi' + \delta$ , bekommen wir

$$P_{nn'} = C \cdot \int U_n \, (\xi' + \delta) \, U_{n'}(\xi') \, d \, \xi'. \tag{15}$$

Verschieben wir jetzt die Ruhelage des der Funktion  $U_n$  ( $\xi + \delta$ ) entsprechenden Oszillators vom Punkt  $\xi' = -\delta$  in den Punkt  $\xi = +\delta$ ; dadurch wird höchstens das Vorzeichen des Integranden geändert:

$$P_{nn'} = \pm \int U_n (\xi - \delta) U_{n'}(\xi) d\xi = \pm P'_{nn'}.$$
(16)

Es gilt danach:

$$P_{nn'} = P_{nn'}'. (17)$$

Die Wahrscheinlichkeit der Änderung des Oszillationszustandes n - n'ist also dieselbe bei dem Emissions- wie bei dem Absorptionsvorgang die Bedingung des Auftretens der Spiegelsymmetrie ist also erfüllt.

Die von uns gemachten Voraussetzungen können höchstens bei kleinen Oszillationsquanten erfüllt sein. Im allgemeinen werden im erregten Zustand die von den im Grundzustand auftretenden abweichende Eigenfre quenzen vorkommen, wenn sich überhaupt jede einzelne Normalschwingung des erregten Moleküls als Funktion einer einzelnen Normalkoordi nate des nicht erregten Moleküls darstellen lässt.

Im Fall kleiner Unterschiede in  $\omega$ , kann man  $V_2 = V_1 (\xi - \delta) + \upsilon (\xi - \delta)$  setzen, wo  $\upsilon (\xi - \delta)$  als kleine Störung zu betrachten ist.

Dann ist:

$$U_{2n} = U_n (\xi - \delta) + \sum_m \frac{d_{nm}}{E_n - E_m} U_m (\xi - \delta), \qquad (18)$$

wo  $d_{nm} = \int v U_n U_m d \xi$  ist.

In diesem Fall ist im allgemeinen eine genaue Spiegelsymmetrie nicht zu erwarten; es ist nämlich erstens  $P_{nn'}^2 \neq P_{nn'}^{\prime 2}$  (da  $d_{nm} \neq d_{n'm}$ ) und zweitens auch  $E_{n'}^{\dagger} - E_n \neq E_{n'} - E_n^{\dagger}$  (die zum erregten Zustand gehörigen Oszillationsenergien E sind durch Akzente gekennzeichnet).

Inwieweit und in welchen Molekülen die Voraussetzungen für das Auftreten der Spiegelsymmetrie in Wirklichkeit realisiert sind ist schwer zu beurteilen. Vermutlich jedoch sind die Voraussetzungen selbst nicht angenähert erfüllt in den Fällen, wenn die Änderung des Oszillationszustandes mit dem Elektronensprung gross ist.

Ich möchte hier noch die Konsequenzen der hier entwickelten Vorstellungen für die Theorie der Polarisation der Photolumineszenz besprechen und zwar für die festen Lösungen, in denen die Farbstoffmoleküle als ruhend (rotationsfrei) angenommen werden dürfen. Der Einfluss der Rotation auf die Polarisation der Photolumineszenz ist in befriedigender Weise durch die Theorie von F. Perrin<sup>1</sup>) wiedergegeben. Auf diese Theorie braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da sie im Referat von Herrn · Perrin selbst besprochen wird.

<sup>1)</sup> F. Perrin, Journ. de phys. l. c.; Ann. de phys. l. c.

Den Polarisationsgrad  $P_0$ , bzw. den Depolarisationsgrad  $\rho_0$  der rotationsfreien Moleküle bei polarisierter Erregung und bei Beobachtung der senkrecht zur Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung austretenden Photolumineszenzstrahlung wollen wir "Grundpolarisationsgrad" bzw. "Grunddepolarisationsgrad" nennen. Ich möchte hier an die Definitionen des Polarisations- und des Depolarisationsgrades erinnern, sowie an die Formeln, durch die die beiden Grössen miteinander verbunden sind:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}},$$
(19)

$$\rho = \frac{I_1}{I_{||}} , \qquad (20)$$

$$\rho = \frac{1-P}{1+P} \tag{21}$$

und

$$P = \frac{1-\rho}{1+\rho} \,. \tag{22}$$

In diesen Formeln bedeutet  $I_{||}$  die parallel zur erregenden Strahlung schwingende Komponente des Lumineszenzlichtes,  $I_{\perp}$  die dazu senkrecht schwingende Komponente. In experimentellen Untersuchungen über die Polarisation der Photolumineszenz wird gewöhnlich P benutzt. Für uns ist die Benutzung von p bequemer.

Nach den experimentellen Untersuchungen ist der Polarisationsgrad bei volkommener Unordnung der Achsenrichtungen der Farbstoffmoleküle nie grösser als 50%, also der Depolarisationsgrad nie kleiner als  $\frac{1}{3}$ . Öfters wurden negative Werte der Polarisation gefunden <sup>1</sup>). In diesen Fällen ist auch der Grunddepolarisationsgrad negativ, da ja die Rotation der Moleküle den Absolutwert der Polarisation nur vermindern kann. Man kann wohl als festgestellt halten, dass die beobachteten Werte des Grundpolarisationsgrades innerhalb der Grenzen 50 und — 33,33...% liegen (die entsprechenden Grenzen des Grunddepolarisationsgrades sind  $\frac{1}{2}$  und 2).

S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. 55, 690, 1932; S. M. Mitra, Ind. Journ. of. Phys. 8, 171, 1933; J. Cahen, Journ. chim. phys. 30, 420, 1933; A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A) 1935, S. 30 und Acta Phys. Pol. IV, 311, 1935; P. Pringsheim u. Vogels, Acta Phys. Pol. IV, 341, 1935.

Lewschin und Wawilow<sup>1</sup>) haben den Farbstoffmolekülen lineare (vollkommen anisotrope) Ersatzoszillatoren zugeordnet und den Grundpolarisationsgrad für solche Oszillatoren in Übereinstimmung mit Cabannes zu  $P_0 = 50\%$   $\left(\rho_0 = \frac{1}{3}\right)$  berechnet.

Verschiedene andere Ansätze wurden von Lewschin<sup>2</sup>) und Perrin<sup>3</sup>) gemacht.

Perrin berechnete den Grundpolarisationsgrad für ebene elliptische Oszillatoren  $\left(\frac{1}{7} \le P_0 \le \frac{1}{2}\right)$  und für lineare Oszillatoren, deren Richtungen schnelle unregelmässige Bewegungen um die mittlere Richtung ausführen. Zur Erklärung der negativen Polarisation wurden von Perrin zwei lineare Oszillatoren angenommen, deren Richtungen einen Winkel  $\alpha$  miteinander bilden; der eine Oszillator wurde dem Absorptionsvorgang zugeordnet, der andere dem Emissionsvorgang. Der Grundpolarisationsgrad ergibt sich dann zu:

$$P_{0} = \frac{3\cos^{2}\alpha - 1}{\cos^{2}\alpha + 3}$$
 (23)

Die Hypothese der elliptischen Oszillatoren widerspricht nach Perrin der Erfahrung, da bei Erregung mit zirkularpolarisiertem Licht eine teilweise zirkulare Polarisation der Fluoreszenz zu erwarten wäre. Die Annahme linearer Oszillatoren dürfte in vielen Fällen ausreichen, sie scheint jedoch im allgemeinene zu eng zu sein. Daher wurde die Voraussetzung der linearen Oszillatoren durch eine allgemeinere der räumlichen Oszillatoren ersetzt<sup>4</sup>).

Da, wie oben angenommen wurde, der Emissionsvorgang von dem Absorptionsvorgang zeitlich getrennt ist und die Moleküle während der Verweilzeit im erregten Zustand ständigen Störungen unterworfen sind, ist wohl anzunehmen, dass die Schwingungsrichtung des von einem einzigen Molekül emittierten Lichts vollkommen von derjenigen des absorbierten Lichtes unabhängig ist. Würden die Ersatzoszillatoren vollkommen isotrop sein, so wäre eine vollkommen unpolarisierte Lumineszenzstrahlung zu erwarten. Da jedoch im allgemeinen in gewissem Grade anisotrope Oszillatoren anzunehmen sind, so ist meistens die Depolarisation nicht vollständig, wenn auch die Moleküle die der Absorption entsprechenden Schwingungsrichtung vergessen <sup>5</sup>).

<sup>1)</sup> W. L. Lewschin und S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. 16, 135, 1923.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. 32, 307, 1925.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) F. Perrin, Ann. de phys., l. c.

<sup>4)</sup> A. Jabłoński, ZS. f. Phys. 96, 236, 1935.

<sup>5)</sup> Vgl. A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 18, 317, 1923.

Um auch den Fall der mittelbaren Erregung der Lumineszenzbande durch Absorption in einer nicht direkt mit der Lumineszenzbande verbundenen Absorptionsbande mitzuberücksichtigen, ordnen wir der Absorption und der Emission zwei verschiedene und verschieden in bezug auf ein mo lekülfestes Achsensystem gerichtete Oszillatoren zu. Es seien  $A_{1}^{2}$ ,  $A_{2}^{2}$ ,  $A_{2}^{2}$ , <sup>1</sup>) die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten (Oszillatorenstärken). die den Hauptschwingungsrichtungen des Absorptionsoszillators entsprechen. Die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten für den Emissionsoszillator seien  $\mathfrak{B}_{1}^{2}$ ,  $\mathfrak{B}_{2}^{2}$  und  $\mathfrak{B}_{3}^{2}$ .

Die Intensitätskomponenten des Lumineszenzlichtes nach den Emissionshauptachsenrichtungen sind (bis auf einen belanglosen gemeinsamen konstanten Faktor):

$$I_1 = W \cdot \mathfrak{B}_1^2$$

$$I_2 = W \cdot \mathfrak{B}_2^2$$

$$I_3 = W \cdot \mathfrak{B}_3^2$$
(24)

wo W die u. a. auch von der Orientierung des Moleküls in bezug auf die Schwingungsrichtung des erregenden Lichtverktors abhängige Anregungswahrscheinlichkeit bedeutet.

Gemessen sei  $\rho = \frac{I_s}{I_z}$ . Die Relativwerte der entsprechenden Komponenten des Lumineszenzlichtes sind:

$$I_{x} = W \cdot \sum_{i=1}^{3} \mathfrak{B}_{i}^{2} \cos^{2}(\mathfrak{B}_{i}, x)$$

$$I_{z} = W \cdot \sum_{i=1}^{3} \mathfrak{B}_{i}^{2} \cos^{2}(\mathfrak{B}_{i}, z).$$
(24)

und

$$p_0 = \frac{I_x}{I_z} = \frac{\sum_{i=1}^3 \mathfrak{B}_i^2 \cos^2(\mathfrak{B}_i, x)}{\sum_{i=1}^3 \mathfrak{B}_i^2 \cos^2(\mathfrak{B}_i, z)} \cdot$$
(25)

)  $A_1 = \int q_1 \Psi_1 \Psi_2 d\tau$ , wo  $\Psi_1$  bzw.  $\Psi_2$  die Eigenfunktionen für den Grundbzw. den erregten Zustand bedeuten. Der Depolarisationsgrad ist in diesem Fall unabhängig von der Art der Erregung, also auch von der erregenden Wellenlänge. Diese Eigenschaft zeichnet die bezüglich der Achsenrichtungen vollkommen geordneten Molekülgesamtheiten aus und kann als Kennzeichen der Vollkommenheit der Ordnung dienen.

Um den Depolarisationsgrad der Lumineszenz einer isotropen, mit  $\parallel$ zur z-Achse schwingendem Licht erregten Lösung zu berechnen, müssen  $I_{z}$ und  $I_{z}$  (13) über alle mögliche Orientierungen gemittelt werden:

$$I_{x} = \overline{W} \cdot \sum_{j} \mathfrak{B}_{i}^{2} \cos^{2}(\mathfrak{B}_{i}, x) = C \cdot \sum_{j=1}^{3} A_{j}^{2} \cos^{2}(A_{j}, z) \sum_{i} \mathfrak{B}_{i}^{2} \cos^{2}(\mathfrak{B}_{i}, x),$$

$$I_{z} = \overline{C} \cdot \sum_{j} A_{j}^{2} \cos^{2}(A_{j}, z) \sum_{i} \mathfrak{B}_{i}^{2} \cos^{2}(\mathfrak{B}_{i}, z)$$
(26)

Die Ausrechnung gibt:

$$\rho_0 = \frac{\overline{I}_x}{\overline{I}_x} = \frac{\sum_i (A_i B_i)^2 + 2 \sum_{j,k}' (A_j B_k)^2}{3 \sum_i (A_i B_i)^2 + \sum_{j,k}' (A_j B_k)^2}, \qquad (27)$$

wo  $B_i^2 = \sum_l \mathfrak{B}_l^2 \cdot \cos^2 (A_i, \mathfrak{B}_l)$  hezeichnet

Daraus ergeben sich die Grenzen für  $\rho_0 \frac{1}{3} \leq \rho_0 \leq 2$ , oder  $\frac{1}{2} \geq P_0 \geq -\frac{1}{3}$ .

Gehören die Absorption und die Emission dem Übergang zwischen gleichen Elektronenniveaus an, so darf  $B_1: B_2: B_3: = A_1: A_2: A_3$  gesetzt werden. Dann ist der Depolarisationsgrad

$$\rho_{0} = \frac{\sum_{i} A_{i}^{4} + 2 \sum_{j,k}' (A_{j} A_{k})^{2}}{3 \sum_{i} A_{i}^{4} + \sum_{j,k}' (A_{j} A_{k})^{2}}.$$
(28)

Die Grenzen sind jetzt:  $\frac{1}{3} \leq \rho_0 \leq 1$ , oder  $\frac{1}{2} \geq P_0 \geq 0$ .

Aus den Formeln (23) und (24) lassen sich leicht die Formeln für den Grundpolarisationsgrad  $P_0$  ableiten. Wie leicht aus der Gl. (23) ersichtlich ist, hängt der Depolarisationsgrad von der Art der Erregung und ins-

besondere von der erregenden Wellenlänge ab (es ändern sich die A und die cos  $(A, \mathfrak{B})$ , wenn sich der der Absorption entsprechende Elektronensprung ändert).



Das Verhältnis der Hauptpolarisierbarkeiten  $\mathfrak{A}\left(=\frac{A_{1}}{A_{2}}=\frac{A_{1}}{A_{2}}\right)$  als Funktion des Grunddepolarisationsgrades  $\rho_{p}$  der Photolumineszenz für axialsymmetrische Moleküle bei gleichen Absorptions- und Emissionsoszillatoren.

Der der Erregung mit natürlichem Licht und transversaler Beobachtung entsprechende Grunddepolarisationsgrad  $\rho_0^*$  ist:

$$p'_{0} = \frac{2 \rho_{0}}{1 + \rho_{0}} = \frac{2 \sum_{i} (A_{i} B_{i})^{2} + 4 \sum_{j, k}' (A_{j} B_{k})^{2}}{4 \sum_{i} (A_{i} B_{i})^{2} + 3 \sum_{j, k}' (A_{j} B_{k})^{2}}.$$
 (29)

Es gilt:  $\frac{1}{2} \leq \wp'_0 \leq \frac{4}{3}$ , oder  $-\frac{1}{7} \leq P'_o \leq \frac{1}{3}$ .

Bei Voraussetzung  $A_1 : A_2 : A_3 = B_1 : B_2 : B_3$  gilt:  $\frac{1}{2} \le \rho'_0 \le 1$ , oder  $0 \le P_0^* \le \frac{1}{3}$ . Im Fall der Festkörper mit vollkommen geordneten (bezüglich der Orientierung) eingebetteten absorbierenden und ev. photolumineszenzfähigen Molekülen<sup>1</sup>) ist die Bestimmung des Verhältnisses der Hauptüber gangswahrscheinlichkeiten leicht unmittelbar auszuführen.

Aus den Messungen des Grunddepolarisationsgrades ist die Bestimmung dieses Verhältnisses bei Voraussetzung  $A_1: A_2: A_3 = B_1: B_2: B$ (Erregung in der zur Lumineszenzbande unmittelbar gehörenden Absorptionsbande) für axialsymmetrische Moleküle sowie für diejenigen Moleküle, bei denen eine der Hauptübergangswahrscheinlichkeiten zu vernach-



Das Verhältnis der Hauptpolarisierbarkeiten  $\mathfrak{A}$ , als Funktion des Grunddepolarisa tionsgrades  $\rho_p$  der Photolumineszenz für ebene Ersatzoszillatoren, bei der Annahme gleicher Absorptions- und Emissionsoszillatoren.

lässigen ist, möglich<sup>2</sup>). Die Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Hauptpolarisierbarkeiten **A** (Hauptpolarisierbarkeiten Qua dratwurzel aus der Übergangswahrscheinlichkeit) und  $\rho_0$  für axialsymmetrische Moleküle, die Fig. 2 — für diejenigen Moleküle, für welche eine der Hauptpolarisierbarkeiten gleich Null angenommen ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. K. v. Krishnan und P. K. Seshan, Current Science 3. 26. 1934 und ZS. f. Krist. (A) 89, 538, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Acta Phys. Pol. IV, 389, 1935.

## DISCUSSION.

M. W. Hanle:

1) Mann kann die sogenannte Polarisierbarkeit sowohl aus der Polarisation der Fluoreszenz, als auch des Rayleigh-Streulichtes entnehmen. Im ersten Fall ist es die einem einzigen Elektronensprung zukommende Polarisierbarkeit, im zweiten spielen alle Elektronensprünge mit. Vermutlich ist jedoch der erste Elektronensprung bei den Farbstoffen bzw. den anderen organischen Stoffen so stark gegenüber den höheren, dass man erwarten kann, mit den oben angegebenen Methoden die gleichen Polarisierbarkeiten zu erhalten. Jedenfalls würde ein Vergleich unsere Kentnisse über die Zustände der fluoreszierenden Stoffe wesentlich erweitern.

2) Sie sind doch wohl auch der Meinung, dass die Erregung der negativ polarisierten Fluoreszenz bei einem höheren Elektronensprung geschieht. Dann kann, wenigstens für dieses Gebiet, das Spiegelsymmetriegesetz nicht mehr gelten.

M. A. Jabloński:

1) Sie meinen wohl nicht die Absolutwerte der Hauptpolarisierbarkeiten (die ja frequenzabhängig sind), sondern deren Relativwerte.

2) Da die Verschiebung der Ruhelagen der Kerne im allgemeinen für verschiedene Elektronensprünge verschieden ist, kann die Spiegelsym metrie in solchen Fällen höchstens zufällig autreten. Aber auch für den Fall der gleichen Absorptions- und Emissionsoszillatoren ist das Spiegelsymmetriegesetz bloss als ein ideales Grenzgesetz zu betrachten, das in Wirklichkeit nur näherungsweise für manche Moleküle erfüllt ist.

M. P. Pringsheim:

Der Elektronensprung der zu einer negativen Polarisation des Fluoreszenzlichtes führt, ist im Absorptionsspektrum überhaupt nicht deutlich zu erkennen, sondern fällt fast immer in die Minima der Absorption; eine zweite starke Absorptionsbande im Ultraviolett, die wohl sicher einen zweiten Elektronensprung im Innern des Moleküls zuzuordnen ist, gibt wieder positive Polarisation und zwar nur unter Emission der langwelligen Fluoreszenzbande, so dass man wohl annehmen muss, dass das obere Elektronenniveau immer durch Stoss in das tiefere überführt wird, aus dem heraus die Fluoreszenzemission erfolgt.

# M. A. Jabłoński:

Ihre Bemerkung, dass nämlich die negative Polarisation stets dann auftritt, wenn entweder zu der Absorption oder zu der Emission ein Übergang von geringer Wahrscheinlichkeit zugehört (aber nur zu einem von den beiden Vorgängen!) ist sehr interessant. Weitere Versuche zur Prüfung dieser Gesetzmässigkeit scheinen sehr wünschenswert zu sein.

M. F. Perrin:

Il y aurait grand intérêt à développer la théorie par laquelle M. J ab l o ú s k i rend compte de la symétrie des bandes d'absorption et d'émission, en cherchant à calculer la forme de ces bandes. On pourrait peut être einsi expliquer la grande analogie de la forme des bandes de substances fluorescentes organiques très diverses.

# M. A. Jabłoński:

Die Darstellung des Kernschwingungszustandes des Moleküls in Form einer Gesamtheit von Normalschwingungen ist für komplizierte Moleküle sehr schwierig. Deshalb hoffe ich kaum, dass die genaue Bandenform genau theoretisch zu berechnen ist. Übrigens sind die dazu nötigen Daten (Verschiebung der Ruhelagen der Kerne und die Änderung der Eigenfrequenzen mit der Änderung des Elektronenzustandes) nicht leicht zu erhalten.

M. H. Beutler:

Die Behandlung der Intensitätsverteilung in dem Spiegelkorrespondenzgesetze besteht in einer Verallgemeinerung des zweiatomigen Moleküls. Leider hat sicht dieser wellenmechanische Ansatz bei zweiatomigen Molekülen in der angegeben Näherung, d. h. ohne Berücksichtigung der Eigenfunktionen der beiden Terme des Moleküls, nicht bewährt, er erlaubt keine genügende Berechnung der Intensitäten. Es ist zu befürchten, dass auch hier die Durchführung einer numerischen Berechnung nicht den experimentellen Befund wiederzugeben vermag.

M. A. Jabłoński:

Ich hatte nicht die Absicht, einen Weg zur numerischen Berechnung der Bandenintensitätsverteilung von Lösungen zu zeigen (die Lösung dieser Aufgabe scheint mir vorläufig hoffnungslos zu sein), ich wollte bloss die Voraussetzungen finden, aus denen sich die Spiegelkorrespondenz streng ergeben würde. Die Eigenschaften der reellen Moleküle weichen selbstverständlich mehr oder weniger von denjenigen dieser idealisierten Moleküle ab.

Die Annahme gleicher Normalschwingungsfrequenzen in beiden Erregungszuständen des Moleküls, wie sie von vornherein auch unwahrscheinlich scheint, kann vielleicht doch in Wirklichkeit realisiert sein, wenn die Erregung in einer Atomgruppe des Moleküls lokalisiert ist. Die Eigenschwingungen des Restes werden kaum von den Erregungszuständen einer Gruppe abhängen, wohl aber die Ruhelage der Kerne.

Was die Berechnung der Bandenintensitätsverteilung der zweiatomigen Moleküle nach der Condonschen Methode betrifft, so dürfte sie wohl mindestens in einigen Fällen (vgl. Hutchisson [Phys. Rev. 36, 410, 1930], und S. W. Brown [Zs. f. Phys. 82, 768, 1933]) gute Resultate liefern. Selbstverständlich kann die Trennung der Elektronenenergie und der Kernbewegungsenergie nicht in allen Fällen durchführbar sein. Aus diesen Gründen und aus den im Text angeführten können unsere Überlegungungen keinen Anspruch auf Allgemeinheit haben.

## M. W. Finkelnburg:

Die Anwendung des Franck-Condon-Prinzips auf mehratomige Moleküle in dieser einfachen Form ist sicherlich sinnvoll, sobald es sich um "lokalisierte" Elektronensprünge handelt, bei denen im Wesentlichen eine Bindung beansprucht wird und das Molekül daher in erster Nä herung als Zweizentren-System aufgefasst werden kann. Ist die Anwendung auch im allgemeinen Fall nicht lokalisierter Elektronensprünge erlaubt?

## M. A. Jabłoński:

Öfters kann der Kernschwinggungszustand eines f-atomigen Moleküls durch 3f - 6 Normalkoordinaten dargestellt werden, nämlich dannwenn die potentielle Energie in erster Näherung eine quadratische Form der Koordinaten der Kerne ist (für kleine Schwingungsamplituden!). Dann gilt die mitgeteilte Überlegung für jede Normalschwingung einzeln, also auch für die Gesamtheit aller Normalschwingungen.

K. S. Krishnan and P. K. Seshan (Calcutta).

# On the Fluorescence Spectra of Impurity Molecules included in Crystals.

Indian Association for the Cultivation of Science. 210 Bowbazar street, Calcutta, India.

(Received May 12, 1936).

# 1 Introduction.

In a previous paper <sup>1</sup>) we gave an account of some absorption experiments, with polarized light, on single crystals of anthracene and chrysene containing traces of naphthacene as impurity. It was found that the absorption bands due to naphthacene were highly polarized, indicating a strong preferential orientation of the naphthacene molecules in the crystals. Such a medium containing regularly orientated parasitic molecules is very suitable for studying the fluorescence properties of the latter, in particular to investigate the effect of varying the direction of the electric vector of the exciting light-wave with reference to the geometrical axes of the molecules, on the intensity and the polarization of the fluorescent radiations emitted by them. The concentration of these parasitic molecules can be made as small as may be desired, which is an advantage especially when the molecules are strongly absorbing. The present paper gives a short report on the directional properties of fluorescence of naphthacene molecules studied in this manner.

Studies on fluorescence in the vapour state or in solution in suitable liquids, in which the fluorescing molecules are oriented at random, do not

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zs. Krist. (A) 89, 538, 1934.

naturally give us the same information regarding the directional properties of fluorescence of the molecules, and in the crystalline state naphthacene does not seem to fluoresce.

# 2. Crystals of Chrysene and Anthracene containing Naphthacene as Impurity.

Chrysene crystallizes out of an alcoholic solution in the form of welldeveloped plates. When pure, the crystals are colourless and exhibit a feeble bluish fluorescence in day-light. If however a trace of naphthacene has been added to the crystallizing solution, the crystals that separate out exhibit a beautiful green fluorescence. We shall, for brevity, call these green-fluorescing crystals of chrysene, which contain naphthacene as impurity, as "green" chrysene. Similar crystals of anthracene, containing traces of naphthacene as impurity, (which we shall call "green" anthracene) can be grown in the same manner.

The question naturally arises as to the actual form in which naphthacene is present in these "green" crystals. That the naphthacene is not present as a crystalline overgrowth on chrysene or anthracene crystals, but is dispersed uniformly in the latter forming some kind of solid solution. will be clear from the following considerations. These "green" crystals are quite homogeneous and fluoresce uniformly, whereas crystalline naphthacene does not fluoresce. Further, on comparing the positions of the naphthacene absorption bands appearing in the spectra of crystals of (A) "green" chrysene, (B) "green" anthracene, and (C) pure naphthacene, we find that the positions are not identical; they shift slightly towards the red as we proceed from (A) to (B), or from (B) to (C). Similarly the fluorescence bands of naphthacene appear in slightly different positions in "green" chrysene and "green" anthracene. It will thus be clear that the naphthacene molecules should be intimately mixed with those of the main substance. The "green" crystals are not, however, "mixed crystals" of naphthacene and chrysene, or of naphthacene and anthracene, in the usual crystallographic sense, since the three pure substances are not isomorphous. We have therefore to conclude that the naphthacene molecules go into some kind of solid solution in the crystal. The strong fluorescence of these naphthacene molecules, as contrasted with the absence of fluorescence in crystalline naphthacene, may be intimately connected with this fact. It would be of interest to know the positions which these parasitic molecules take up in the crystal lattice of the parent substance, viz., chrysene, or anthracene

# 3. Orientations of the Naphthacene Molecules in the "Green" Crystals.

We have studied the absorption spectra of single crystals of several aromatic hydrocarbons, with incident polarized light<sup>2</sup>). Though the positions of the absorption bands are practically independent of the direction of vibration of the incident light, the intensites of the bands show a remarkable dependence on the direction of vibration. Connecting this variation of intensity with the known orientations of the benzene rings in the



Absorption Spectra of Single Crystals of:

- 1. Naphthacene.
- 2. "Green" Anthracene.
- 3. "Green" Chrysene.
- 4. 1.2;5.6-Dibenzanthracene.

<sup>2</sup>) Current Science, 4, 26, 1934; "Symposium on Molecular Spectra", Indian Academy of Sciences, 1934.

crystals, obtained from X-ray and other data, we find that in general the absorption by the molecules is very much stronger when the direction of vibration is in the plane of the benzene rings than when it is along the normal to the plane of the rings.

This result should presumably hold for naphthacene also, and is indeed verified directly by measurements on naphthacene crystal. From preliminary studies on this crystal made by J. D h a r in this laboratory, it is found that one of the extinction directions in the plane of the crystal plate corresponds predominantly to light-vibrations in the plane of the benzene rings while the other extinction direction corresponds predominantly to vibrations along the normal to the plane of the rings. That the former vibrations are much more strongly absorbed by the crystal than the latter will be clear from Fig. 1, in which the absorption spectra for the two directions of vibration are exhibited side by side.

In Figs. 2 and 3 are reproduced similar absorption spectra obtained with "green" anthracene and "green" chrysene. The crystals are monoclinic, and occur in the form of plates parallel to the c (001) plane. The two absorption spectra appearing in each picture correspond to the two principal directions of vibration in the plane of the crystal plate, the upper spectrum corresponding to light-vibrations along the a axis and the lower to vibrations along b. The strong difference in absorption between the a and the b vibrations points to a strong preferential orientation of the naphthacene molecules in the crystal, and indeed shows that the molecular planes are inclined at small angles to the b axis, and are nearly normal to a.

# 4. Measurements on Fiuorescence.

The experimental arrangement used for studying the fluorescence of these crystals was as follows. The light from a mercury lamp Q(see Fig. 5) was rendered slightly convergent with the help of a long focal length lens  $L_1$ , and after passing through a nicol N and blue glass filter F, illuminated strongly the crystal plate C, mounted in front of a small square aperture made in a sheet of thick black paper. The crystal plate was mounted with its plane, viz., (001), normal to the path of the light. and its extinction directions vertical and horizontal respectively. The sides of the aperture were also vertical and horizontal.

The fluorescent light issuing from the crystal in the forward ("longitudinal") direction passed through a double image prism D of the Wellaston type, and a lens  $L_2$ , and formed two images of the aperture on the slit S of a spectrograph, the images lying one just above the other, and corresponding to vertical and horizontal light-vibrations respectively.

By suitably orienting the polarizing nicol, the incident light which excites fluorescence in the crystal may be made to vibrate either along



the a axis or along the b axis of the crystal. In each case two fluorescent spectra will appear in juxtaposition, in the spectrogram, one representing the component of the fluorescent light that is vibrating along the a axis, and the other the component that is vibrating along b.

The blue glass filter placed in the path of the incident light transmits the 3650, 4047 and the 4358 groups of lines of mercury. Of these the 3650 and 4358 groups excite the fluorescence of the "green" crystals only very feebly, and the 4047 group may therefore be taken to be the effective exciting radiations in our experiments.

# 5. Fluorescence of "Green" Anthracene.

In Figs. 6 and 7 are reproduced the fluorescence spectra of "green" anthracene obtained in this manner. In Fig. 6 the incident light was vibrating along the a axis of the crystal and in Fig. 7 along b. In each figure the upper half corresponds to fluorescent light vibrating along the a axis, and the lower half to fluorescent light vibrating along b.

In the figures these various fluorescent spectra are designated shortly as aa, ab, ba, bb, in which the first letter denotes the direction of the electric vector in the exciting light, and the second letter the direction of the electric vector in the particular polarized component of fluorescent radiation that is photographed. Thus aa denotes the component of the fluorescent radiation that is vibrating along the a axis, when the exciting light-vibrations are along the same direction; ab denotes the b vibrations of the fluorescent light when the exciting vibrations are along a; and so on. All the four fluorescence bands that appear in the spectra in the blue green region, at 574, 533, 498 and 468  $m\mu$  respectively, are due to naphthacene, pure anthracene having no fluorescence bands in this region.



Fluorescence Spectra of "Green" Anthracene.

We shall now describe the main results obtained with "green" anthracene.

(1) The fluorescence bands are all partially polarized, and strongly, the degree of polarization being nearly the same for all the bands, as will be clear from the spectrograms.

(2) Whether the exciting light-vibrations are along the b axis or along a, the direction of polarization of the fluorescent light remains the same, the component of the fluorescent light vibrating along the b axis being much more intense than the component vibrating along a. In other words the b vibration is predominant in the fluorescent light not only when the exciting light-vector is along the same direction — a result normally to be expected — but also when the exciting light-vector is along a, which is perpendicular to b — a very striking result. That is, when the exciting light-vibrations are along the a axis, the fluorescent vibrations are predominantly along a perpendicular direction, and we have here a conspicuous instance of strong *negative* polarization in "longitudinal" fluorescence.

(3) Closely associated with the above results is the strong polarization exhibited by the "longitudinal" fluorescence even when the exciting light is *unpolarized*. In Fig. 8 are reproduced the double spectra photographed after removing the polarizing nicol N from the path of the incident light; the upper component of the fluorescence spectrum corresponds to the a vibrations and the lower to b. They are designated in the figure as xa and xb respectively, the letter x indicating that the exciting light is unpolarized. As will be seen from the figure, the fluorescence bands in xb are much stronger than those in xa. This is in no way due to the differential absorption by the crystal of the a and b vibrations in either the exciting light or the fluorescent light. Indeed the absorption by the crystal is greater for the b vibrations than for a, and strikingly so for the 4047 region which excites the fluorescence, and this should actually enfeeble the b vibrations considerably; and still the b vibrations in the fluorescent light are much stronger than the a vibrations.

# 6. Estimates of the Degree of Polarization.

We have made some rough estimates of the degree of polarization of the fluorescent light. Using a complementary green glass filter in the path of the transmitted light to cut off all the directly transmitted light-radiations, the polarization of "longitudinal" fluorescence was measured by the well-known Cornu method. We shall merely quote here the final results obtained. Denoting the intensities of the different fluorescent spectra appearing in Figs. 6, 7, and 8 by I with suitable subscripts, we find

$$rac{I_{aa}}{I_{ab}} \propto rac{1}{4} ; \quad rac{I_{ba}}{I_{bb}} \propto rac{1}{4} :$$

 $I_{xa}/I_{xb}$  also is of the same magnitude.

These values would correspond to about  $60\% \left(=\frac{4-1}{4+1} \times 100\right)$  polarization of the fluorescent light, for all the three excitations.

The comparison of  $l_{aa}$  with  $I_{ba}$ , or of  $l_{ab}$  with  $I_{bb}$ , is naturally more difficult, owing to the strong preferential absorption by the crystal of the b vibrations in the exciting light. In the optical arrangement shown in Fig. 5, the double image prism D was removed, and two spectrograms were taken, side by side, the polarizing nicol transmitting in one case the a vibrations, and in the other the b vibrations. The total fluorescence excited respectively by the two vibrations will therefore be recorded in the two spectra. In Fig. 9 these spectra are denoted by ax and bx respectively. The fluorescence bands appear in the two spectra with nearly the same intensity,  $l_{bx}$  being probably slightly greater than  $l_{ax}$ . Since the exciting b vibrations are strongly absorbed, the above result should be interpreted as indicating that in reality  $I_{bx}$  is considerably greater than  $l_{ax}$ ; which means that the b vibrations. We have not, however. made any quantitative estimate of  $I_{bx}/l_{ax}$ .

### 7. Fluorescence of "Green" Chrysene.

Very similar results are obtained with "green" chrysene. (The various spectra obtained with this crystal are reproduced in Figs. 10 to 13; the dou ble letters used to designate the individual spectra have the same significance as for "green" anthracene). Just as in "green" anthracene, the b vibration predominates in the fluorescent light, independent of whether the incident light is unpolarized, or is polarized with its vibration along the b axis or along a. The fluorescence is however less strongly polarized than in "green" anthracene;  $\frac{I_{aa}}{I_{ab}}$  and  $\frac{I_{ba}}{I_{bb}}$  are both about  $\frac{1}{2}$ , corresponding to 30 to 35% polarization of the fluorescent light. As in "green" anthracene, in this crystal also the b vibrations in the incident light are more efficient in exciting fluorescence than the a vibrations.

#### 8. Fluorescence of 1.2; 5.6 - Dibenzanthracene.

We have made similar measurements on the fluorescence of single crystals of some pure aromatic compounds, and we get results very similar to those described in the previous section. For illustration we shall take here 1.2; 5.6-dibenzanthracene, which can be obtained in the form of extremely thin flakes suitable for fluorescence measurements. This crystal also is monoclinic, and the plane of the flake is (001). X-ray<sup>3</sup>) and the magnetic<sup>4</sup>) measurements on this crystal show that the molecular planes



Fluorescence Spectra of "Green" Chrysene.

make small angles with the (010) plane, in contrast with the orientations of the naphthacene molecules in "green" anthracene or chrysene, which are nearly perpendicular to the a axis.

Experimentally we find that in dibenzanthracene the a vibrations are more strongly absorbed than the b vibrations (see Fig. 4). The fluorescent radiations are polarized, vibrating predominantly along a, inde-

<sup>3)</sup> Iball and Robertson, Nature, 132, 750, 1933.

<sup>4)</sup> K. S. Krishnan and S. Banerjee, Zs. Krist. (A). 91. 173, 1935.

pendent of whether the exciting light is unpolarized, or is polarized with its vibrations along a or along b (see Figs. 14, 15 and 16);



Fluorescence Spectra of 1.2; 5.6 - Dibenzanthracene.

In this crystal it is the a vibrations that are more efficient in exciting fluorescence, and not b. (See Fig. 17).

Thus the results for dibenzanthracene are the same as those obtained with the "green" crystals, except for the interchange of the a and the baxes. This interchange is a natural consequence of the fact that in dibenzanthracene crystal the molecular planes are nearly perpendicular to the b axis, whereas in "green" anthracene or "green" chrysene, the naphthacene molecules are nearly normal to a.

# 9. Conclusion.

Considering the above results in relation to the orientations of the molecules in the crystal lattice, we find in the first place that light vibrating in the plane of the molecule excites fluorescence in it much more strongly than light vibrating along the normal to the plane of the molecule; that is, the vibration which is absorbed more strongly by the molecule is also the vibration which excites its fluorescence more strongly. Secondly we find that the fluorescent radiations excited by the former vibrations are also vibrating, either wholly or predominantly, along the same direction.

The strong polarization of fluorescence observed in the crystals with incident unpolarized light is a natural consequence of the above directional properties of fluorescence of the molecules. The negative polarization of fluorescence observed in the "green" crystals with incident a vibrations, and in dibenzanthracene with incident b vibrations, also receives a natural explanation on the basis of these directional properties of molecular fluorescence when we remember that the fluorescing molecules in the crystals are not quite parallel to one another, but make appreciable angles (about 25° in dibenzanthracene) on either side of their mean planes, and further that the fluorescent radiations are *incoherent* and hence the intensities (and not the amplitudes) of the radiations from the different molecules have to be added up to give the resultant intensity.

We are working out the general theory of fluorescence of crystals consisting of anisotropic molecules, particularly with a view to calculate the degree of polarisation of the fluorescence excited by light vibrating along different directions in the crystal, in terms of the anisotropy of fluorescence of the molecules and their orientations in the crystal lattice.



W. L. Lewschin (Moscou).

# Recherches sur la décroissance de la luminescence et le mécanisme d'émission de différentes substances.

Institut de Physique de l'Académie des Sciences de l'URSS.

(Manuscrit reçu le 12 juin 1936).

I. Introduction. Déjà les premières recherches quantitatives sur la décroissance de la luminescence des substances phosphorescentes, recherches poursuivies par E. Becquerel, ont montré la grande variété des lois qui la régissent.

Ainsi, par exemple, pour exprimer la décroissance de la luminescence de courte durée des sels d'uranyle, Becquerel<sup>1</sup>) a trouvé possible d'appliquer la loi exponentielle

$$l = l_0 e^{-\frac{t}{\tau}}.$$
 (1)

Par contre, la décroissance des matières phosphorescentes alcalinoterreuses était exprimée par la formule empirique <sup>1</sup>)

$$I^m (C+t) = C, \qquad (2)$$

qui a un caractère hyperbolique.

Pour l'explication théorique du phénomène de la phosphorescence, on emploie ordinairement un des deux schémas suivants: Dans le premier,

1) E. Becquerel, La lumière, Tome 1, p. 278 et 295, Paris, 1867.

le processus d'excitation de la phosphorescence est envisagé comme une certaine reconstruction dans les centres de phosphorescence et le processus d'émission comme le retour des centres à leur état normal.

Selon le second schéma, l'excitation est accompagnée d'un détachement complet d'une partie du centre de phosphorescence et l'émission est produite au cours de la recombinaison de ces deux parties.

L'idée qu'on se faisait sur la nature des parties qui se détachent changeait avec le temps. Dans l'interprétation actuelle, ce sont des électrons et des ions.

Le premier schéma qui correspond à un détachement incomplet de l'électron du centre de phosphorescence conduit à la loi exponentielle de la décroissance.

Lorsqu'on est en présence de plusieurs espèces de centres, cette formule est naturellement remplacée par la formule:

$$I = \Sigma I_{0i} e^{-\frac{i}{\tau_i}} . \tag{3}$$

Le second schéma, celui qui correspond à un détachement complet de l'électron, amène à une loi hyperbolique du deuxième degré en t:

$$I = \frac{a}{(b+t)^2} \,. \tag{4}$$

Ainsi, des processus de deux schémas différents ont une décroissance très différente; c'est pourquoi l'étude des lois de décroissance peut donner de précieux renseignements sur le mécanisme de la luminescence.

Toutefois rares sont les cas, où la décroissance de la luminescence est exactement conforme aux simples formules (1) et (4).

En outre, souvent un point de vue préconçu sur la nature de la luminescence empêchait les expérimentateurs de se faire une idée conforme à la réalité, même dans les cas où l'expérience donnait pour cela des résultats suffisants. Sous ce rapport, l'exemple des sels d'uranyle est très instructif. Malgré les anciens travaux de E. B e c q u e r e l, cités plus haut, E. N i c h o l s, H. H o w e s et E. M e r r i t t<sup>2</sup>), cherchaient à tout prìx à appliquer dans ce cas aussi le schéma bimoléculaire, c'est-à-dire soumettre les données expérimentales sur la décroissance des sels d'uranyle à une formule hyperbolique; comme cette tentative n'a pas réussi, ils ont dû compli-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) E. L. Nichols and H. L. Howes, Fluorescence of the uranyl salts. Washington, 1919. Phys. Rev. 9, 292, 1917.

quer à l'extrême tout le tableau, en admettant la superposition de plusieurs processus différents.

Les recherches plus récentes de S. I. W a wilow et de l'auteur ont montré<sup>3</sup>) cependant que toutes les données de Nichols et Merritt, de même que les nouvelles données obtenues par nous sur la décroissance de la luminescence des sels d'uranyle, s'accordent parfaitement avec la simple formule exponentielle (1) c'est-à-dire correspondent à un processus strictement monomoléculaire.

Dans ce rapport je me propose d'étudier encore deux cas de luminescence, dont le cours de décroissance, selon les apparences, a été aussi expliqué d'une manière erronée: je veux parler du sulfure de zinc phosphorescent d'une part et des matières phosphorescentes à base d'acide borique de l'autre.

E. Nichols et E. Merritt considéraient le schéma du pro cessus de luminescence du sulfure de zinc et des matières phosphorescentes alcalino - terreuses comme bimoléculaire<sup>4</sup>), et P. Lenard, dans ses premières recherches sur les matières phosphorescentes de la classe mentionnée, était d'abord du même avis. Mais, dans la suite, Lenard luimême et les savants de son école se départirent de cette opinion et s'allièrent au parti du processus monomoléculaire.

La théorie des centres de phosphorescence nettement délimités du milieu environnant, créée par P. L e n a r d, n'admettait pas le détachement de l'électron hors des limites du centre pendant l'excitation; ce point de vue a trouvé son expression dans la loi de décroissance (3) où les différents  $I_{0i}$  et  $\tau_i$  correspondent à différents groupes de centres de lumine-scence <sup>5</sup>).

II. Recherches sur le mécanisme de la luminescence du sulfure de zinc phosphorescent.

Ayant pour but d'étudier le mécanisme de la luminescence, nous avons entrepris en 1932, Antonow et moi<sup>6</sup>), des recherches sur la décroissance de la phosphorescence du sulfure de zinc essayant d'exprimer celle-ci par la fonction

$$I = I_0 \ e^{-\varphi(t)}. \tag{5}$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys., 48, 397, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence, Washington, 1912.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) V. p. ex. P. Lenard, R. Tomaschek u. F. Schmidt, Handbuch d. Experimentalphysik, 1928.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) W. L. Lewschin u. W. W. Antonow-Romanowsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion, 5, 796, 1934.

De cette manière nous avions supposé exact le point de vue monomoléculaire; cependant la forme de la fonction  $\varphi(t)$  que nous avons obtenue comme résultat de nos expériences, nous a amené à une expression hyperbolique du processus de décroissance:

$$I = A \cdot t^{-\alpha}.$$
 (6)

La formule (6) est un cas spécial de la formule (2) de Becquerel dont nous avons déjà parlé et a été appliquée avant nous par Ren ć Coustal<sup>7</sup>) pour exprimer la décroissance de la phosphorescence du sul-



Fig. 1.

fure de zinc. Cependant, nos expériences ont mis en évidence un intervalle d'intensité plus grand que celles de nos prédécesseurs. Pour nos mesures nous avons employé un photomètre spécialement construit pour des recherches sur les intensités extrêmement faibles.

La fig. 1 représente l'allure de la décroissance dans le cas du sulfure de zinc aux coordonnées  $lg \ l$  et  $lg \ t$ . Cette figure nous fait voir que les

<sup>7)</sup> R. Coustal, Journ. de chim. phys. 28, 345, 1931.

cristaux ZnS suivent exactement la loi (6) malgré les variations considérables de l'intensité de la luminescence qui variait dans le cas cité de 1 à 1500 en valeur relative.

Le forme même de la fonction (6), de même que l'expérience immédiate, fait voir que les premiers stades de la décroissance ne peuvent satisfaire à la formule (6), car selon cette formule, au moment t=0, on devrait avoir  $I = \infty$ .

Les recherches consécutives ont été poursuivies dans deux directions parallèles.



D'une part, désireux de vérifier la formule (6) pour la décroissance des matières phosphorescentes aussi variées qui possible, nous avons fait, F r i e d m a n n et moi, des investigations sur plus de 200 différents échantillons ZnS et ZnS CdS; dans ces expériences l'intensité de la luminescence diminuait en proportion de 1 : 200 jusqu'à 1 : 500 <sup>s</sup>).

Sur la fig. 2 sont donnés les résultats des recherches sur la décroissance des matières phosphorescentes du groupe ZnS et ZnS CdS. La quantité du Cd est donnée en %.

<sup>8)</sup> W. L. Lewschin et S. A. Friedmann. Journ. de chim. phys. (russe) 6, 1277, 1935.

D'autre part, comme dans le premier travail que nous avions fait avec Antonow se manifestait l'influence des particules de la substance phosphorescente les unes sur les autres, il nous a semblé nécessaire d'étudier la décroissance de petits cristaux détachés, ce qui a été effectué par Antonow<sup>9</sup>).

L'appareil dont il s'est servi est représenté dans la fig. 3. Il consistait en un microscope dont l'oculaire était enlevé afin d'obtenir un champ uniformément éclairé.



On introduisait dans le tube du microscope un cube de Lummer, dont une plage était éclairée par la lumière de la phosphorescence du cristall K soumis à l'expérience, et l'autre par la source normale de lumière. A et A' sont deux coins optiques. Si la luminescence était suffisante, on faisait l'observation par la comparaison de deux plages du cube. En ce cas on se servait du coin A', le coin A étant enlevé. Après avoir placé le coin A' dans une certaine position, de manière à donner un certain degré de brillance au champ de comparaison, on déterminait le temps qui s'écoulait jusqu'au moment où la clarté des deux champs devenait égale.

Pour les très faibles intensités de luminescence on employait la méthode du "seuil", développée par S. I. W a wilow. En ce cas on se servait du coin A et on mesurait le temps qui s'écoulait jusqu'à la complète disparition du champ; on donnait dans ce cas au coin A une certaine position affaiblissant la luminescence dans une proportion déterminée.

<sup>°)</sup> W. W. Antonow-Romanowsky, Phys. Ztschr. d. Sowjetunion, 7, 366, 1935.

La fig. 4 représente un cas particulièrement intéressant de la décroissance d'un grand cristal de sulfure de zinc dont on a réussi à suivre le cours avec un changement d'intensité en proportion de 1 à  $3.10^{\circ}$ . Presque dans tout cet intervalle, excessivement grand, de changement de luminescence, l'allure était hyperbolique excepté dans les tout premiers stades de la décroissance. La valeur de  $\alpha$  pour ce cristal était très grande et ne subissait aucun changement pendant que la température montait de  $20^{\circ}$ à  $80^{\circ} C$ .



Les fig. 2 et 4 montrent que dans les premiers stades de la décroissance la diminution d'intensité de la luminescence va beaucoup plus lentement qu'elle ne le devrait d'après la formule (6). Comme nous l'avons déjà dit, cette impossibilité d'appliquer la formule (6) aux premiers stades de la décroissance est prévue. Vu ces difficultés théoriques et expérimentales, nous avons cru nécessaire d'entreprendre des expériences spéciales pour étudier les premiers stades de la décroissance. Mais pour cela il fallait un appareil spécial en raison de l'extrême rapidité des changements d'intensité de la luminescence dans les premiers moments de la décroissance (voir fig. 1 et 4).

En outre, si l'excitation est plus ou moins prolongée, on ne peut pas fixer exactement le moment où la luminescence commence et à partir duquel il faut compter le temps de la décroissance. Pour les stades ultérieurs de la décroissance, qui dure quelquefois plus d'une heure, une erreur d'une fraction de seconde ou même d'une seconde entière n'a pas d'importance; quant aux premiers stades, quand il s'agit d'expérimenter les tout premiers moments de la décroissance, des erreurs, même d'une fraction de seconde, ne peuvent pas être tolérées. C'est pourquoi, après nos premières recherches, faites avec Antonow, j'ai conçu le projet d'un phosphoroscope spécial, principalement pour l'étude des premiers stades de la décroissance

Ce phosphoroscope permet 1) de retenir pour un temps assez prolongé devant l'observateur n'importe quel stade de la décroissance de la luminescence, 2) d'effectuer une excitation de très-courte durée, 3) de prendre toutes les mesures par un seul observateur grâce à un appareil spécial qui sert d'enrégistreur.

La fig. 5 donne une idée de la construction du phosphoroscope.



Fig. 5.

Le disque D est mû par un moteur avec une vitesse d'un tour par minute dans la direction de la flèche. Une bande de matière phosphorescente est appliquée sur le bord du disque. Une excitation pratiquement instantanée (une fraction de seconde) se produit d'une manière continue au point A. Les observations se font au point B. Pendant la première minute l'observateur voit tout le temps au point B le stade de décroissance qui correspond au temps

$$t=\frac{\varphi}{2\pi}\min;$$

au bout de la première minute, toute la bande phosphorescente au bord du disque est excitée. En ce moment l'excitation cesse et pendant la minute suivante l'observateur voit la lumière qui correspond au temps de décroissance:

$$t = \frac{\varphi}{2\pi} + 1 \text{ min.}$$

La construction du phosphoroscope nous permet de changer à volonté la position du point *B*.

Les mesures photométriques se font au moyen du cube de L u m m e r et d'un coin optique, dont la position est fixée chaque fois par une piqûre d'aiguille sur la bande d'un barillet spécial. La fig. 6 représente l'aspect général du phosphoroscope.



Fig. 6.

Parmi les différentes recherches sur la loi de la décroissance, celles qui présentent le plus d'intérêt pour l'investigation du mécanisme de la luminescence sont les recherches sur la décroissance pour différentes intensités de la lumière excitatrice.

Nous avons entrepris ces recherches en supposant l'existence du phénomène suivant: lorsque l'intensité de la lumière excitatrice est extrêmement faible, les centres de phosphorescence excités doivent se trouver si loin l'un de l'autre, que, même si le photoélectron est complètement détaché du centre de phosphorescence, sa recombinaison avec quelqu'autre centre est peu probable; donc, malgré un détachement complet de l'électron, la décroissance suivra tout de même la loi exponentielle (1).

En augmentant l'intensité de la lumière excitatrice, nous nous proposions de réaliser une transition continue de la loi exponentielle à la loi hyperbolique. Les expériences effectuées par N o witchkowa, Friedm a n n et l'auteur ont cependant montré que même à des intensités extremement faibles, qui permettaient à peine de mesurer la décroissance, pour les matières phosphorescentes à ZnS dans tous les cas la loi de décrois sance restait hyperbolique. Nous avons diminué l'intensité de l'excitation dans une proportion de mille à un, en abaissant le voltage de la source excitatrice de 110 jusqu'à 30 V.



La fig. 7 représente les lignes de décroissance obtenues pour les corps phosphorescents à ZnS—Mn. Elles ont toutes la même inclinaison, c'est à dire la même valeur de  $\alpha$  de la formule (6). Nous avons eu les mêmes résultats pour les matières phosphorescentes à ZnS—Cu.

Un calcul élémentaire, fondé sur ces expériences, montre qu'un changement de distance de 3 ou 4 fois entre les centres de phosphorescence excités n'a aucune influence sur la probabilité d'une recombinaison des électrons avec d'autres centres. Cette dernière circonstance témoigne d'une grande vitesse d'agitation des électrons dans les cristaux du sulfure de zinc. Le caractère hyperbolique de la décroissance à des stades ultérieurs conduisait déjà d'une manière presque univoque au schéma du complet détachement des électrons pendant l'excitation des matières phosphorescentes de ce genre. Cependant, des résultats plus nets ont été obtenus par des expériences sur les changements d'intensité initiale de la luminescence des matières phosphorescentes en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice.

Dans ces premiers stades, à une excitation instantanée qui ne donne pas encore de saturation de la matière phosphorescente, l'intensité de la luminescence I dans le schéma du détachement incomplet de l'électron doit être proportionnelle au nombre des centres de phosphorescence excités, c'est à dire simplement à l'intensité de la lumière excitatrice E.

Dans le schéma du détachement complet des électrons, l'intensité de la phosphorescence au moment initial est proportionelle au nombre des électrons détachés, de même qu'au nombre des centres ionisés. Comme cha cun de ces deux nombres est proportionnel à l'intensité de la lumière exci tatrice E, l'intensité de la phosphorescence se trouve proportionelle à  $E^2$ .

Les expériences de ce genre ont été proposées par Antonow et effectuées d'abord par lui même sur deux cristaux de sulfure de zinc. L'excitation instantanée se produisait par une étincelle. L'intensité de l'excitation était modifiée de dix fois à l'aide d'une grille, ce qui amena une modification de l'intensité initiale de cent fois. L'intensité initiale étant déterminée par extrapolation d'après les points fixés pour les tout premiers stades de la décroissance. Pour l'extrapolation on a pris la formule hyperbolique du deuxième degré, qui comprend tous les points expérimentaux des premières six secondes de la décroissance.

Sur la fig. 8 sont données les lignes droites obtenues par A n t o n o w. qui montrent une relation linéaire entre l'intensité initiale de la phosphorescence  $I_0$  et le carré de l'intensité de la lumière excitatrice  $E^2$ .

La vérification de la relation quadratique entre l'intensité initiale de la phosphorescence  $I_0$  et l'intensité d'excitation E a été effectuée à une échelle beaucoup plus étendue par N o witchkowa, Friedmann et l'auteur à l'aide du phosphoroscope. On a fait varier l'intensité d'excitation dans une proportion de 1 à 200; l'intensité initiale de la luminescence (déterminée par la méthode d'extrapolation mentionnée) variant dans ces contitions à peu près dans une proportion de un à quarante mille. Les résultats de nos expériences sont donnés dans la fig. 9. Les résultats obtenus tranchent la question du schéma du processus de phosphorescence des matières phosphorescentes de sulfure de zinc à l'avantage du détachement complet des électrons.

La possibilité d'appliquer la formule (7) (hyperbole de deuxième degré) pour la description des tout premiers stades de décroissance a été vérifiée avec succès par Antonow d'après les données de Cuppenh e i m<sup>10</sup>) également pour la décroissance des matières phosphorescentes alkalino - terreuses à des températures élevées, de 250-400°.

Les expériences que nous venons de décrire ne donnent une réponse définitive qu'à la question du schéma du processus.



L'influence de différents facteurs physiques sur le cours de la décroissance et les détails du mécanisme sont loin d'être éclaircis. Les expériences les plus intéressantes sous ce rapport sont celles qui concernent l'influence de la température. Comme nous l'avons déjà dit, la décroissance dans le cas des matières phosphorescentes alcalino-terreuses, d'après les données de C u p p e n h e i m, peut être représentée à de hautes températures, par une hyperbole de deuxième degré. De même, A n t o n o w a observé pour des matières phosphorescentes, dont la décroissance suit une formule hyperbolique (6) avec  $\alpha = 2$ , que l'augmentation de la température de 20° jusqu'à 80° n'apporte aucun changement dans cette décroissance (v. fig. 4).

Les grandes valeurs de  $\alpha$  ( $\alpha > 2$ ), observées dans quelques cas à des températures élevées (par ex. par L e w s c h i n et A l e n c e v pour des calcites naturelles et par C o u s t a l pour le sulfure de zinc phosphorescent), ne peuvent pas être considérées comme définitivement établies, car la luminescence diminue lorsque la température s'élève et devient bientôt invisible; dans ces conditions, il est difficile d'obtenir des résultats suffi-

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>) Cuppenheim, Ann. d. Phys., 70, 81, 1923.
samment exacts d'après lesquels on pourrait établir les lois de la décroissance. Ainsi, au moment actuel, nous avons le droit de dire que dans tous les cas dûment étudiés l'exposant  $\alpha$  de la formule hyperbolique (6) était toujours inférieur à 2; nous pouvons ajouter que la valeur limite  $\alpha = 2$ a été observée dans les cas les plus simples; pendant la décroissance de cristaux détachés, ou bien dans les premiers stades de la décroissance.

Lorsque la température baisse, la décroissance ralentit visiblement.

De concert avec Friedmann et Nowitchkowa, nous avons fait des expériences sur la décroissance des matières phosphorescentes à sulfure de zinc et de cadmium dans un intervalle de température de -60à  $+ 150^{\circ}$ .

Le refroidissement était produit dans un appareil spécial. La matière phosphorescente était placée dans le creux d'un support métallique muni d'un long pied qui ressortait de l'enceinte de l'appareil.

Pour refroidir la matière phosphorescente, le pied du support était plongé dans de l'air liquide. La température était mesurée à l'aide d'un thermocouple. Le moyen de refroidissement par conductivité thermique qui vient d'être décrit permet d'abaisser la température de la matière phosphorescente jusqu'à —  $60^{\circ}$  C, et dans les chambres hermétiquement closes, en éloignant l'air, même jusqu'à —  $120^{\circ}$  C sans qu'il se forme de rosée sur la matière phosphorescente ou sur les fenêtres de la chambre.

Les valeurs de  $\alpha$  obtenues dans ce travail pour ZnS Cu et ZnS CdS Cu sont données dans le tableau I.

	t <sup>o</sup> C	—60°	<u>    40°    </u>	-20°	00	<b>2</b> 0º	50°	1000	150°
a.	ZnS Cu	0,77	0,91	1,02	1,01	1,16	1,25	1,35	1,49
a	ZnS CdS Cu	0,70	0,74	0,83	0,90	1,05	1,19	1,37	1,69

Tableau I.

Comme on voit d'après le tableau, lorsque la température baisse, les valeurs de  $\alpha$  baissent également, et même très rapidement <sup>11</sup>). Il est évident que la diminution des valeurs de  $\alpha$  est due à la diminution de la vitesse de diffusion des électrons.

On peut indiquer aussi une série d'autres facteurs qui ont certainement une influence sur la décroissance et qui expliquent jusqu'à un certain point pourquoi elle dévie de la simple relation hyperbolique du deuxième degré.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>) Des résultats semblables ont été obtenus par R. Coustal pour ZuSCu. Jour. d. chim. phys. 28, 277, 1931.

Lorsque les matières phosphorescentes sont d'une épaisseur suffisante, les couches superficielles constituent un écran pour les couches inférieures; ces dernières se trouvent faiblement excitées. Il en résulte que plusieurs hyperboles sont superposées l'une sur l'autre. Il faut encore indi quer la réabsorption par les couches supérieures de la lumière de phosphorescence des couches inférieures. Il est essentiel aussi de tenir compte de l'influence qu'a la disposition superficielle des centres de phosphorescence dans les cristaux de petites dimensions, de l'influence qu'a l'existence simultanée de plusieurs bandes de phosphorescence et de plusieurs processus d'émission de luminescence, enfin de la présence, à côté des photoélectrons, d'électrons libres dans les semi-conducteurs.

Nichols et Merritt, Kennard, Wawilow et Antonow-Romanowsky ont cherché à prendre en considération les influences correspondantes, mais n'ont pas obtenu jusqu'ici de résultats assez satisfaisants. On a seulement réussi à établir que, en conséquence de la diminution des dimensions d'un cristal, et aussi par ce que les couches supérieures des matières phosphorescentes forment un écran pour les couches inférieures, il peut résulter une certaine diminution, d'ailleurs insignifiante, de la vitesse de la décroissance. Par contre, la présence des électrons libres doit produite une accélération notable de la décroissance dans les derniers stades du processus, quand le nombre des électrons libres dé passe le nombre des photoélectrons; dans ce cas, la décroissance, d'hyperbolique qu'elle était, doit peu à peu devenir exponentielle. En effet, on a pu quelquefois observer une vitesse de décroissance de rapidité anomale aux derniers stades de la décroissance.

III. Recherches sur le mécanisme d'émission des substances phosphorescentes à base d'acide borique.

Des résultats tout à fait différents ont été obtenus pour une autre espèce de substances phosphorescentes, notamment: pour les substances phosphorescentes à base d'acide borique de Tiede et pour les matières phosphorescentes basées sur  $Al_2$  ( $SO_4$ )<sub>3</sub> + 18  $H_2O$  de Travnicek.

La préparation de ces corps se fait en éloignant partiellement l'eau de la substance qui sert de base et en introduisant à sa place les molécules de certaines substances organiques.

En 1922, R. Tomaschek<sup>12</sup>) a effectué des expériences minutieuses sur la luminescence des matières phosphorescentes à l'acide borique

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>) R. Tomaschek, Ann. d. Phys., 67, 612, 1922.

et il est arrivé à la conclusion que le mécanisme de leur luminescence est semblable au mécanisme de la luminescence des matières phosphorescentes alcalino-terreuses. Pour les matières phosphorescentes activées au moyen du phénanthrène, il a trouvé une loi de décroissance complexe, exprimée par la somme de quatre fonctions exponentielles. Dans nos expériences. V i n o k u r o v<sup>13</sup>) et moi, nous avons pris comme activateurs des matiéres colorantes: l'uranine, l'éosine, l'érythrosine, l'esculine et l'acide naphtionique. Le spectre de luminescence consistait dans tous les cas d'une bande



Fig. 10.

de luminescence extrêmement large qui couvre presque tout le spectre visible. L'expérience se faisait aux deux parties attenant à l'extrémité du spectre; on a pu constater en cette occurrence que la loi de décroissance est tout à fait la même pour la partie jaune que pour la partie bleue du spectre. La décroissance de cette classe de matières phosphorescentes suit strictement la loi exponentielle (1) (dans ces expériences l'intensité de la luminescence variait dans une proportion de 1 à 100).

L'étude de décroissance en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice n'a montré aucun changement de la décroissance pour une augmentation de l'excitation de 50 fois.

<sup>13</sup>) W. L. Lewschin and L. A. Vinokurov, Phys. ZS. d. Sowjetunion, 10, 10, 1936. La fig. 10 présente la décroissance des matières phosphorescentes boriques, pour différents activateurs (I — uranine, II — éosine, III — érythrosine, IV — esculine, V — acide naphtionique).



Dans les fig. 11a et 11b est donnée la décroissance des matières phosphorescentes (uranino - boriques) pour des concentrations différentes de l'activateur (uranine):  $I = 1.10^{-4}$ ,  $II = 3.10^{-4}$ ,  $III = 6.10^{-4}$ ,  $IV = -3.10^{-3}$  g/g. Ces dernières figures montrent le grand changement de l'intensité initiale de la luminescence et le changement relativement faible de  $\tau$  déterminé par l'inclinaison de ces lignes en fonction de la concentrationde l'activateur.

]		a	b	1	e	a	u	Ш	
---	--	---	---	---	---	---	---	---	--

Activateur	C g/g	τsec	I <sub>0</sub>	
	1.10-4	1,00		
Unoning	3.10-4	0,97	1,00	
Uranine	6.10-4	0,95	_	
	3.10 <sup>-3</sup>	0,66		
Êosine	3.10-4	0,84	0,07	
Érythrosine	3.10-4	0,55	0,01	
Esculine	3.10-4	0,85	0,16	
Acide naphtionique	3.10 <sup>4</sup>	1,50	0,02	

La fig. 12 représente la décroissance de la luminescence des matières phosphorescentes basées sur  $Al_2$  (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 18  $H_2O$ , activées par l'uranine: 1 — ( $\lambda = 460 - 495 \text{ m }\mu$ ), 2 — ( $\lambda = 550 - 620 \text{ m }\mu$ ).



Fig. 12. .

Dans le tableau II nous donnons les valeurs de  $\tau$  pour les matières phosphorescentes du type mentionné, correspondant à différents activateurs et à différentes concentrations de ceux-ci. Le caractère strictement exponentiel de la décroissance des matières phosphorescentes boriques témoigne d'une diversité essentielle entre le mécanisme de leur luminescence et le mécanisme de la luminescence des matières phosphorescentes du sulfure de zinc et alcalino - terreuses; leur excitation n'est pas accompagnée d'un détachement complet de l'électron.



Jean Perrin (Paris).

## L'induction moléculaire').

(Manuscrit reçu le 23 mai 1936).

I. Molécules activées.

Nous savons, grâce aux succès de la Théorie cinétique des gaz, que deux molécules peuvent se heurter, dans un choc élastique où l'énergie cinétique et l'impulsion se conservent, et après lequel les deux molécules se retrouvent inchangées.

Je veux attirer l'attention sur un autre mode d'interaction moléculaire, pouvant se produire à distance franchement plus grande, interaction qui respecte l'individualité des molécules, mais non leur énergie interne.

Cette notion nouvelle est dérivée de celle de l'activation moléculaire, introduite par Arrhénius (1889) en vue d'expliquer la grande influence de la température sur les vitesses des réactions chimiques.

On sait en effet que, par exemple, au voisinage de la température ordinaire, un échauffement de  $10^{\circ}$ , qui change peu les conditions moyennes des rencontres moléculaires, peut suffire à doubler ou tripler ces vitesses. A r r h é n i u s l'expliquait en supposant que la réaction se produit, non pas entre les molécules constitutives des corps que nous savons reconnaître et doser, mais entre des *formes activées* de ces molécules, ayant une énergie interne plus grande et dont la proportion, toujours extrêmement faible, croît très rapidement avec la température.

1) Conférence présentée à la Réunion par M. Francis Perrin.

Écrivant, en effet, que l'espèce activée (concentration  $\gamma$ ) est en équilibre chimique avec l'espèce stable (concentration c), Arrhénius montrait que la Thermodynamique exige

$$\frac{\gamma}{c} = b e^{-\frac{W}{RT}}$$

(où b est constant et où W désigne l'énergie d'activation par moléculegramme) et il en déduisait, pour exprimer l'influence de la température sur les vitesses de réaction, une loi exponentielle qui, en effet, est bien vérifiée par l'expérience.

On était dès lors en droit de penser que l'énergie interne moléculaire peut varier, mais de façon discontinue, par un *quantum* défini. Et que, en général, la matière d'une molécule peut exister, soit sous la forme stable ordinaire, soit sous une forme activée instable, le passage d'un état à l'autre, par activation ou désactivation, se produisant selon des probabilités fixées par le milieu et la température.



Fig. 1.

Si les seules formes possibles sont a et  $\alpha$ , l'histoire d'une molécule en fonction du temps se représentera schématiquement par la figure suivante, où je porte l'énergie interne en ordonnée et le temps en abscisse, avec activations et désactivations successives, séparées par des intervalles de temps dont les valeurs moyennes mesurent les vies moyennes dans l'état stable et dans l'état activé.

Si d'autres états stationnaires sont possibles, la série des avatars se complique. Par exemple il se peut que la forme  $\alpha$  (qui régénère directement selon une probabilité définie la forme stable) se métamorphose selon une autre probabilité définie, et avec expulsion d'un quantum moindre w', en molécule *métastable*<sup>1</sup>), ne pouvant, elle, régénérer directement  $\alpha$ , mais

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) C'est en imaginant ces molécules métastables A que j'ai pu expliquer (1925) la phosphorescence et la thermoluminescence. Francis Perrin a montré que, beaucoup plus durables que les molécules instables  $\alpha$ , avec une réserve d'énergie comparable, elles jouent un rôle important dans les réactions photo-chimiques.

Audubert enfin a expliqué par interaction entre molécules métastables la production de photons aigus dont il a découvert l'émission en de nombreuses réactions (1935).

pouvant en réabsorbant w', reprendre la forme  $\alpha$  (Fig. 2) à partir de laquelle la régénération  $\alpha a$  finit toujours par se produire. En tout cas, quels que soient les avatars possibles, et selon la *microréversibilité* admise (eu adjonction au Principe de Carnot) depuis Boltzmann (tout pro-



cessus A B de transformation est, dans l'équilibre thermique, exactement compensé par le processus B A inverse), la natalité des molécules  $\alpha$  qui pro viennent de l'état a par un certain processus, est exactement égale à la na talité des molécules a qui proviennent de l'état  $\alpha$ , par renversement exact de ce processus.

## 2. Origines de l'activation.

L'activation d'une molécule peut sans doute se produire aux dépens de l'énergie d'agitation moléculaire. Et, dans l'équilibre thermique, selon le principe de microréversibilité ce processus est en moyenne exactement balancé par le processus inverse: accroissement d'énergie cinétique pour deux molécules, dont l'une se désactive et redevient normale.

D'autre part, on peut également supposer <sup>1</sup>) que l'activation se produit aux dépens de la radiation isotherme où baignent forcément les molécules d'un milieu en équilibre thermique. Le processus inverse (désactivation d'une molécule avec émission de lumière), ayant obligatoirement la même importance.

Agitation moléculaire et radiation thermique se partageraient ainsi les activations. Cela est en accord avec nos observations familières sur l'équivalence, dans leurs effets, de la conductibilité moléculaire et du rayonnement: on se chauffe les mains au Soleil, aussi bien qu'en les trempant dans de l'eau chaude.

Bref, en régime permanent, la natalité  $N_{a\alpha}$  en molécules activées à partir de l'état stable *a* est la somme de deux natalités (évidemment proportionnelles à la concentration *c* en molécules ordinaires), l'une *m'c* due à l'agitation, l'autre *m"c* due à la radiation, à chaque instant compensées

<sup>1)</sup> De façon indépendante, Trautz, Jean Perrin, Jacques Duclaux. Lewis.

par mortalités égales, restituant les quanta d'activation respectivement à l'agitation moléculaire et à la radiation. Il s'agit là d'égalités statistiques et il est bien entendu que telle molécule qui a été activée par l'agitation peut très bien subir la désactivation lumineuse: la molécule activée ne se souvient plus du mécanisme par lequel elle a été activée.

### 3. Équilibre entre matière et radiation.

Considérons spécialement la natalité m''c due à la radiation. Sandoute la partie activante de cette radiation est une lumière simple, de fré quence  $\nu$  (isochrone avec quelque vibration possible dans la molécule). Et le coefficient m'' d'activation sera vraisemblablement de la forme  $sl_{\nu}$ proportionnel à l'intensité  $I_{\nu}$  de la radiation activante, le facteur s mesurant la sensibilité, à cette radiation, de la molécule activable.

La mortalité inverse (molécules désactivées avec émission de lumière) sera  $\mu''\gamma$ , égale à m''c, en sorte que m'' ou  $sI_{\nu}$  égale  $\mu''\gamma/c$ . D'après l'expression précédemment trouvée pour  $\gamma/c$ , l'intensité de la lumière activante est donc reliée à l'énergie d'activation par la relation

$$sI_v = p_v'' be^{-W/RT}$$

On sait que pour T infini, toute intensité  $I_{\nu}$  composante du rayonnement isotherme devient infinie. Il est donc impossible, bien que la désacti vation n'exige pas d'énergie, que  $\mu''$  se réduise à une valeur fixe  $\mu_0$  correspondant à une mortalité spontanée invariable.

D'autre part E in stein a pensé, en analogie avec la loi connue de l'équilibre entre résonateurs et rayonnement isochrone, que la lumière qui peut "emplir" un résonateur peut également le "vider" avec une probabilité proportionnelle à son intensité. Le coefficient  $\mu$ " ne peut cependant se réduire à un terme  $\sigma I_{\nu}$ , sans quoi l'équation précédente, après division par  $I_{\nu}$  imposerait T constant, ce qui est absurde.

Il est donc raisonnable de penser que le coefficient  $\mu''$  est de la forme  $(\mu_0 + \sigma I_\nu)$ ,  $\mu_0$  correspondant à une mortalité spontanée fixe, et  $\sigma I_\nu$  à une mortalité provoquée par la lumière même qui peut activer la molécule mais peut également la désactiver. Le coefficient *b* est alors forcément égal à  $\sigma/s$ . comme on le voit en faisant croître *T* indéfiniment, et l'équation précédente devient

$$\frac{\mu_0/\sigma}{e^{-W/RT}-1}=I_y.$$

Puisque d'autre part, selon la loi (thermodynamique) de Wien, l'intensité  $l_v$  doit être de la forme  $v^3 F(v/T)$  où F est une fonction universelle, on trouve, par une identification évidente, désignant par C et H deux constantes, trois équations bien remarquables

$$\frac{\mu_0}{\sigma} = C v^3; \quad W = Hv; \quad I_v = \frac{C v^3}{e^{-Hv/RT} - 1}$$

Le lecteur reconnait dans la troisième l'équation célèbre de Planck (1900), qui donne la répartition des lumières simples composantes du rayonnement isotherme, grâce au fait que chacune d'elles doit pouvoir se trouver en équilibre statistique avec les molécules qu'elle est capable d'activer.

L'égalité de W et de  $H\nu$ , découverte par Bohr (1913) dans le cas particulier des états stationnaires possibles pour l'atome d'hydrogène, exprime une loi, plus importante encore peut-être, des échanges d'énergie entre Lumière et Matière, à savoir que:

Le quantum d'activation est le même pour toutes les sortes de molécules que peut activer une même lumière simple.

#### 4. Absorption. Photons. Fluorescence.

Pensons à la lumière simple de fréquence  $\nu$ , disons bleue, qui en tant que composante de la radiation en équilibre présente dans une enceinte isotherme, a le pouvoir d'activer les molécules d'une certaine sorte qu'elle y rencontre, en leur fournissant le quantum d'énergie  $h\nu$ , égal à  $\nu H/N$ 



Fig. 3.

(N étant le nombre d'Avog a dro). Un rayon de cette même lumière, venu cette fois de l'extérieur avec une intensité l quelconque, qui pénètre au travers d'une fenêtre transparente dans la même enceinte à température toujours pratiquement la même (Fig. 3) gardera le pouvoir d'y activer les molécules qui lui sont sensibles. Par ce fait il subira une *absorption*, discontinue à l'échelle moléculaire, chaque grain d'énergie absorbée valant  $h_{\gamma}$ . Les grains d'énergie ainsi absorbés brusquement, au sein de volumes minuscules, restent exactement les mêmes, si faible que devienne l'inten sité de la lumière excitatrice. Et nous avons vu que, pour cette même lu mière simple, ils sont encore les mêmes quand la nature de la molécule absorbante varie. Ils préexistent donc probablement dans cette lumière, d'autant plus écartés qu'elle est moins intense. Ce sont les *photons*, devinés par E in stein (1911).

Quand des molécules sont dans l'état activé, elles ne se souviennent pas du mécanisme qui les a activées. Des molécules activées par la lumière venue de l'extérieur se désactiveront donc selon les mêmes probabilités que celles qui sont activées thermiquement par l'agitation moléculaire ou par la radiation isotherme. En particulier, elles subiront la désactivation lumineuse dans la même proportion, mais comme elles sont beaucoup plus nombreuses (le rayon éclairant peut être, par exemple, cent milliards de fois plus intense que la lumière de même couleur dans la radiation isotherme) leurs désactivations lumineuses, au lieu de se noyer dans la radiation isotherme en constituant un élément indiscernable, vont réémettre en tous sens une lumière jaillie de tous les points de la trajectoire du rayon excitateur. Par là s'explique cette *fluorescence* qu'excitent sélectivement, dans certains corps, certaines lumières, et qui s'interprète ainsi comme somme discontinue d'éclairs minuscules accompagnant certaines désactivations <sup>1</sup>)

Nous venons de comprendre que l'énergie lumineuse absorbée par une substance fluorescente est présente dans la lumière excitatrice sous forme de photons ayant une existence individuelle. Si quelqu'autre énergie existait dans cette lumière, on pourrait la séparer en filtrant cette lumière par cette substance. Mais, en fait, quand l'affaiblissement est tel que la fluorescence n'est plus appréciable, aucun autre effet d'aucune sorte sur aucune matière ne peut plus être constaté. Il n'y a donc pas d'autre énergie dans la lumière de fréquence  $\nu$  que celle des photons de quantum  $h\nu$  que nous avons décelés.

Pour comprendre, d'autre part, la diffraction ou les interférences, qui prouvent que la lumière est transportée par des *ondes* obéissant au

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Jean Perrin (Conseil Solvay, etc. 1924). Je n'insiste pas ici sur l'explication (notamment parce que les états stationnaires sont déformés par les actions intermoléculaires) du fait qu'on observe le plus souvent, en milieu dense, des bandes d'absorption et de fluorescence, et non des raies. De même, la "règle de S tok e s" (fluorescence généralement un peu plus "grave" que la lumière excitante) s'explique par la possibilité d'activation, avec absorption d'un seul quantum donnant d'un coup un état stationnaire tournant ou oscillant, alors que la régénération peut se faire par étapes, l'arrêt (brusque) de la rotation ou de l'oscillation précédant la désactivation proprement dite.

Principe d'Huygens-Fresnel, il faut admettre que les photons sont guidés par les ondes luminifères, en nombre qui définit l'*intensité* de ces ondes en soi dépourvues d'énergie.

Le rendement de fluorescence, pour un milieu donné, sera le quotient du nombre des photons réémis, par le nombre des photons absorbés, nombre calculable à partir des mesures photométriques. Ce rendement est parfois très voisin de l'unité. C'est ainsi que, pour chaque raie du doublet D, la vapeur très raréfiée de sodium réémet, en tous sens, tous les photons absorbés. Même en milieu liquide (telle une solution alcaline de fluorescéine très diluée), la rendement de fluorescence peut être peu inférieur à l'unité (W a w i l o f f). Mais le plus souvent ce rendement est beaucoup plus petit.

L'éclat de la fluorescence, après que l'irradiation a cessé, proportionnel à la vitesse de désactivation, c'est-dire à  $(\mu_0 + \sigma I)$ , est donc proportionnel à  $(C\nu^3 + I)$ , et comme, sinon à température très élevée (disons supérieure à 10000°) l'intensité *I* d'une lumière simple visible, dans la radiation isotherme, reste extrêmement petite vis-à-vis de  $C\nu^3$ , on voit que l'éclat doit être pratiquement indifférent à la température.

Après l'irradiation, la concentration des molécules activées décroit à chaque instant proportionnellement à cette concentration même; l'éclat résiduel, qui lui est proportionnel, est donc de la forme  $ke^{-\frac{\Theta}{\Theta}}$ , où  $\Theta$  est la vie moyenne de la molécule activée. Cette vie moyenne est donc calculable d'après la rapidité de décroissance de la fluorescence après l'excitation (B e c q u e r e l, G a v i o l a). Elle est aussi calculable (F. P e r r i n) d'après la polarisation de la fluorescence pendant l'irradiation (polarisation, en effet, d'autant plus faible que la molécule activée subsiste plus longtemps après excitation, ce qui lui donne plus de temps pour changer son orientation). Généralement de l'ordre du cent millionième de seconde, cette vie moyenne peut atteindre l'ordre du millième de seconde pour d'indiscutables fluorescences (sels d'uranyle: F. P e r r i n et D e l o r m e), pratiquement insensibles à la température, et il se peut que pour certains corps elle soit encore beaucoup plus longue.

#### 5. Phosphorescence.

Certains corps, après irradiation, restent lumineux pendant un temps qui peut atteindre plusieurs heures. Ces corps, appelés *phosphorescents*, sont généralement des solutions solides étendues de certains "phosphorogènes" (sulfures transparents contenant des traces de cuivre ou de manganèse, chaux calcinée avec quelques millièmes de terres rares, etc.). Il n'est pas exclu que certaines de ces phosphorescences soient des fluorescences à très longue vie moyenne, mais on doit classer à part celles qui sont sensibles aux variations de température. Tel sulfure, par exemple, qui luisait faiblement devient très brillant dans l'eau bouillante, mais obscur dans l'air liquide. De même, divers minéraux, tels que le spath fluor ou la craie, s'illuminent vivement (puis redeviennent obscurs), quand on les échauffe vers 300°, dissipant ainsi en quelques instants l'énergie absorbée durant des millénaires sous l'action de faibles radiations pénétrantes. C'est la thermoluminescence.

J'ai fait observer (1925) que ce phénomène révèle une différence de nature, et non seulement de degré, entre la fluorescence et la phosphorescence. Cette phosphorescence, véritable *fluorescence retardée* s'explique si (Fig. 2) la molécule activée peut, au lieu de régénérer la molécule stable *a*, donner par une désactivation très incomplète une molécule métastable *A*, laquelle, empruntant à l'agitation thermique le faible quantum nécessaire, régénère l'état instable  $\alpha$ , qui de nouveau engendre *A*, et ainsi jusqu'à ce qu'enfin, une fois, se produise la désactivation directe  $\alpha a$  (toujours possible à partir de  $\alpha$ ). Si on élève la température, l'activation thermique *A* devient beaucoup plus fréquente, ce qui épuise rapidement la réserve de molécules métastables et s'accompagne, avec thermoluminescence, de la disparition du corps métastable engendré par l'irradiation.

## 6. Part de la radiation dans les activations et les réactions chimiques.

La conception de la fluorescence que je viens d'exposer m'a permis de répondre (1928) à la question posée sur la proportion suivant laquelle, dans l'équilibre isotherme, agitation moléculaire et radiation interne se partagent les activations moléculaires. Il suffit d'observer que, une fois activée, la molécule se désactive selon des probabilités où la cause d'activation n'intervient pas. Si donc, *dans le milieu donné*, le rendement, mesurable, de la fluorescence provoquée par une illumination extérieure est disons de un quart, c'est que aussi le quart des molécules qui sont activées dans le régime permanent isotherme se désactivent avec émission de lumière, et par suite c'est que, dans cet équilibre thermique où tout processus de transformation est compensé par le processus exactement inverse, le quart des molécules qui s'activent le font aux dépens de la radiation interne. Ou bien:

La part que prend la radiation isotherme nécessairement présente au sein d'un milieu de température donnée, dans l'activation purement thermique des molécules d'une certaine sorte, est égale au rendement de fluorescence mesuré à cette température, dans ce milieu éclairé par la lumière que peuvent absorber ces molécules.

En termes précis,  $\rho$  étant ce rendement de fluorescence, les natalités m'c (due à l'agitation) et m"c (due à la radiation) sont telles que:

$$\frac{m''}{m'} = \frac{\rho}{1-\rho}$$

#### 7. Induction moléculaire.

Ce n'est pas, au reste, par chocs mécaniques, que l'agitation moléculaire active une proportion importante des molécules activées. Nous allons le comprendre en discutant l'influence de la concentration sur le rendement de fluorescence, influence qui va nous révéler un mode nouveau d'intéraction moléculaire.

Déjà S t o k e s avait signalé (1852) que l'éclat d'une solution fluorescente d'épaisseur fixée, qui grandit d'abord avec la concentration, passe généralement par un maximum (optimum de fluorescence) puis décroît et tend vers zéro, en sorte que les solutions concentrées sont généralement obscures. Cela tient (J. P e r r i n) à ce que le rendement de fluorescence a sa valeur la plus grande pour une dilution infinie<sup>1</sup>) et décroît sans cesse quand la concentration grandit. De façon plus précise, le rendement de fluorescence décroît comme l'exponentielle  $e^{-kc}$  où k est égal à l'inverse de la concentration  $c_0$  qui donne son éclat optimum à une couche très mince de solution (F r a n c i s P e r r i n, 1924).

En d'autres termes, la proportion des désactivations cinétiques grandit lorsque les molécules stables s'approchent les unes des autres et s'approchent des molécules activées <sup>2</sup>).

Cela suggère qu'une molécule activée peut se désactiver au voisinage d'une molécule stable, les deux molécules prenant alors un excès d'énergie cinétique égal au quantum d'activation disparu. Le phénomène réciproque (ralentissement de deux molécules qui se précipitent l'une vers l'autre, avec activation de l'une des molécules) sera possible. C'est ce double genre d'intéraction que j'ai appelé *induction moléculaire* (1924).

<sup>1)</sup> Règle établie dans mon laboratoire par Lépine (1914).

<sup>2)</sup> Ce n'est pas le rapprochement entre molécules activées qui intervient, car, pour une solution donnée, le rendement de fluorescence est indépendant de l'intensité de la lumière excitatrice (Knoblauch) donc indépendant du rapprochement des molécules activées dans cette solution.

Cette induction moléculaire implique une sélectivité remarquable, car il ne peut pas s'agir d'intéraction avec des molécules du solvant, intéractions qui seraient pratiquement les mêmes, aux fortes ou aux faibles dilutions: par exemple, puisque le rendement de fluorescence peut atteindre l'unité pour de la fluorescéine, c'est que la fluorescéine activée ne peut se désactiver en projetant une molécule d'eau, donc réciproquement (micro réversibilité) elle ne peut être activée par arrêt d'une telle molécule<sup>3</sup>)

Une théorie qualitative est la suivante: (Francis et Jean Perrin, 1924):

Une molécule activée est comparable à un oscillateur excité; quand cet oscillateur est à notre échelle, nous savons que, si un résonateur synchrone est au voisinage, l'induction électromagnétique y développe un courant, avec, selon la différence de phase, attraction ou répulsion; quand l'oscillateur est moléculaire, son énergie ne pouvant varier que par quanta. ce qui subsiste de cette induction électromagnétique impliquera qu'il y a, dans le temps dt, une probabilité Adt de passage du quantum d'activation sur la molécule voisine (transfert d'activation), et, si les molécules sont mobiles, qu'il y a une probabilité Bdt de transformation du quantum en énergie cinétique (désactivation non lumineuse). L'induction molécu laire se produit donc de deux façons: avec brusque transfert d'activation. ou avec désactivation cinétique communiquant brusquement de l'impulsion à la molécule désactivée, et à une molécule stable identique.

Cette dernière probabilité semble devoir s'annuler si le milieu de vient absolument rigide (donc probablement elle devient d'autant plus faible que le milieu devient plus solide et dur). Et en effet, j'ai observé (1925) que telle solution concentrée (par exemple d'esculine dans la glycérine) obscure à la température ordinaire, est brillamment fluorescente dans l'air liquide (solution devenue vitreuse), ou encore que l'éclat de cristaux de faible dureté (par exemple naphtionate de sodium à la tempé rature ordinaire) grandit beaucoup à basse température en même temps que la dureté grandit. J'ai de même observé que, à une même température (celle de fusion) et sensiblement pour la même concentration, le phénanthrène liquide, éclairé par la lumière qu'il absorbe, reste obscur, alors que le phénanthrène cristallisé manifeste alors une vive fluorescence.

Le transfert d'activation par saut du quantum sur une molécule voisine, laquelle n'a pas en général exactement même orientation que la

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) La sélectivité n'existerait pas dans le cas où l'activation serait de genre tel que le rendement de fluorescence ne décroisse pas avec la concentration. C'est probablement en particulier ce qui arrive pour l'activation qui consiste dans la mise en rotation de la molécule: alors le choc avec une molécule quelconque peut être efficace.

molécule désactivée, se traduit (Francis Perrin) par le fait que la polarisation de fluorescence diminue lorsque la concentration croît. On peut ainsi s'assurer que le transfert brusque est fréquent pour des distan ces qui peuvent atteindre le centième de micron, très supérieur aux dia mètres moléculaires, en sorte que ce transfert est sans rapport aucun avec un choc (d'autant que l'impulsion de chaque molécule reste alors inchangée).

Il est possible que la désactivation cinétique ne soit notable què distance beaucoup plus faible, chaque quantum bondissant de molécule en molécule jusqu'à ce qu'il atteigne une molécule très proche d'une autre, la probabilité Cdt de désactivation cinétique devenant alors très grande (Francis Perrin, 1931).

Dans tous les cas, il s'agit d'un mode d'interaction moléculaire qui n'a pas la nature d'un choc mécanique: réciproquement, *les activations* cinétiques ne sont pas dues à des chocs ordinaires <sup>1</sup>).

## 8. Induction de résonance.

L'induction moléculaire, soit cinétique, soit par transfert, qui se produit entre molécules de même sorte, doit se produire aussi entre molécules "de même couleur" (capables d'absorber les mêmes quanta). Et j'ai, en effet, montré par l'expérience que, de façon générale, l'addition d'une substance de même couleur (ou de couleur un peu plus grave) (résonance lâche)<sup>1</sup>) (mais jamais de couleur plus aigüe, car le quantum nécessaire ne serait pas fourni par la désactivation) étouffe les fluorescences: c'est *l'in* duction de résonance (par exemple du sulfate de cuivre ammoniacal su: la fluorescéine).

Ici l'induction de résonance se traduit par désactivation cinétique L'induction de résonance, avec transfert d'activation, paraît d'autre part expliquer les *fluorescences sensibilisées* en milieu gazeux (Franck et Cario).

Par exemple, la raie ultra-violette 2537 Å du mercure excite, dans le mélange de vapeurs de thallium et de mercure, la raie verte du thallium. qu'elle n'excite dans aucune de ces deux vapeurs pures.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Cette conclusion ne serait plus valable si l'activation n'était pas sélective. Par exemple, la mise en rotation d'une molécule, se faisant par quanta (Nernst), peut être regardée comme une activation: elle peut cependant être produite (ou arrêtée) par chocs ordinaires.

<sup>1)</sup> Probablement grâce aux vibrations possibles, avec même explication que pour la règle de Stokes.

Cela tient sans doute au fait que le thallium a un état activé d'énergie un peu inférieur à celui où la raie 2537 À amène l'atome de mercure. Et ce dernier atome, une fois excité, peut, par induction de résonance approchée, activer l'atome de thallium. D'autre part la désactivation de ce thallium (qui, faite d'un seul coup et avec émission lumineuse, émettrait un photon ultra-violet), se fait généralement par étapes, et c'est au cours de l'une de ces étapes que la raie verte du thallium est émise.

Le transfert d'activation par induction de résonance peut aussi être observé en milieu liquide, par fluorescence sensibilisée (N. C h o u c r o u n). Il suffit de mélanger à la solution d'un corps A, faiblement fluorescent, un corps B de couleur un peu plus grave, et franchement fluorescent. Excitant maintenant par une lumière franchement absorbée par A, et à laquelle B est peu sensible, on voit apparaître, dans la solution mixte, la fluorescence de B avec une intensité qu'elle n'atteindrait pas alors en l'absence de A. (Au contraire, la fluorescence de B est diminuée par la présence de A).

Il va de soi (F. Perrin) que l'induction avec transfert d'activation et l'induction avec désactivation cinétique (non lumineuse) pourront se produire, et très énergiquement, entre les diverses parties, forcément très voisines, d'une même molécule (par exemple avec résonance *exacte*. dans le sulfate neutre de quinine ou dans les polymères du bleu de méthylène; mais la résonance *approchée*, entre deux parties différentes d'une molécule, sera plus fréquente encore). Cela fait comprendre qu'une fluorescence notable accompagne somme toute assez rarement l'absorption de la lumière.

Enfin, l'induction moléculaire, par résonance exacte ou approchée, joue probablement un grand rôle dans les réactions chimiques AA' impliquant passage par une molécule fugitive d'addition, c'est-à-dire dans un nombre immense de réactions. Notamment, en ce qui regarde la dissociation spontanée d'une telle molécule, en conséquence de la désactivation cinétique de telle de ses parties, pouvant entraîner plus qu'une oscillation interne, c'est-à-dire la rupture de la molécule d'addition, avec apparition du système A' aussitôt dispersé.

#### 9. Activation par électrons. Induction forcée.

En outre des vibrations de période fixée, caractéristiques d'un résonateur tel qu'un tuyau ou une corde, l'acoustique nous a fait connaître des vibrations forcées, comme celles d'une table d'harmonie (piano, violon) qui se laisse entraîner par tout ébranlement périodique. La comparaison, immédiate pour l'induction moléculaire, en ce qui regarde la résonance, par interaction de deux molécules synchrones, se poursuit en ce qui regarde les vibrations forcées, dans l'interaction d'une molécule quelconque et d'un électron.

D'abord, tandis qu'une molécule lancée vers une autre ne peut l'activer que si elle est "de même couleur", un électron assez rapide peut, en s'arrêtant, activer n'importe quelle molécule. Par exemple, des rayons cathodiques excitent la fluorescence de la vapeur de sodium dès que leur potentiel dépasse le *potentiel de résonance* pour lequel l'énergie cinétique de l'électron depasse juste le quantum  $h\nu$  d'activation de l'atome de sodium ( $\nu$  étant la fréquence de la lumière de fluorescence).

Le processus inverse est dès lors possible (microréversibilité). C'està-dire qu'une molécule activée peut se désactiver en projetant un électron situé en son voisinage (Klein et Rosseland). Les désactivations lumineuses (fluorescence), seront donc rendues moins nombreuses, ou même seront pratiquement supprimées, par la présence d'électrons libres à une concentration suffisante.

L'expérience n'a pas été faite sous cette forme. Mais il est sans doute équivalent de rechercher si la présence de molécules possédant un électron faiblement lié (c'est-à-dire aisément oxydable) ne permet pas d'étouffer toute fluorescence (Francis Perrin, 1928).

Tel est le cas pour l'iodure de potassium qui, dissout dans une solution fluorescente qu'il n'attaque pas chimiquement (spectre d'absorption inchangé) en supprime la fluorescence. Et tel est le cas (F. Perrin) pour toutes substances franchement oxydables.

Ces substances, dont la présence peut beaucoup réduire la vie moyenne de la molécule activée, fonctionneront comme *catalyseurs négatifs*, réduisant la vitesse des réaction photochimiques ou par "chaines" auxquelles peut prendre part cette molécule activée (F. Perrin).

#### Conclusion.

En résumé:

Les molécules peuvent généralement être activées, c'est-à-dire prendre des états stationnaires d'énergie interne augmentée. Ce sont ces états soit instables, soit métastables) qui interviennent dans les réactions de vitesse croissante avec la température.

L'activation peut se produire par absorption d'un photon, la désactivation inverse donnant l'éclair élémentaire constitutif de la *fluorescence*. Elle peut également être produite aux dépens de l'énergie cinétique des molécules voisines. Dans l'équilibre thermique, la recherche de la proportion selon laquelle les photons de la radiation interne et l'énergie de l'agitation ther mique se partagent les activations, se ramène à la mesure d'un rendement de fluorescence.

L'activation produite aux dépens de l'agitation moléculaire se réalise sélectivement grâce à un processus qui n'est pas de la nature des chocs envisagés par la Théorie cinétique, mais s'apparente à l'induction électro magnétique.

Cette induction se produit par *résonance* avec une molécule synchrone voisine, soit avec désactivation de cette dernière (transfert d'activa tion), soit avec diminution de l'énergie cinétique des deux molécules; elle peut être également *forcée* par le ralentissement d'un électron.

Selon les processus inverses, une molécule peut se désactiver en présence d'une molécule synchrone soit en l'activant, soit en augmentant l'énergie cinétique des deux molécules: elle peut aussi se désactiver en projetant un électron libre ou peu lié.

Enfin tout équilibre chimique A = A' suppose une molécule d'addition qui, par induction interne, peut exploser de deux façons différentes, projetant des molécules A ou des molécules A', avec éventuellement des photons <sup>1</sup>).

#### DISCUSSION.

#### M. S. Pieńkowski:

Comment peut-on justifier la nécessité d'un apport d'énergie additionnelle au moment où le centre activé du phosphore passe de l'état métastable à l'état non excité, c'est à d. au moment de l'émission de la lu mière? L'influence de la température sur la phosphorescence se ferait également sentir si les chocs jouaient seulement le rôle perturbateur amenant la libération de l'énergie accumulé lors de l'excitation; nous connaissons bien les raies normalement interdites et dont l'émission est rendue possible par l'action des chocs. Est-il donc absolument nécessaire qu'avant l'émission le centre activé reçoive de l'énergie?

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Une réaction chimique émettra donc un spectre, intense ou faible. Au du bert a réalisé des *compteurs de photons*, appropriés à leur étude. Il a découvert l'émission (en très petit nombre) de photons particulièrement aigus, dus sans doute à la possibilité que deux molécules d'addition s'unissent en un complexe plus élevé se dissociant directement avec émission d'un seul photon, en molécule stable ordinaire a ou a'.

## M. F. Perrin:

Si les chocs intervenaient seulement pour rendre possible l'émission de la lumière, sans apport d'énergie, l'influence de la température serait faible. On ne peut comprendre une forte influence de la température que si de l'énergie doit être fournie au centre activé métastable (facteur exponentiel maxwellien).

M. P. Pringsheim:

1) Ich möchte darauf hinweisen, dass die hier gegebene Auffassung des Phosphoreszenzmechanismus nur, in eine modernere Sprache übersetzt, genau die Len ar dsche Darstellung wiederholt; die Bindung des abgetrennten Photoelektrons in einer neuen Gleichgewichtslage unter gleichzeitiger Energieabgabe an die Wärmebewegung, sodass es nur unter Energieaufnahme aus der Wärmebewegung in die Anfangslage zurückkehren kann, entspricht genau dem Übergang in ein metastabiles Niveau, das energetisch unterhalb des durch Einstrahlung direkt erreichten Zustandes gelegen ist.

2) Ich glaube doch, dass man alle Prozesse, bei denen ein metastabiles Zustand zwischen Erregung und Lichtemission zwischengeschaltet ist, und deren Dauer daher prinzipiell temperaturabhängig ist, in Übereinstimmung mit Herrn Perrin als Phosphoreszenz bezeichnen sollte: dabei ist es unwesentlich, ob von dem metastabilen Niveau aus wieder das ursprüngliche Erregungsniveau oder ein anderes Niveau durch Wärmezufuhr erreicht wird, aus dem dann die Lichtemission erfolgt; d. h. das Schema ist allgemeiner als bei Perrin Terrin

3) Es gibt doch auch zahlreiche organische Substanzen, die stark auslöschend wirken, ohne Absorptionsbanden in der Nähe der Fluoreszenzbande des fluoreszierenden Farbstoffes zu besitzen; ich bin darum etwas skeptisch, ob in anderen Fällen wirklich diese "induction moléculaire" durch Resonanzwirkung eine Rolle spielt.

M. F. Perrin:

D'accord pour les deux premières remarques du Prof. Pringsheim.

3. L'exemple le plus simple de corps incolore diminuant, sans résonance possible, l'intensité des fluorescences, est l'iodure de potassium KI. C'est l'ion I qui agit, et l'on peut comprendre qu'il désactive une molécule activée voisine car il porte un électron peu lié, qui intervient sans doute à peu près comme un électron libre qui peut être projeté en désactivant la molécule activée par un choc de 2-e espèce (inverse de l'activation par choc électronique). Toutes les substances incolores qui inhibent les fluorescences sont des substances facilement oxydables qui ont un électron peu lié. La désactivation des molécules fluorescentes activées doit être dans tous ces cas due à un transfert électronique, c'est-à-dire à une oxydoréduction, en général réversible et ne faisant pas intervenir directement la substance fluorescente, car l'électron arraché se fixe sans doute, au moins passagèrement, sur une autre molécule (ou ion).

L'arrachement d'un électron peu lié par un mécanisme analogue à un choc de deuxième espèce sur un électron libre, est possible alors même que son arrachement photoélectrique est presque impossible (absorption faible, substance incolore), puisque pour un électron libre le choc de deuxième espèce est possible et l'absorption photoélectrique impossible (conservation de l'impulsion).

Au contraire, la désactivation d'une molécule fluorescente par transfert de l'énergie sur une molécule non fluorescente (se désactivant sans émission) n'est possible que si la deuxième molécule peut être activée par l'énergie disponible, et elle ne se produira à une distance notable que si un moment dipolaire est associé à cette activation, c'est-à-dire si la deuxième molécule possède une bande d'absorption recouvrant au moins en partie la bande d'émission de la molécule fluorescente (résonance).

M. R. Tomaschek:

1) Mir scheint die im obigen Vortrag gegebene Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz, wenigstens für die eigentlichen Phosphoreszenzerscheinungen mit langer Nachtleuchtdauer, starker Ausleuchtung und Tilgung, u. s. w., nicht genügend. Es scheint vielmehr bei diesen so zu sein, dass die Erregung (und die erregende Absorption) in einem ganz anderem Mechanismus erfolgt als die Emission und dass die letztere in allen diesen Fällen erst durch Übertragung vom Absorptionsort zum Emissionsort erfolgt und dass gerade dieser Zwischenmechanismus und die dadurch bedingte Unterbrechung des Energieflusses für die so dauernde Energieisolation wesentlich mit verantwortlich ist.

2) Es wurde erwähnt, dass es schwer sei, die sensibilisierte Fluoreszenz nachzuweisen, da die Emissionsbanden so breit sind. Es könnten hier mit Vorteil Lösungen von Mischungen von Farbstoffen mit fluoreszierenden seltenen Erden, z. B. Europium oder Terbium, oder Mischungen solcher Erden mit möglichst verschiedener Erregungsverteilung benutzt werden. Francis Perrin.

# Diminution de la polarisation de la fluorescence des solutions résultant du mouvement brownien de rotation.

Institut Henri Poincaré, Paris.

(Manuscrit reçu le 4 mai 1936).

1. La théorie de la fluorescence des solutions peut être développée simplement à partir de la conception quantique primitive des molécules activées (Jean Perrin [1]); l'absorption, associée à l'activation, et la réémission de lumière, associée à la désactivation, sont dans ce cas des phénomènes indépendants. Quel que soient en effet les conditions de l'activation, et l'état exact d'abord atteint. les fortes perturbations irrégulières dues au solvant, notamment le couplage très fort existant entre les mouvements d'oscillation des atomes constituants et les molécules environnantes, amènent la molécule électroniquement activée, en un temps très court par rapport à sa vie moyenne, dans un état à fluctations rapides, mais qui, en moyenne, dans un petit intervalle de temps quelconque, est toujours le même. La molécule est ainsi, pendant la presque totalité du temps qu'elle reste activée, dans un état complètement défini par la seule orientation de l'édifice moléculaire. Il en résulte qu'une molécule activée doit avoir, du moins dans une solution très étendue dans un solvant microscopiquement homogène (seul cas considéré ici), une probabilité instantanée constante de désactivation avec émission d'un photon associé à une onde dont les caractères moyens de polarisation sont déterminés invariablement par rapport à l'édifice moléculaire. Ces caractères de polarisation (composantes d'intensités et corrélations de phase) des ondes élémentaires de fluorescence ne sont en aucune façon influencés ou conditionnés par l'onde excitatrice; la polarisation globale de la lumière de fluorescence (découverte par F. W e i g e r t [2]) et sa dépendance vis à vis des conditions d'excitation sont donc dues seulement à l'anisotropie initiale de distribution des molécules activées, anisotropie qui résulte des variations de la probabilité d'activation avec l'orientation des molécules par rapport à l'onde excitatrice.

La polarisation de la fluorescence doit être maximum, pour une espèce donnée de molécules, si cette anisotropie subsiste intégralement pendant toute la durée de l'état activé, c'est-à-dire si les molécules gardent pendant cette durée une orientation fixe. Il doit en être sensiblement ainsi dans les milieux solides (ou vitreux), mais dans un liquide l'agitation thermique produira un mouvement brownien de rotation des molécules dissoutes, d'autant plus intense que la viscosité est plus faible, qui tendra à rétablir l'isotropie; la polarisation sera donc diminuée.

En précisant ces idées, dans le cas primordial d'absorptions et d'émissions *dipolaires*, on peut en déduire, d'une part, les limites extrèmes des valeurs des polarisations que l'on doit pouvoir observer dans les fluorescences des solutions, et, d'autre part, la diminition variable de polarisation, qui doit résulter des rotations thermiques des molécules [3, 4, 5, 6, 7, 8]. La vérification de ces conséquences justifiera pleinement la validité de l'hypothèse fondamentale de l'indépendance complète de l'absorption et de la réémission de la lumière par des molécules dissoutes.

2. Caractères généraux de la polarisation de la fluorescence des so lutions. L'absorption et l'émission étant supposées associées à des moments électriques oscillants dipolaires, lorsqu'un milieu fluorescent isotrope est excité par un faisceau de lumière parallèle dirigé suivant l'axe Oy d'un trièdre orthogonal Oxyz, et polarisé linéairement dans la direction de l'axe Oz, les conditions de symétrie imposent que l'ensemble des oscillateurs de réémission soit caractérisé (pour chaque fréquence) par les intensités  $L_1, L_2, L_3$  de trois vibrations, sans corrélation de phase, dirigées suivant les axes Ox, Oy, Oz, et que les intensités  $L_1$  et  $L_2$  soient égales.

$$L_1 = L_2. \tag{1}$$

Le taux de polarisation linéaire partielle<sup>1</sup>) de la lumière de fluorescence doit donc être nul dans la direction *Oz* du vecteur électrique de l'onde excitatrice, et atteindre la valeur maximum

<sup>1)</sup> Quotient de la différence des intensités de vibration maximum et minimum pour les divers azimuts autour de la direction de propagation, par la somme de ces intensités.

$$p = \frac{L_3 - L_2}{L_3 + L_2} \tag{2}$$

dans les directions perpendiculaires, et notamment dans la direction Ox. Cette valeur maximum p détermine, pour la fréquence considérée, le taux de polarisation de la fluorescence dans une direction quelconque pour une excitation de fréquence donnée, en lumière polarisée linéairement ou non polarisé (superposition de deux ondes de phases indépendantes polarisées dans des directions perpendiculaires).

L'observation, qui a confirmé ces résultats généraux, a montré que la polarisation de fluorescence p dépend de la fréquence de la lumière excitatrice, mais non le plus souvent de la fréquence pour laquelle on étudie la lumière réémise.

On a constaté de plus, ce qui ne semble pas nécessaire, qu'une excitation en lumière polarisée circulairement ne se distingue pas d'une excitation en lumière naturelle, aucune ellipticité n'ayant jamais été observée dans la lumière de fluorescence d'une solution. Ceci permet de supposer que les oscillateurs d'absorption et d'émission associés aux activations et désactivations des molécules fluorescentes connues sont des oscillateurs plus ou moins anisotropes, mais sans circularité aucune, et que par suite chacun est équivalent en moyenne à trois oscillateurs linéaires orthogonaux sans corrélation de phase (A. J a b ł o ń s k i [7]). Cette circonstance permet de traiter très simplement les questions relatives aux valeurs possibles des polarisations des fluorescences moléculaires, et de leur diminution par agitation thermique quand les molécules dissoutes sont sphériques et assez grosses pour qu'on puisse leur appliquer les lois du mouvement brownien établies en considérant le solvant comme continu.

3. Composition de rotations aléatoires. Mouvement brownien de rotation. Considérons une demi-droite, mobile autour de son extrémité O. d'abord écartée de sa position initiale  $OD_0$  d'un angle  $\omega_1$ , dans un azimut quelconque, puis de nouveau écartée de la position ainsi atteinte  $OD_1$  d'un angle  $\omega_2$  L'angle  $\omega$  fait par la direction finale  $OD_2$  avec la direction initiale  $OD_0$  est donné par la formule

$$\cos \omega = \cos \omega_1 \cos \omega_2 + \sin \omega_1 \sin \omega_2 \cos \psi$$

 $\psi$  étant l'azimut, autour de  $OD_1$ , du deuxième déplacement. Si l'on suppose que tous les azimuts  $\psi$  sont également probables, et que les angles  $\omega_1$  et  $\omega_2$ peuvent prendre des valeurs diverses régies par des lois statistiques indépendantes, on aura, en désignant les moyennes par un trait supérieur

22

FRANCIS PERRIN

$$\cos \psi = 0, \quad \overline{\cos^2 \psi} = \frac{1}{2}$$

d'où

$$\overline{\cos^2 \omega} = \overline{\cos^2 \omega_1} \cdot \overline{\cos^2 \omega_2} + \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \omega_1} \cdot \overline{\sin^2 \omega_2}$$

et si l'on introduit les quantités

$$d = \frac{3\cos^2 \omega - 1}{2}, \ d_1 = ..., \ d_2 = ... \tag{3}$$

on voit de suite que la relation précédente peut s'écrire

$$d = d_1 d_2. \tag{4}$$



Appliquons d'abord cette formule au cas des déplacements angulaires d'une direction liée à une sphère immergée librement dans un liquide. et soumise par suite au mouvement brownien de rotation. Désignons par d(t) la valeur de la grandeur d pour les rotations qui se produisent pendant un temps t. Les rotations aléatoires de la sphère relatives à deux intervalles de temps successifs  $t_1$  et  $t_2$  étant statistiquement indépendantes, on aura

$$d(t_1 + t_2) = d(t_1) \cdot d(t_2),$$

et cette équation fonctionnelle exige que

$$d(t) = e^{-bt}$$

338

Pour déterminer la constante b, il suffit de considérer une durée t assez petite pour que les rotations possibles soient très petites; on a alors, en développant le cosinus et l'exponentielle,

$$d(t) \ge 1 - \frac{3}{2} \omega^2 \ge 1 - bt,$$
  
$$b = \lim_{t = 0} \frac{3}{2} \left(\frac{\omega^2}{t}\right).$$
(5)

doù

Or, d'après la théorie d'E in st e in, le carré moyen de l'angle  $\Delta \alpha$  dont tourne la sphère autour d'un de ses diamètres, pendant un temps très petit  $\Delta t$ , est

$$\Delta \alpha^2 = 2 B \Delta t$$

avec

$$B = \frac{1}{2} \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi r^3 \eta} = \frac{1}{6} \frac{RT}{V\eta}, \qquad (6)$$

*R* étant la constante des gaz, *N* le nombre d'A v o g a d r o, *T* la tempéra ture absolue et  $\eta$  la viscosité du liquide, *r* le rayon de la sphère, et *V* le volume total de *N* sphères de rayon *r* (volume moléculaire). Les petits déplacements angulaires  $\Delta \omega$  d'une direction liée à la sphère résultant des rotations indépendantes  $\Delta \alpha$  autour de deux diamètres perpendiculaires on a

$$\Delta \omega^2 = 2 \ \Delta \alpha^2 = 4 \ B \ \Delta t.$$

En comparant cette relation avec la formule (5) on en déduit  $b = 6 B_1$ donc enfin (F. Perrin [4])

$$d(t) = e^{-6Bt}$$
 (7)

4. Théorie de la polarisation de la fluorescence des solutions. Nous commencerons par supposer que l'absorption et l'émission sont associées à des oscillateurs linéaires uniques liés à la molécule fluorescente et faisant entre eux un angle  $\alpha$ . Soit  $\Theta$  l'angle fait au moment d'une activation par l'oscillateur d'absorption OA avec la direction Oz du champ électrique de l'onde incidente polarisée linéairement; l'oscillateur d'émission est alors dans une direction OE faisant avec OA l'angle  $\alpha$ , mais au moment de l'émission il sera venu par suite du mouvement brownien de rotation dans une nouvelle direction OE faisant un angle  $\omega$  avec  $OE_0$ , et un angle  $\Phi$  avec Oz. Par symétrie, tous les azimuts de OA autour de Oz, tous ceux de  $OE_0$  autour de OA, et tous ceux de OE autour de  $OE_0$ , sont également probables (pour les derniers seulement si la molécule est sphérique). Donc si nous désignons par  $d_{\Theta}$ ,  $d_{\alpha}$ ,  $d_{\omega}$  et  $d_{\Phi}$  les valeurs des expressions d relatives aux angles  $\Theta$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$  et  $\Phi$ , nous aurons en appliquant deux fois de suite la formule (4)

 $d_{\Phi} = d_{\Theta} d_{\pi} d_{\omega}.$ 

(8)





La polarisation p est déterminée par la valeur de  $d_{\Phi}$ . En effet, les intensités  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  sont égales aux valeurs moyennes des carrés des cosinus directeurs  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  de l'oscillateur d'émission OE multipliés par le nombre N de désactivations par unité de temps et de volume; or

$$c_3 = \cos \Phi, \quad c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1,$$

et comme par symétrie les valeurs moyennes de  $c_1^2$ , et de  $c_2^2$  sont égales, on a

$$\overline{c_3^2} = \overline{\cos^2 \Phi} = \frac{1}{3} (1 + 2 d_{\Phi}), \ \overline{c_1^2} = \overline{c_2^2} = \frac{1}{3} (1 - d_{\Phi});$$

donc

$$L_3 = \frac{N}{3} (1 + 2 d_{\Phi}), \quad L_1 = L_2 = \frac{N}{3} (1 - d_{\Phi}), \quad (9)$$

et par suite

$$p = \frac{3 \, d_{\Phi}}{2 + d_{\Phi}}$$

ou encore

$$\frac{2p}{3-p} = d_{\Phi} = d_{\Theta} \ d_{\alpha} \ d_{\omega}. \tag{10}$$

La probabilité d'activation de la molécule est proportionnelle au carré du cosinus de l'angle  $\Theta$  fait par l'oscillateur d'absorption avec le champ électrique de l'onde excitatrice; on a donc

$$\overline{\cos^2 \Theta} = \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \cos^4 \Theta \sin \Theta \ d \Theta : \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \Theta \ \sin \Theta \ d \Theta = \frac{3}{5}$$

d'où

$$d_{\Theta} = \frac{2}{5}.$$
 (11)

Le facteur  $d_{\omega}$  doit d'autre part être calculé en faisant la moyenne de l'expression d(t) donnée par la formule (7) en tenant compte de la probabilité d'une durée d'activation égale à t, ce qui donne,  $\tau$  étant la vie moyenne dans l'état activé,

$$d_{\rm m} = \int_{0}^{\infty} e^{-6Bt} e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} = \frac{1}{1+6B\tau}.$$
 (12)

On a donc enfin [4]

$$\frac{2p}{3-p} = \frac{2}{5} \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2} \frac{1}{1+6B\tau}.$$
 (13)

Cette formule reste valable, en remplaçant  $\cos^2 \alpha$  par sa valeur moyenne, si l'angle  $\alpha$  peut prendre diverses valeurs, avec des probabilités indépendantes des rotations browniennes  $\omega$ , car les formules (9) sont linéaires en  $\cos^2 \alpha$ . Cette remarque permet de traiter sans nouveau calcul le cas général où les oscillateurs d'absorption et d'émission sont quelconques; on peut admettre alors en effet que dans chaque processus élémentaire l'activation de la molécule est due à l'excitation avec des probabilités a priori  $a_1, a_2, a_3$  de l'un des trois oscillateurs linéaires orthogonaux qui constituent l'oscillateur anisotrope d'absorption, et que de même l'émission est produite, avec des probabilités  $b_1, b_2, b_3$  par l'un des trois oscillateurs linéaires d'émission. Les probabilités a et b sont proportionnelles aux intensités des oscillateurs correspondants, et leur détermination est achevée par les conditions

$$\Sigma a_i = 1, \qquad \Sigma b_i = 1. \qquad (14)$$

Soient  $\beta_{ij}$  les neuf cosinus directeurs qui déterminent les directions des trois oscillateurs d'émission par rapport aux trois oscillateurs d'absorption; la valeurs moyenne pondérée du carré du cosinus de l'angle d'écart entre l'oscillateur linéaire d'activation et l'oscillateur linéaire de désactivation  $\epsilon$ st

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \sum_{i,j} a_i b_j \beta_{ij}^2 = \beta^2, \qquad (15)$$

et l'on aura

$$\frac{2p}{3-p} = \frac{3\beta^2 - 1}{5} \frac{1}{1+6B\tau}.$$
 (16)

Dans un milieu très visqueux le mouvement brownien de rotation a une influence négligeable, le produit  $B\tau$  étant très petit, et la polarisation p atteint la valeur maximum  $p_0$  donnée par la formule (cf. A. Jabłoński [7]):

$$p_0 = \frac{3\beta^2 - 1}{3 + \beta^2}.$$
 (17)

La quantité  $\beta^2$  étant la valeur moyenne d'un cosinus carré a une valeur comprise entre 0 et 1; on doit donc avoir [5, 7, 8].

$$-\frac{1}{3} \leqslant p_0 \leqslant \frac{1}{2} . \tag{18}$$

Les valeurs négatives de  $p_0$  ne sont d'ailleurs pas possibles si l'émission et l'absorption sont associées au même oscillateur, car on a alors

$$a_{i} = b_{i}, \quad \beta_{ii} = 1, \quad \beta_{ij} = 0 \quad (i \neq j),$$
  
donc  $\beta^{2} = \sum a_{i}^{2} = \frac{1}{3} \left[ (\sum a_{i})^{2} + \sum (a_{j} - a_{k})^{2} \right] \ge \frac{1}{3} \quad (\text{car } \sum a_{i} = 1)$ 

et par suite dans ce cas  $0 \leqslant p_0 \leqslant rac{1}{2}$  .

En remplaçant *B* par sa valeur (6), et  $\beta^2$  par son expression en fonction de  $p_0$  tirée de la formule (17), on peut mettre la relation (16) sous la forme (F. Perrin [5])

$$\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{3}\right) = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{RT}{V\eta}\tau\right). \tag{19}$$

Cette formule détermine la valeur de la polarisatin de fluorescence p en fonction de la température et de la viscosité du solvant, et de trois grandeurs dépendant de la molécule fluorescente: Le volume moléculaire V, la polarisation fondamentale ou limite  $p_0$  et la vie moyenne  $\tau$  des molé cules activées.

Le volume moléculaire doit correspondre au volume total de l'édifice rigide qui subit le mouvement brownien de rotation et qui peut comprendre des molécules du solvant adsorbées sur la molécule dissoute; on peut le déterminer dans chaque solvant par des mesures de viscosité en utilisant la formule dEinstein

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{5}{2} V c_M$$

qui donne l'accroissement relatif de viscosité résultant de la dissolution de la substance fluorescente avec une concentration moléculaire  $c_{M}$  (en molécules-gramme par centimètre cube).

La polarisation fondamentale  $p_0$  étant déterminée par les caractères des oscillateurs d'absorption et d'émission doit peu dépendre du solvant. On peut obtenir sa valeur en extrapolant pour une viscosité infinie les valeurs de p mesurées dans des solvants très visqueux.

Connaissant V et  $p_0$  la formule (19) permet de déduire de la mesure de la polarisation p pour une solution dans un solvant quelconque, la valeur de la vie moyenne : des molécules activées de la substance fluorescente dans ce solvant. Cette vie moyenne doit être l'inverse de la somme des probabilités instantanées A et C de désactivation avec émission d'un photon ou conversion de l'énergie disponible en énergie d'agitation thermique

$$\tau = \frac{1}{A+C} \cdot$$

Soit p le rendement lumineux quantique de la fluorescence, c'est-à-dire le rapport du nombre des désactivations avec émission au nombre des activations; on a

donc [5]

$$\rho = \frac{A}{A+C} ,$$

$$\tau = \rho \tau_0 , \qquad (21)$$

r, étant la vie moyenne maximum possible, inverse de la probabilité instantanée A de désactivation spontanée avec émission de lumière. Si l'amplitude du moment dipolaire oscillant associé à la désactivation est, comme il est probable, peu influencée par le solvant, la théorie de l'émission de la lumière indique que  $\tau_0$  doit être proportionnel à l'inverse de l'indice de réfraction *n* du solvant;

$$\tau_0 = \frac{1}{n} \tau_1, \qquad (22)$$

 $\tau_1$  étant, comme  $p_0$ , une constante caractéristique de la substance fluorescente.

Quant au rendement de fluorescence  $\rho$  il peut être déduit pour chaque solvant de mesures spectrophotométriques absolues; ses variations re latives se déterminent d'ailleurs par de simples comparaisons photométriques, la couleur de la fluorescence variant peu avec le solvant.

5. Vérifications expérimentales.  $1^{\circ}$ ) Les valeurs des polarisations fondamentales  $p_{\circ}$  déduites de l'extrapolation des mesures relatives à des solvants très visqueux, ont, pour les nombreuses substances étudiées, des valeurs qui satisfont toujours aux inégalités (18), les valeurs extrèmes observées étant peu différentes des limites théoriques, et les valeurs négatives ne s'observant, comme il convient, que pour des excitations indirectes par une bande d'absorption éloignés de la bande d'émission (+ 0,44 pour la fluoresceïne en excitation directe, et — 0,28 pour la rhodamine B en excitation indirecte [10].

2°) Les vies moyennes  $\tau$  déduites au moyen de la formule (19) de l'étude des solutions de viscosité moyenne (pour lesquelles la polarisation p est notablement inférieure à la polarisation limite  $p_0$  sans être trop petite) sont, dans les quelques cas où la comparaison est possible, en bon accord avec les mesures directes faites par E. G a v i o l a [11] au moyen d'un fluoromètre à cellules de Kerr ( $\tau = 0.43 \ 10^{-8}$  sec d'après les mesures de polarisation pour des solutions de fluoresceïne dans des mélanges d'eau et de glycérine, et  $\tau = 0.45 \cdot 10^{-8}$  sec pour les solutions de fluoresceïne dans l'eau d'après G a v i o l a).

3°) La théorie ondulatoire de l'émission lumineuse prévoit que la vie moyenne maximum  $\tau$ , dans un milieu d'indice 1, doit être supérieur à 10<sup>-8</sup> sec pour une émission, de longueur d'onde voisine de 0,5  $\mu$ , par un seul électron. Les valeurs de  $\tau_1$  correspondant aux valeurs de  $\tau$  déduites des mesures de polarisation, et de la connaissance des rendements  $\rho$ , sont en général de l'ordre de grandeur de cette limite inférieure, mais dans certains cas peut-être un peu plus petites (couplage de plusieurs électrons). Les valeurs de  $\tau$ , très supérieures à cette limite, ( $\tau = 25.10^{-8}$  sec pour l'anthracène,  $\tau = 1,5.10^{-4}$  sec pour le sulfate d'uranyle en solution dans l'acide sulfurique) doivent correspondre à des états activés presque métastables.

Cependant dans les solvants de faible viscosité, lorsque la polarisation devient très petite, il semble que la formule (19) n'est plus tout à fait exacte; par exemple pour la fluoresceine dans l'eau (p = 0.017), la vie moyenne calculée est trop forte d'environ 20%. On pouvait supposer que de tels écarts étaient dus à l'asphéricité des molécules, mais la théorie développée de façon complète pour des molécules ellipsoidales quelconques [8] écarte, dans le cas de la fluoresceine en particulier, cette possibilité d'interprétation. Peut être doit on penser que les lois du mouvement brownien de rotation ne sont plus applicables quand la viscosité devient trop faible?

6. Possibilité de polarisation circulaire dans les fluorescences moléculaires. L'absence de toute circularité des oscillateurs d'absorption et d'émission dans toutes les fluorescences moléculaires étudiées jusqu'ici ne semble pas une nécessité générale: d'après les conditions de symétrie on peut s'attendre à trouver de telles circularités pour des molécules ayant un moment de rotation électronique, et par suite sans doute un moment magnétique, non nuls. De telles molécules excitées par une lumière polarisée circulairement devraient réémettre, dans la direction même du faisceau excitateur, une lumière ayant une polarisation circulaire partielle. On démontre [6, 8] que l'indépendance de l'absorption et de l'émission doit limiter la valeur absolue du taux q d'une telle polarisation <sup>1</sup>) au maximum de 5/7 (ici encore les valeurs négatives, correspondant à l'inversion du sens de rotation, ne pouvant se présenter que pour une excitation indirecte), et que la diminution de polarisation résultant des rotations thermiques serait donnée par la formule

$$\frac{3-p}{q} = \frac{3-p_0}{q_0} \left(1+2 B \tau\right),$$
(23)

p étant comme précédemment relatif à une excitation, de la même substance, en lumière polarisée linéairement.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] Jean Perrin, 2-e Conseil de Chimie Solvay (1924), Paris, 1925.
- [2] F. Weigert, Verh. der Deut. Phys. Ges., 23, 100, 1920.
- [3] W. L. Lewschin et S. J. Wawilow, ZS. f. Physik, 28, 135, 1925.

<sup>1)</sup> égal au taux de polarisation linéaire partielle de la lumière obtenue en interposant une lame quart-d'onde.

- [4] Francis Perrin, C. R. 181, 514, 1925, Ann. Sc. Ec. Nor. Sup. 45, 1, 1928.
- [5] Francis Perrin, J. de Physique, VI, 7, 390, 1926, Ann. de Physique 12, 169, 1929.
- [6] P. Soleillet, Ann. de Physique, 12, 23, 1929.
- [7] A. Jabłoński, ZS. f. Physik, 96, 236, 1935.
- [8] Françis Perrin, J. de Physique, VII, 7, 1, 1936.
- [9] S. J. Wawilow, ZS. f. Physik, 55, 473, 1929. Francis Perrin, J. de Physique, VII, 3, 163 S, 1932.
- [10] J. Cahen, J. de Chim. Phys., 30, 420, 1935.
- [11] E. Gaviola, ZS. f. Physik, 42, 835 et 862, 1927.

#### DISCUSSION.

M. W. Hanle:

1) Ich habe vergebens nach zirkularer Polarisation bei der Farbstofffluoreszenz gesucht. Haben Sie ein positives Resultat erhalten?

2) Man kann aus der "Grundpolarisation" das Polarisationsellipsoid berechnen, falls man Rotationssymetrie voraussetzt. Wie weit wird dies erfüllt sein? Bei Benzol oder Anthracen wohl, bei den Farbstoffen kaum, wie aus Messungen der Lichtzerstreuung und des elektrischen-Kerreffektes bekannt ist.

3) Abgesehen von der Temperaturabhängigkeit kann man doch wohl die Formeln für den Polarisationsgrad bei der Fluoreszenz durch Spezialisierung aus den allgemeinen aber schwer zu übersehenden Formeln von Placzek für die Polarisation des Streulichtes entnehmen?

M. F. Perrin:

1. Je n'ai jamais observé trace de polarisation circulaire de la fluorescence malgré l'emploi d'une méthode très sensible; mes recherches ont porté sur la fluorescéïne, la quinine, le verre d'urane et le verre de didyme.

2. Je pense qu'en effet les mesures d'anisotropie optique moléculaire faites dans le domaine de la bande d'absorption d'une substance fluorescente devraient conduire sensiblement au même résultat que la détermination de la polarisation fondamentale.

3. Les méthodes d'approximation utilisées en général pour étudier la diffusion de la lumière ne sont pas valables dans les bandes d'absorption, et par suite les formules obtenues ne comprennent pas les phénomènes de fluorescence.

#### M. R. Tomaschek:

Die Beeinflussung der Polarisation durch Drehbewegung müsste sich verwenden lassen, um den vom Herrn Vortragenden erwähnten Elementarprozess der Lichtemission zu untersuchen. Man müsste dazu ein sehr schnelles elektrisches oder magnetisches Drehfeld benutzen. Ist dessen Frequenz so hoch, dass während der Emissionsdauer von etwa 10<sup>--/-</sup> sec eine merkliche Winkeldrehung erfolgt, so müsste eine kohärente Zirkularpolarisationskomponente auftreten, wenn die Emission klassisch erfolgt. Ist sie hingegen statistisch momentan, so müsste nur eine Unschärfe der Polarisationsrichtung eintreten.

#### M. F. Perrin:

Les champs électriques ou magnétiques que l'on peut utiliser ne peuvent produire qu'une très faible orientation moyenne des molécules. Un champ tournant ne produirait donc qu'une très petite rotation moyenne des molécules émettrices, et la circularité correspondante de la lumière émise serait sans doute inobservable.

M. A. Jabłoński:

1. Den Zeemaneffekt der erzwungenen Dipollinien hat Segré untersucht.

2. Darf die Formel, die  $\tau$  mit dem Brechungsindex verbindet, die für "makroskopische" Dipole abgeleitet wurde, auch für "mikroskopische" Dipole aufrecht erhalten werden?

#### M. F. Perrin:

L'émission par un dipole "ponctuel" dépend de la polarisation optique du milieu dans un domaine de l'ordre de la longueur d'onde; c'est donc bien l'indice macroscopique qui doit intervenir en première approximation.


R. W. Pohl (Göttingen).

## Über die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle.

I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

(Eingegangen am 23. April 1936).

Dieser Vortrag wird der einzige des Photolumineszenz-Kongresses sein, in dem von Lichtemission überhaupt nicht die Rede ist. Das liegt nicht etwa daran, dass die Kristalle der Alkalihalogenide Fluoreszenz und Phosphoreszenz zeigen, denn diese beiden Erscheinungen werden in grossem Umfange beobachtet. Es fehlt aber noch an der nötigen Ordnung der Tatsachen, um die Ergebnisse in einem grösseren Kreise zu berichten. Hingegen ist die Kenntnis der im Vortrag behandelten Absorptionsvorgänge für jeden, der sich mit der Fluoreszenz und Phosphoreszenz dieser Kristalle beschäftigen will, unerlässlich. Denn die mit diesen Absorptionspektren verknüpften photochemischen und elektrischen Vorgänge sind teils als Begleiterscheinung, teils als Hilfsmittel bei der Herstellung der lumineszierenden Kristalle unentbehrlich.

Die Kristalle der Alkalihalogenide stellen mit ihren kubischen, aus positiven und negativen Ionen aufgebauten Gittern wohl die einfachsten festen Körper dar. Im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett sind sie alle vollständig durchsichtig. Im ferneren Ultraviolett zeigen sie Absorptionsspektra, die aus gut aufgelösten Banden bestehen. Der Bau der Spektren stimmt für alle Salze weitgehend überein. Das sieht man aus der Übersicht in Abb. 1. Die Frequenz v der ersten Absorptionsbande lässt sich für alle Alkalihalogenidkristalle mit einer einfachen empirischen Formel darstellen. Es gilt

$$v = \frac{e}{h} \left( E - J + \frac{\text{const}}{d} \right)$$

Darin ist E = Elektronenaffinität des Halogenatoms in Volt, J = Ionisierungsspannung des Metallatoms in Volt, d = kleinster Abstand der Ionen im Kristall in Metern, e = Elementarquantum = 1,6.10<sup>-19</sup> Amperesekunden, h = Planck sche Konstante = 6,55.10<sup>-34</sup> Watt. Sec<sup>2</sup>, const = 2,5.10<sup>-9</sup> Volt.m.

Im Ultraroten sind die Kristalle der Alkalihalogenide durchsichtig, bis man das Gebiet der Reststrahlen erreicht. Die Struktur der Reststrahlbanden ist nicht so einfach wie sie von ihrem Entdecker H e in r i c h R u-



Eigenabsorptionspektra der Alkalihalogenide.

- Wellenlängen in mu

Abb. 1. Die Absorptionsspektra sind an dünnen, aus dem Dampf niedergeschlagenen Kristallschichten mit Hilfe lichtelektrischer Photometrie ausgemessen worden.

bens angenommen wurde. Das zeigen die in Abb. 2 dargestellten Beispiele. Der Verlauf der Absorptionskonstanten im Ultraroten ist erst für kleine Spektralbereiche bekannt. Die Messungen reichen noch nicht für ein Übersichtsbild aus.

Das alles bezog sich auf die Absorptionsspektra reiner Alkalihalogenidkristalle, die aus gleich viel Alkalikationen und Halogenanionen aufgebaut sind. Ganz geringfügige Abweichungen von der normalen stöchiometrischen Zusammensetzung der Kristalle ändern das Bild im Sichtbaren und Ultravioletten erheblich. Es treten neue Absorptionsbanden auf, und diese sind für das Verhalten der Kristalle in *elektrischer* und *photochemischer* Hinsicht von entscheidender Bedeutung.

Wir beginnen mit dem Fall eines stöchiometrischen Überschusses an Alkalimetall. Man erzielt ihn dadurch, dass man Elektronen entweder thermisch oder mit Hilfe eines elektrischen Feldes in den Kristall hinein



Abb. 2. Reflexionsspektra von 4 Alkalihalogenidsalzen im Ultrarot. Die Reststrahlbanden haben nicht die einfache Gestalt der Glockenform.

diffundieren lässt. (Dabei wird eine elektrisch äquivalente Menge von Halogenionen verdrängt). Diese Elektronen bilden im Verein mit einer gleichen Anzahl positiver Alkaliionen des Gitters vom chemischen Standpunkt betrachtet einen Überschuss an neutralem Alkalimetall. Er tritt normalerweise im Kristall in *atomarer* Verteilung auf. Optisch betrachtet können die überschüssigen Alkaliatome nach unserer heutigen Kenntnis in dreier lei verschiedenen Bindungsarten auftreten:

- 1) Als Farbzentren (F-Zentren),
- 2) als U-Zentren,
- 3) als F'-Zentren.

Wir behandeln diese drei Bindungsarten jetzt nacheinander.

### I. Die Farbzentren.

Die Abb. 3. zeigt uns ihre Absorptionsspektren für die Reihe der Chloride bei Zimmertemperatur. Die Frequenz des Bandenmaximums ist mit dem kleinsten Abstand d zwischen Kationen und Anionen im Kristallgitter durch die einfache Beziehung

$$d^2 = 5.02 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ m}^2$$



Abb. 3. Die Absorptionsspektra der Farbzentren in den Alkalichloridkristallen.

verknüpft. Die Konzentration der Farbzentren bestimmt man aus Höhe und Halbwertsbreite ihrer Absorptionsbande, die Einzelheiten sind aus Abb. 4 ersichtlich. Der dort genannte Zahlenwert der Konstanten, näm-



Abb. 4. Zur optischen Bestimmung der Zahl der Farbzentren.

lich  $1.10^{16}$ , war noch mit Hilfe der klassischen Dispersionstheorie berechnet worden. Inzwischen hat eine Eichung auf chemisch-analytischem Wege diesen Wert für *KBr* auf  $1,20.10^{16}$  erhöht. Für die oben erwähnten elektrischen und photochemischen Untersuchungen benutzt man die Farbzentren in einer Konzentration zwischen etwa 1 und  $100.10^{16}/\text{cm}^3$ . Es kommt also ein überschüssiges Alkalimellatom auf rund  $16^6$  bis  $10^4$  Ionen des Gitters.

#### II. Die U-Zentren.

Die Abb. 5 zeigt uns rechts Farbzentren in *KCl*-Kristallen für 3 verschiedene Konzentrationen zwischen rund 10<sup>17</sup> und 10<sup>18</sup> im cm<sup>3</sup>. In allen drei Fällen bekommt man ausser der F-Bande eine im Ultravioletten gelegene weitere Absorptionsbande. Ihre Träger nennt man die U-Zentren.



Abb. 5. Gleichzeitiges Auftreten von Farbzentren und U-Zentren in KCl-Kristallen. Die gestrichelten Kurven veranschaulichen die geringen Abweichungen der Gestalt der Farbzentrenbande von der Bandenform, die man nach der klassischen Dispersionstheorie berechnet.

Ihre Konzentration findet man in Abb. 5 in allen drei Fällen praktisch gleich gross, nämlich rund  $5.10_1$  im cm<sup>3</sup>. Das spricht zunächst dafür, dass gitterfremde Moleküle, die in dieser Grössenordnung als unbekannte Verunreinigungen im Kristall stecken können, bei der Ausbildung der U-Zentren mitwirken. Doch ist eine solche Mitwirkung fremder Moleküle trotz vielen Suchens nicht gefunden worden. Auch kann man die Kon-



Abb. 6. Absorptionsspektrum von U-Zentren hoher Konzentration in KCl-Kristallen. Die Bedeutung der gestrichelten Linie ist die gleiche wie in Abb. 5.

zentration der U-Zentren durch eine mehrfache Wiederholung der Elektronendiffusion auf über 10<sup>13</sup> im cm<sup>3</sup> steigern (Abb. 6). Es scheint sich tatsächlich bei den U-Zentren nur um eine von den F-Zentren abweichende Bindungsart zwischen Elektronen, Metallkationen und Gitterumgebung zu handeln.

Die F'-Zentren sind den F-Zentren sehr nahe verwandt. Man erzeugt sie am am einfachsten durch Lichtabsorption in den F-Zentren. Die Abb. 7 gibt uns ein Beispiel für die F'-Zentren im Natriumchlorid bei sehr tiefer



Abb. 7. Das Spektrum von F und F'-Zentren in NaCl-Kristallen bei tiefer Temperatur. Links zeigt Kurve E die Überlagerung der F- und F'-Zentren. Rechts sind die Spektra der F- und F'-Zentren auf Grund der bekannten Bandengestalt von einander getrennt worden.

Temperatur. Die F'-Zentren unterscheiden sich von den F-Zentren nur durch eine losere Bindung ihrer Elektronen. Soweit die Beschreibung der drei Bindungsarten stöchiometrisch überschüssiger Alkaliatome.

Man kann die Elektronen durch Lichtquanten und durch Wärmestösse die Art ihrer Bindung wechseln lassen. Man kann die Elektronen durch die genannten Eingriffe in umkehrbarer Weise von einem der drei Zustände in den anderen überführen. Der Übergang  $U \rightarrow F$  ist nicht mit einer Elektrizitätsbewegung messbarer Grösse verknüpft, sondern führt nur zur "photochemischen" Verfärbung des Kristalles. Hingegen gibt der Elektronenübergang  $F \rightarrow F'$  und  $F' \rightarrow F$  Elektronenströme leicht messbarer Grösse. Die gleichzeitige Ausführung optischer und elektrischer Beobachtungen hat die Vorgänge der Elektronenleitung und den photochemischen Elementarprozess in den Alkalisalzen weitgehend aufklären lassen.

Bisher wurde nur von einem stöchiometrischen Metalläberschuss in den Alkalihalogenidkristallen gesprochen. Man kann jedoch auch umgekehrt Kristalle mit einem stöchiometrischen *Defizit* an Alkalimetall her stellen. Dann bekommt man Kristalle mit einem stöchiometrischen Überschuss von neutralem Halogen. Die Abb. 8 zeigt das Absorptionsspektrum eines KJ-Kristalles, der im cm<sup>3</sup> einen Überschuss von etwa 2.10<sup>17</sup> neutralen



Abb. 8. Absorptionsspektrum eines KJ-Kristalles mit einem stöchiometrischen Überschuss von Jod. Die Energiedifferenz von 0,2 e. Volt entspricht dem Unterschied zwischen den beiden Elektronenaffinitäten des Jodatoms.

Jodatomen enthält. Diese bilden im Verein mit der Gitterumgebung Zentren, deren Bau dem der  $KJ_3$ -Moleküle sehr ähnlich ist. Die überschüssigen Jodatome suchen sich im Gitter durch Anlagerung von Elektronen zu normalen Jodionen zu ergänzen. Infolgedessen gibt es auch in diesen Kristallen eine Elektronendiffusion und im elektrischen Felde eine Elektronenleitung. Auch hier hat die gleichzeitige optische und elektrische Beobachtung den Mechanismus der Elektronenleitung in weitem Umfange aufklären lassen. Die Arbeiten über diesen Gegenstand finden sich in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1930 u. f.

### DISCUSSION.

#### M. S. Pienkowski:

L'introduction des molécules étrangères qui seraient capables de fluoriser aurait une grande importance pour des recherches de la luminescence en supposant que le réseau est capable de diriger les molécules étrangères. Les données que M. le Prof. P o h I possède actullement, permettent-elles de donner quelques éclaircissements au sujet de la polarisation de la lumière émise par les molécules (ou atomes) introduites dans le réseau?

#### M. R. W. Pohl:

Beim Einbau fremder Ionen haben wir stets auf deren Grösse Rücksicht nehmen müssen. Man kann keineswegs Moleküle beliebigen Durchmessers in den Kristall hineinbringen. Eine Orientierung adsorbierter Atome ist wohl mit Sicherheit anzunehmen und man benutzt sie beim se lektiven Oberflächenphotoeffekt, um die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Orientierung des elektrischen Lichtvektors zu erklären. In einem kubischen Kristallgitter aber würden sich diese Orientierungen optisch wohl nicht bemerkbar machen.

M. R. Tomaschek:

Es ist nicht von vornherein selbstverständlich, dass ein Gitter, dae einen Überschuss von Elektronen enthält, identisch ist mit einem Gitter. das einen Überschuss von Alkaliatomen enthält, denn es wäre z. B. eine Anlagerung der Atome an gestörten Gitterstellen oder an Grenzflächen der Mikrokristallgebiete zu erwarten. Dies wird bei Ihren Versuchen wohl durch die Höhe der bei der Erzeugung der Zentren verwendeten Temperatur bedingt sein, die eine statistische Verteilung der Atome im Gitter bewirkt.

#### M. R. W. Pohl:

Dem ist durchaus zuzustimmen. Der Einbau überschüssiger Elektronen kann, wie die drei Absorptionsspektra zeigen, auf mindestens drei verschiedene Weisen erfolgen und modellmässig kann man eine von ihnen im Sinne einer inneren Absorption an einer Fläche deuten.

M. P. Pringsheim:

Ist in den ungestörten Kristallen jenseits der ultravioletten Ab sorptionsbandengruppe wieder ein Durchlässigkeitsgebiet beobachtet?

M. R. W. Pohl:

Die Messungen sind einstweilen nur herab bis zur Wellenlänge 160 mµ ausgedehnt und die Absorptionbanden erstrecken sich sicher erheblich weiter. Nach amerikanischen Untersuchungen ist ein Wiederdurchlässigwerden frühestens unterhalb 30 mµ zu erwarten.

M. S. Pieńkowski:

Dans le mouvement des porteurs du courant électrique dans le cristal il existe les porteurs électroniques et ioniques. Dans les déplacements que vous avez étudiés vous admettez le déplacement seulement des électrons? Les déplacements des colorations ne résulteraient-ils dans aucun cas du mouvement des ions?

M. R. W. Pohl:

Es ist mir sehr lieb, dass Herr P i e n k o w s k i noch einmal auf die entscheidende Mitwirkung der Ionenleitung für die Elektronenbewegung in Kristallen hinweist. Ohne einen elektrolytischen Ausgleich der positiven Ladungen kann man nie Elektronen in solchen Mengen im Kristall bewegen, dass man sie auf ihren Ruheplätzen (den Farbzentren) mit dem Auge verfolgen kann.

M. S. Pieńkowski:

Le mouvement des porteurs se passant dans le champ électrique du réseau cristallin, ce dernier peut être perturbé par la structure secondaire (si elle existe) ou bien par les modifications se manifestant par l'astérisme p. ex. Les recherches optiques permettent elles de fournir quelques indications sur le rôle de ces perturbations du réseau cristallin?

M. R. W. Pohl:

Derartige Beobachtungen sind mir nicht bekannt.

357

M. W. Finkelnburg:

Ist es möglich, aus diesen Versuchen eine Entscheidung für oder gegen die immer noch häufig diskutierte Hypothese der Sekundärstruktur von Kristallen zu treffen?

M. R. W. Pohl:

Eine Sekundärstruktur im Sinne von Z wicky scheint mir bei den Alkalihalogenidkristallen in keiner Weise erwiesen zu sein. Die oft diskutierten Stör- oder Lockerstellen entstehen durch Einfrieren der thermodynamischen Gitterstörungen, die bei höheren Temperaturen vorhanden sein müssen. Ein Teil der Gitterstörungen beruht wohl unzweifelhalft auf dem statistischen Einbau fremder Ionen, die ja auch in reinsten Kristallen in der Grössenordnung mindestens 10<sup>-6</sup> vorhanden sind.

M. W. Hanle:

Die Herstellung der Blaufärbung gelingt ja leicht. Würden Sie uns verraten, wie man einen Überschuss an + Ladungen erzeugt, oder ist dies Fabrikationsgeheimnis?

M. R. W. Pohl:

Man verfährt genau wie bei der Herstellung der Farbzentren durch ein elektrisches Feld. Man benutzt als Elektroden eine Spitze und eine Platte. Doch macht man die Spitze positiv. Der Versuch gelingt leicht mit KJ-Kristallen. In KCl-Kristallen ist die erzielbare Konzentration des Chlorüberschusses zu klein und überdies das Absorptionsspektrum so weit im Ultravioletten gelegen, dass das Auge keine merkbare Färbung wahrnimmt.

M. R. Rompe:

1. Wie gross ist die Bindungsfestigkeit, die man in die Dispersionsformel einzusetzen hat?

2. Kann man etwas über die Beweglichkeit der Ionen aussagen?

M. R. W. Pohl:

1. Bei der Ableitung der Formel ist die Übergangswahrscheinlichkeit gleich 1 gesetzt und der Einfluss der benachbarten Ladung mit dem Entelektrisierungsfaktor  $1/_3$ , also dem einer Kugel, berücksichtigt. Würde man den Entelektrisierungsfaktor gleich Null setzen, also den Einfluss der Nachbarladungen vernachlässigen, so würde sich der Zahlenfaktor der Formel etwa verdoppeln. 2. In Alkalihalogenidkristallen sind praktisch nur die Kationen beweglich. Sie müssen bei thermischer oder elektrischer Abwanderung der Elektronen die verbleibenden positiven Restladungen ausgleichen. Bei stark überwiegender Elektronenleitung ist die verfügbare Ionenleitung oft zu gering. Dann bremst sie die Elektronen und aus dem Betrag dieser Bremsung hat Dr. Stasiw auf die Grösse der verfügbaren Ionenleitung schliessen können.

M. A. Jabłonski:

Ist die Dispersionsform der Banden theoretisch begründet?

M. R. W. Pohl:

Es wird die gewöhnliche Formel der klassischen Dispersionstheorie benutzt.

M. Kretzulesco:

Au sujet de la question posée par M. le prof. Pieńkowski (observe-t-on une polarisation de la fluorescence des cristaux contenant une substance étrangère?) nous avons constaté qu'un colorant fluorescent. lorsqu'on parvient à obtenir sa dispersion vraie au sein d'un cristal incolore cubique (et non son inclusion en vacuoles, comme cela se produit en général), montre une forte polarisation. Il semble s'agir d'une adsorption à la surface de feuillets cristallins superposés, de sorte qu'à l'immobilisation de la molécule émettrice peut s'ajouter comme facteur déterminant la polarisation, l'effet de l'orientation d'adsorption, surtout dans le cas de molécules allongées (bleu de méthylène, par exemple).

M. S. Pieńkowski:

1. Dans le problème dont M. K r e t z u l e s c o a parlé la question intéressante est celle, si les molécules assez grosses peuvent pénétrer effectivement dans le réseau cristallin, ou bien si elles sont adsorbées sur des surfaces de discontinuité; si on admettait la structure secondaire ce sont les surfaces des mailles secondaires qui seraient le siège des molécules étrangères. Mais on manque de preuves expérimentales de cette structure secondaire.

2. Les défauts du réseau dont parle M. le Prof. Pohl, provenant de la distribution statistique des molécules étrangères présentes comme impurétés ne peuvent pas constituer la structure secondaire qui serait net tement périodique. Mais peut-être cette dernière joue un certain rôle dans les phénomènes étudiés par l'école de M. le Prof. Pohl?

359

#### M. R. W. Pohl:

Die Frage einer Adsorption an den Flächen einer periodisch wiederkehrenden Sekundärstruktur läuft auf die von de Boer vertretene Auffassung hinaus, dass die Farbzentren Alkaliatome seien, die an diesen inneren Trennflächen adsorbiert sind. Gegen diese Auffassung spricht höchstens die Parallelität von Farbzentrenkonzentration und äusserem Dampfdruck des Metalles.

M. R. Tomaschek:

Die Anlagerung von Farbstoffen an bestimmte Kristallflächen lässt sich sehr schön an grossen aus farbstoffhaltigen Lösungen kristallisierten Gipskristallen sehen, die eine deutliche Sanduhrstruktur der Phosphoreszenz- und Fluoreszenz zeigen.

M. R. W. Pohl:

Diesen Einbau an bevorzugten Kristallflächen beobachtet man bei Alkalisalzen nur dann, wenn sich die Metallatome zu grösseren, bereits im Ultramikroskop sichtbaren Partikeln zusammenballen. Peter Pringsheim (Brüssel).

## Fluoreszenz und Phosphoreszenz adsorbierter Farbstoffe.

(Eingegangen am 6. April 1936.)

Die Photolumineszenz von an Gelen adsorbierten Farbstoffen ist schon seit relativ langer Zeit der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, nur sind die betreffenden Systeme früher meist als "feste Lösungen" bezeichnet worden <sup>1</sup>). In diesem Zusammenhang ist es nicht uninteressant daren zu erinnnern, dass G. C. Schmidt noch 1921 die Behauptung aufstellte, "feine Verteilung der Farbstoffmoleküle, wie sie in Adsorbaten an Kohle oder SiO<sub>2</sub> vorliege", reiche nicht aus um Leuchtfähigkeit zu ergeben, während er selbst gemeinsam mit E. Wiedemann die Fluoreszenz und Phosphoreszenz von an Gelatine, Eiweis u. s. w. adsorbierten Farbstoffen aufgefunden hatte. Es scheint, dass erst die schönen Arbeiten von K aut sk y<sup>2</sup>) der Anlass waren, dass auch die Fluoreszenzforschung diese Adsorbate als solche von den eigentlichen festen Lösungen unterschied. Es kann übrigens schon hier gesagt werden, dass in Bezug auf die Lumineszenzeigenschaften im allgemeinen sich beide Arten von Systemen gleich verhalten.

Was die Adsorption der Farbstoffmoleküle an einer festen Unterlage hauptsächlich gegenüber der Lösung in einer Flüssigkeit auszeichnet ist dreierlei: erhöhter Schutz gegen Störungen, die eine Herabsetzung der Ausbeute bezw. vollständige Vernichtung der Leuchtfähigkeit zur Folge haben; Verringerung der Beweglichkeit, die bis zur fast vollständigen Fi-

<sup>1)</sup> Ältere Literatur siehe das Buch der Verfassers, "Struktur der Materie" Band VI.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. Kautsky und Mitarbeiter, Chem. Ber. 64, 2053 u. 2677, 1931; 65, 401, 1932; 66, 1588, 1934.

xierung gehen kann; mehr oder weniger weitgehende Ordnung der in der Flüssigkeit stets ganz ungeordneten Moleküle, als deren Grenzfall der Einbau in ein regelmässiges Gitter zu gelten hat.

I. Die erste Wirkung wird, soweit ich sehe, immer als ganz selbverständlich hingenommen, ohne es vielleicht in dem Masse tatsächlich zu sein. Es ist nämlich die Frage, warum in einer flüssigen Lösung die Ausbeute der Fluoreszenz klein, eventuell sogar null sein kann: es kann sich um die spezifische Wirkung irgend welcher selbst nur in kleiner Konzentration anwesender "auslöschender" Fremdmoleküle oder um eine Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels selbst handeln. Wenn das letztere der Fall ist, kann man nicht ohne weiteres einsehen, warum die Wechselwirkung mit einer festen Unterlage prinzipiell geringer sein sollte, als mit der flüssigen Umgebung. Ob immer wieder andere Moleküle sich in der nächsten Nachbarschaft des erregten Farbstoffmoleküls befinden, oder ob es dauernd die selben sind, hat für die Wahrscheinlichkeit eines Energieaustausches kaum etwas zu bedeuten. Auch sind ja die meisten festen, selektive Absorptionsbanden aufweisenden Körper ebensowenig fluoreszenzfähig wie die meisten gefärbten Flüssigkeiten. Gleichwohl steht es fest, dass in festen Adsorbaten zahlreiche Farbstoffe (Malachitgrün, Methylviolett, Modebraun), die in flüssiger Lösung nicht die geringste Neigung zur Fluoreszenz zeigen, genau so intensiv leuchten wie andere schon in wässeriger oder alkoholischer Lösung gut fluoreszierende Substanzen; und dass ferner meist sogar im festen Adsorbat neben der Fluoreszenz mit einer Leuchtdauer von der Grössenordnung 10<sup>-9</sup> sec noch eine Phosphoreszenz mit sekundenlangem Nachleuchten beobachtet wird. die nur bei extrem gutem Schutz der erregten metastabilen Moleküle gegen auslöschenden Energieentzug zustande kommen kann.

Für das Verständnis einfacher liegt die Sache, wenn die Auslöschung durch Fremdmoleküle, z. B. Sauerstoff verursacht wird; ist in einem festen und sehr engporigen Gel (Gelatine) die Beweglichkeit aller in ihm eingeschlossenen Moleküle stark herabgesetzt, so haben die etwa okkludierten  $O_2$ -Moleküle wenig Gelegenheit mit erregten Farbstoffmolekülen zusammenzutreffen und sie auszulöschen. Ist dagegen das Gel relativ grossporig, wie das in den Versuchen von K autsky zuerst verwandte Silikagel, so hat der im angrenzenden Gasraum vorhandene Sauerstoff freien Zutritt zu allen oberflächlich adsorbierten Farbstoffmolekülen. Sehr schön ist der hierauf beruhende Demonstrationsversuch von K autsky: ein mit Trypaflavin angefärbtes Gel in einem hochevakuierten Rohr zeigt eine sehr gut über mehrere Sekunden verfolgbare Phosphoreszenz; lässt man geringe Mengen von  $O_2$  ein, so wird das Nachleuchten vollkommen ausgelöscht, während die Wirkung auf die Fluoreszenz relativ gering ist. Besitzt das Gel grössere Dichte, so dass die Diffusion des O. stark behindert ist, so behält das Adsorbat - etwa an Cellophan adsorbiertes Trypaflavin — auch beim dauernden Kontakt mit atmosphärischer Luft seine Phosphoreszenzfähigkeit, falls es nicht längere Zeit im Dunkel aufbewahrt wird; geschieht dies jedoch, so zeigt das Präparat bei erneuerter Erregung keinerlei Nachleuchten mehr -- dieses kommt erst nach längerer intensiver Bestrahlung wieder zum Vorschein. Während der Dunkelheitsperiode hat sich das Gel derartig mit O2 beladen, dass zunächst jedem metastabilen Farbstoffmolekül seine Erregungsenergie entzogen wird, infolge dieses Prozesses aber werden die Sauerstoffmoleküle gebunden und zwar nicht durch eine Reaktion mit den Farbmolekülen, sondern mit dem als Acceptor wirkenden Gel, da jene ja nun wieder für die Lumineszenzprozesse zur Verfügung stehen, indes der nur langsam nachströmende Sauerstoff immer wieder schnell unschädlich gemacht wird. Ist die Diffusion, wie in Gelatinepräparaten, noch stärker behindert, so bleibt die Phosphoreszenzfähigkeit auch bei Lagern im Dunkeln erhalten. Anderseits ist Dauer und Intensität des Nachleuchtens in diesen Fällen nicht.

Diese letzteren bieten überdies noch den grossen Vorteil, dass man eben wegen der freien Diffusion von Gasen in den Poren, die für den Energieumsatz in Betracht kommenden Prozesse besser verfolgen kann. Durch eine Reihe sehr schöner Versuche hat Kautsky gezeigt, dass in der Tat durch Collision von O2 mit den metastabilen Trypaflavinmolekülen eine aktivierte Modifikation des Sauerstoffes entsteht, die dann ihrerseits imstande ist, einem anderen Farbstoff (Leukanilin, Leukomalachitgrün) zu oxydieren, was an der Verfärbung (rot bezw. grün) leicht zu erkennen ist. Kautsky hat geglaubt, den gleichen einfachen Mechanismus für die Kohlensäureassimilation annehmen zu können, bei dem nun das Chlorophyll die Rolle des durch Licht direkt erregten Farbstoffes übernehme, hat aber mit dieser Hypothese vielfachen Widerspruch ausgelöst 1). Es ist hier nicht der Ort auf diese sehr komplexen Chemismen einzugehen; doch mag erwähnt werden, dass nach Noak Chlorophyll, das in Wasser zu einem nicht lumineszenzfähigen Colloid koaguliert, als trockenes Adsorbat an Eiweis ebenso wie im lebenden Blatt sehr gut fluoresziert, sodass die Willstättersche Annahme, dass in der Pflanze das Chlorophyll an Chloroplasteneiweis adsorbiert und nicht gelöst sei, hiemit im Einklang steht.

annähernd so gross wie für die Silikagel-Adsorbate im Hochvakuum.

<sup>1)</sup> Z. B. J. Franck, Naturwissenschaften 23, 226 u. 390, 1935.

H. Gaffron, Chem. Ber. 68, 1409, 1935.

Dass auch der erregte Farbstoff selbst mit dem Sauerstoff reagieren kann, ohne dass sich sagen lässt, ob die Reaktion eine unmittelbare ist oder auch hier erst metastabiler Sauerstoff gebildet wird, der dann auf ein zweites Farbstoffmolekül wirkt, ist lange bekannt, und zwar nicht nur für Adsorbate sondern auch für flüssige Lösungen: ein Ausbleichen oder Verfärben ist die Folge solcher Photooxydation. Auch bei diesen Prozessen scheinen die metastabilen erregten Moleküle die Hauptrolle zu spielen. wie aus einem vielleicht der Nachprüfung werten Versuch von Fräulein Boudin<sup>1</sup>) hervorgeht: sie beobachtet in einer Lösung von Eosin in wasserfreiem Glyzerin neben einer Fluoreszenz mit  $\tau = 3.10^{-9}$  sec eine sehr viel schwächere Phosphoreszenz mit  $\tau \sim 10^{-3}$  sec; durch Zusatz von KJ wird diese letztere um ein mehrfaches stärker ausgelöscht als die Fluoreszenz, die Ausbleichgeschwindigkeit aber nimmt praktisch im selben Verhältnis ab, wie die Phosphoreszenzintensität. Aus den relativen Intensitäten der Fluoreszenz und des Einsatzwertes der Phosphoreszenz (ca 400:1) und den mittleren Lebensdauern berechnet Boudin, dass im Gleichgewicht etwa 800 mal mehr metastabile als gewöhnlich angeregte Moleküle vorhanden sein müssen. In einer Glyzerinlösung sind nun die Verhältnisse für die metastabilen Zustände noch immer weit ungünstiger als an einem Silikageladsorbat im Vakuum, für das ein  $au \sim 0.5$  sec gefunden wurde<sup>2</sup>); quantitative Messungen über die Intensitäten liegen noch nicht vor, doch dürfte hier die Phosphoreszenzstärke relativ ebenfalls beträchtlich grösser sein als in Glyzerin. Danach ergibt sich im ungestörten Gleichgewicht eine Anzahl von metastabilen Molekülen, welche die der zur Fluoreszenz erregten um viele Zehnerpotenzen übersteigt.

Wenn die Farbstoffmoleküle in wässeriger Lösung sich an das Gel anlagern, so werden dadurch die zur Phosphoreszenz-Auslöschung führenden Stösse nicht abgeschirmt, wohl aber wird die Einwirkung von etwa in der Lösung vorhandenen Halogen-Ionen auf die Fluoreszenz aufgehoben: führt man in eine Lösung etwa von Chininsulfat, die so viel *KJ* enthält. dass die Fluoreszenz praktisch ganz ausgelöscht ist, einige Körner Silikagel ein, so leuchten diese noch im Untersinken sofort im erregenden Licht hell auf. Es ist anzunehmen, dass diese Schutzwirkung auf elektrostatische Kräfte zurückgeht, die den negativen Ionen das Eindringen in die Poren verwehrt. Denn die Gele besitzen im allgemeinen elektrische Oberflächen ladung und adsorbieren dementsprechend auch nur Ionen eines Vorzeichens: so das Silikagel oder Cellophan mit negativer Ladung nur die Farbstoffe, die positive Ionen bilden wie Akridin, Rhodulin, Trypaflavin, Chi-

<sup>1)</sup> Boudin, Journ. Chim. Phys. 27, 285, 1930.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) H. Vogels, These, Brüssel 1935.

nisulfat, auch die Uranylsalze; oder das Aluminiumhydroxyd nur Radikale mit negativem Vorzeichen wie Fluoreszein, Eosin, Chlorophyll. Gelatine nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als sie sowohl positive als negative Ionen zu adsorbieren im Stande ist.

Dass es sich beim Nachleuchten der Adsorbate, dessen Spektrum sich bei Zimmertemperatur im allgemeinen nicht von dem der Fluoreszenz unterscheidet, um eine echte *Phosphoreszenz* im Sinne der nach Perrins Vorgang wohl jetzt allgemein angenommenen Nomenklatur handelt, ist neuerdings durch quantitative Messungen nachgewiesen: die Lichtemission, bei Beendigung der Erregung momentan auf einen Bruchteil der Intentät sinkend, klingt dann nach einer *e*-Funktion ab, die mittlere Lebensdauer  $\tau$  aber wächst stark mit sinkender Temperatur, wobei gleichzeitig



Fig. 1.

die Phosphoreszenzhelligkeit immer geringer wird. In dem ausführlich durchgemessenen Fall des an Silikagel adsorbierten Trypaflavins ist bei -70° praktisch nichts mehr vom Nachleuchten der Banden zu sehen. Dies Verhalten entspricht genau dem für eine typische Phosphoreszenz charakteristischen von Jabłoński<sup>1</sup>) angegebenen Schema der Fig. 1, wo M der metastabile Zustand ist, in den ein Teil der durch die Primärerregung nach F gehobenen Moleküle gelangt und aus dem sie nur mit Hilfe eines aus der Wärmebewegung stammenden Energiezuschusses wieder nach F zurückkehren können. Dass die Lichtsumme nicht konstant bleibt. d. h. dass die Abnahme der Helligkeit nicht durch die Zunahme von v für jede Temperatur voll kompensiert wird, kann nur dadurch erklärt werden, dass mit wachsendem v strahlungsloser Energieaustausch mit der Umgebung ("Stösse 2. Art") an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Dass wenn bei tiefen Temperaturen, bei denen die Phosphoreszenz der Bande  $F \rightarrow N$ fehlt, das Präparat erregt und dann im Dunkeln schnell erwärmt wird, ein geringer Teil der aufgenommenen Energie doch noch durch ein Aufleuchten der Bande ausgestrahlt wird (analog dem Verhalten der Sulfidphos-

<sup>1)</sup> A. Jabłoński Z. f. Phys. 95, 53, 1935.

phore, doch mit sehr viel schlechterer Ausbeute), hat ebenfalls K a u t s k y beobachtet.

Bei tiefen Temperaturen tritt im Nachleuchten bei allen bisher untersuchten Farbstoffen eine neue stets nach grösseren Wellenlängen zu verschobene Bande auf, und man konnte, wie das J a błoński als einfachste Möglichkeit vorschlug, diese dem Übergang  $M \rightarrow N$  als "fluoreszenz langer Dauer" zuzuordnen versuchen. Dass es sich hier tatsächlich um einen solchen sehr unwahrscheinlichen aber doch spontan verlaufenden Übergang und um keine eigentliche Phosphoreszenz handelt, ist durch quantitative Messungen des Abklingprozesses sehr wahrscheinlich gemacht<sup>1</sup>); die Abklingung lässt sich wieder durch eine Exponentialkurve darstellen,  $\tau$  aber ist innerhalb weiter Grenzen (von -40° bis -180°) praktisch temperaturunabhängig. Dass gleichwohl das einfache Schema für den Mechanismus nicht ausreicht, glauben wir mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen zu haben, doch will ich auf diese für Adsorbate an sich nicht wesentliche Frage hier nicht näher eingehen. Auf die Banden, von denen hier die Rede ist, muss ich nachher nochmals zurückkommen.

II. Die zweite Wirkung der Adsorption eines fluoreszenzfähigen Stoffes an einer festen Unterlage oder auch nur an relativ grossen Colloidteilchen ist die Verminderung seiner Beweglichkeit, insbesondere seiner Drehbarkeit. Die Abnahme der Rotationsbewegung ist bekanntlich in vielen Fällen an einer messhar werdenden Polarisation der Fluoreszenzstrahlung zu erkennen; die Depolarisation des Fluoreszenzlichtes in Lösungen kleiner Zähigkeit infolge der Brownschen Bewegung wird in einem anderen Referat behandelt. Ich will mich daher hier zunächst nur auf den allereinfachsten Fall beschränken, den nämlich, dass der für die Absorption und Emission massgebende Oszillator vollständig anisotrop (linear) ist. In diesem Fall wird bei ganz ungeordneten aber ruhenden Molekülen und bei linear polarisierten Einstrahlung für das Fluoreszenzlicht ein maximaler Polarisationsgrad p = 50% erreicht — geringere Anisotropie der Oszillatoren kann nur zu kleineren Werten von p führen, ebenso wirkt, wie schon gesagt, jede Rotationsbewegung depolarisierend. Da aber für manche Farbstoffe in ganz wasserfreiem Glyzerin p bis 45% oder sogar 50% gemessen wurde und ebenso F. Perrin und Mitra<sup>2</sup>) in wässerigen Lösungen, in denen durch Zusatz von auslöschenden lonen v mehr und mehr verkürzt wurde, Polarisationsgrade fanden,

<sup>2</sup>) S. M. Mitra, Zs. f. Phys. 92, 61, 1934.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) H. Vogels l. c.

F. Perrin, Ann. de Phys., 12, 266, 1929.

die nach 50% hin tendieren, so muss zum mindesten für einige Farbstoffe jenes einfachste Modell nich sehr weit von der Wirklichkeit abweichen. Naturlich kann dieses Modell auch zu Polarisationsgraden > 50 führen, wenn die Moleküle nicht vollkommen ungeordnet sind; zunächst soll aber von dieser Möglichkeit abgesehen werden. Dies ist sicher berechtigt nicht nur in allen flüssigen Lösungen, sondern auch bei Adsorbaten, wenn der Adsorbent seinerseits isotrop ist, wie im Falle wasserhaltiger nicht gedehnter Gelatine, oder wenn die an sich vielleicht anisotrope adsorbierende Materie aus kleinen Körnern besteht. die ihrerseits ganz zufällig orientiert sind, wie das z. B. bei dem von Kautsky und dann auch von uns verwandten Silikagel der Fall ist.

Was die Polarisation des von "Gelatinephosphoren" ausgesandten Fluoreszenzlichtes angeht, so steigt sie mit abnehmendem Wassergehalt, aber auch in ganz harten Gelatineblättern (die noch immer beträchtliche Mengen  $H_2O$  enthalten) erreicht sie kaum je Werte die wesentlich über 30% liegen, während die selben Farbstoffe in noch tropfbar flüssigem Glyzerin fast doppelt so hohe Polarisationsgrade ergeben.

Über "Silikagelphosphore" liegen etwas mehr quantitative Messungen vor, die über den Adsorptionsvorgang vielleicht einigen Aufschluss zu geben vermögen, und zwar hauptsächlich an den besonders lichstarken Trypaflavinpräparaten. Führt man Silikagel in Körnern in eine wässerige Trypaflavinlösung ein, so fängt, wie schon erwähnt, das Gel infolge der sofort beginnenden Adsorption heller zu fluoreszieren an als die umgebende Flüssigkeit, und wenn man den Polarisationsgrad p der aus dem vom Gel eingenommenen Volumen stammenden Fluoreszenz messend verfolgt, so wächst dieser zuerst schnell, dann langsamer von 0 bis zu einem Grenzwert. der etwa bei 20% liegt; im wesentlichen ist die Kurve, die p als Funktion der Zeit angibt, nichts anderes als die Adsorptionskurve selbst. Am Ende des Prozesses ist die Flüssigkeit praktisch ganz enfärbt und ohne Fluoreszenzvermögen, das Leuchten ist auschliesslich auf die angefärbten Körner des Gels beschränkt. Nimmt man diese dann aus dem Wasser und trocknet sie oberflächlich, wobei die Poren weiter mit Wasser gefüllt bleiben, so sinkt p bei Belichtung und Beobachtung "von vorne" auf 4%. Bei Durchstrahlung einer mehrere mm dicken Schicht (Beobachtung "von hinten") ist p = 0: das ist offenbar auf die Depolarisation des Primär- und Sekundärlichtes durch die vielfachen Reflexionen und Brechungen an den Kornoberflächen zurückzuführen. Diese Wirkung ist desto kleiner, je geringer der Unterschied zwischen den Brechungsexponenten des Gels und des umgebenden Mediums ist, sie muss verschwinden, wenn beide Brechungsexponenten gleich sind. Als hiezu geeignet haben sich wässerige Zuckerlösungen erwiesen, da der Zucker einerseits nicht mit dem Farbstoff reagiert, anderseits aber auch nicht in die Poren des Gels eindringt und also nicht den mittleren Brechungindex der Körner verändert. In einer Rohrzuckerlösung mit n = 1,45 wird die körnige Struktur des Gels ganz unsichtbar, die n sind also praktisch gleich, und unter diesen Bedingungen wird ein Maximalwert von p = 28% gemessen, was demnach der wahren Polarisation des Fluoreszenzlichtes entspricht, das von dem mit Wasser gesättigtem Trypaflavin-Gel emittiert wird. Durch Reflexionen und Brechungen an den Kornflächen in Luft würde demgemäss der Polarisationsgrad im Verhältnis 4:28 = 1:7 herabgesetzt.

Wenn das Gel, sei es im Exsiccator, sei es im Vakuum durch Erwärmung weiter trocknet, so werden die Körner zunächst trübe, wohei p=0wird, dann wieder glasklar unter gleichzeitiger Rückkehr zum Polarisationsgrad p = 4%. Der trübe Zustand entspricht der partiellen Entwässerung der Poren im Gel, am Ende des Prozesses ist alles freie Wasser in den Poren durch Luft (Vakuum) ersetzt, das Gel enthält ausser seinem Konstitutionswasser nur mehr eine monomolekulare Wasserhaut auf seinen (inneren) Oberflächen. Bei noch weiter getriebener Trocknung schwindet auch diese Wasserhaut und die Polarisation des Fluoreszenzlichtes steigt bis auf 7%. Wir meinten zunächst die oben gefundene Korrektionsrechnung auch hier anwenden zu dürfen, und erhielten so p = 50%für die ganz ohne Wasserhülle adsorbierten Farbstoffmoleküle, entsprechend einer nun erst volkommenen Aufhebung aller Drehbewegung. Wir glauben aber jetzt, dass diese Rechnung nicht ganz zuverlässig sein dürfte. weil das entwässerte Gel einen anderen Brechungsindex hat als das wasserhaltige - das folgt aus dem Trübewerden der Körner beim Trocknen - und daher auch die depolarisierende Wirkung der Oberflächen nicht mehr genau die selbe sein kann. Wir sind in dieser Meinung bestärkt worden durch die neuerdings von uns gemachte Beobachtung, dass die gleichen Präparate, die frisch hergestellt und getrocknet p = 7% ergeben hatten, jetzt über ein Jahr im Vakuum aufbewahrt p = 10% zeigen. Ob es sich dabei um eine echte Steigerung von p oder um eine Verminderung der Depolarisation an den Oberflächen infolge "Alterung" des Gels handelt, können wir noch nicht entscheiden, jedenfalls aber scheint es uns ganz sicher, dass hier nicht unter Anwendung des Korrektionsfaktors 7 eine "wahre" Polarisation von 70% errechnet werden darf.

Bringt man ein in wässeriger Lösung angefärbtes und dann entwässertes Gel in eine andere Flüssigkeit ein, so findet man dass sich p im allgemeinen ziemlich schnell ändert und einem neuen Grenzwert zustrebt: den selben Grenzwert erreicht man im übrigen auch wenn man umgekehrt ungefärbtes getrocknetes Gel in eine Lösung des Farbstoffes in der betreffenden Flüssigkeit einführt, insofern der Farbstoff in der Flüssigkeit gelöst werden kann. Dabei zeigt sich, dass aus manchen Lösungsmitteln (Methylalkohol) sich das Trypaflavin überhaupt nicht adsorbieren lässt. bezw. der vorher adsorbierte Farbstoff durch die Flüssigkeit vom Gel abgewaschen wird: in diesem Fällen geht natürlich p auf 0 herab. Andere Fälle liegen weniger extrem: es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Adsobat und Lösung her, sodass beide mehr oder weniger Farbstoffmoleküle enthalten; es ist verständlich, dass auch dann p merklich kleiner wird. selbst wenn man nur das vom Gel stammende Fluoreszenzlicht betrachtet, da ja offenbar die in die Poren eingedrungene Flüssigkeit ebenfalls gelöste und frei bewegliche Farbmoleküle enthält. Bemerkenswert aber ist, dass sogar Flüssigkeiten, in denen das Trypaflavin sehr wenig löslich ist und die nicht die geringste Tendenz zeigen, das Gel zu entfärben, gleichwohl p stark herabdrücken — so ist in Tetrachlorethylen (n = 1, 49)p = 9.5%, in Monochlorbenzol (n = 1.53) p = 14%, in Chloroform (n = 1,43) p = 12,5%, gegen p = 22,5% in Xylol (n = 1,46) oder 20% in  $CCl_4$  (n = 1,46). Es gibt hiefür kaum eine andere Erklärungsmöglichkeit als die, dass in diesem Fällen die Flüssigkeit eine starke Neigung hat, am Gel adsorbiert zu werden, und dadurch die Bindung der schon angelagerten Farbmoleküle gelockert wird, ohne dass diese darum in Lösung gehen. Im ganzen treten dreierlei Wechselwirkungen mit einander in Konkurrenz: zwischen Farbstoff und Flüssigkeit, zwischen Farbstoff und Gel, und zwischen Flüssigkeit und Gel. Es ist charakteristisch, dass in Flüssigkeiten, die das Gel stark entfärben, die photochemische Empfindlichkeit des Farbstoffes besonders klein ist, während das umgekehrte gilt bei verschwindender Löslichkeit: im ersten Falle bilden die eng mit dem Farbstoff gebundenen Flüssigkeitsmoleküle eine Schutzhülle gegen alle anderen Einwirkungen, die im zweiten Falle fehlt.

Die verschwindende Polarisation der Fluoreszenz in Methylalkohol auch wenn das Gemisch aus Lösung und Gelkörnern eine Art dickflüssigen Breies bildet, ist ein vollkommenes Analogon zu der unpolarisierten Fluoreszenz der Farbstoffe in ätherischen Collodiumlösungen trotz deren grosser makroskopischer Zähigkeit. Es handelt sich hiebei nicht wie anfangs vermutet wurde, um die nur "scheinbare" Zähigkeit eines Kolloids im Gegensatz zur "echten" Zähigkeit anderer Flüssigkeiten, indem ein Gelatine - Wassergemisch ja auch nichts anderes als ein Kolloid darstellt, sondern auch hier geht es nur darum, ob der Farbstoff in der Flüssigkeit in Lösung bleibt d. h. jedes Farbmolekül von einer Hülle Flüssigkeitsmoleküle umgeben ist, in der es seine freie Drehbarkeit bewahrt, oder ob er sich mehr oder minder fest an die schweren und wenig beweglichen Kolloidteilchen anlagert. Sehr lehrreich sind in dieser Hinsicht auch die von

24

Lewschin<sup>1</sup>) mitgeteilten Beobachtungen an Farbstofflösungen in Gelatine-Wasser-Gemischen, die entweder gewöhnliche Gelatine oder sogen. β-Gelatine enthielten. Bei einem Mischungsverhältnis von 95% Wasser und 5% Gelatine ergibt die erste noch eine ziemlich steife Gallerte, die zweite dagegen eine Flüssigkeit von der relativ geringen Viskosität  $\mu = 0.03$ . Der Polarisationsgrad des von beiden Lösungen ausgesandten Fluoreszenzlichtes aber ist praktisch der gleiche und das selbe findets man für andere Mischungsverhältnisse Gelatine-Wasser. Dass in diesem Fall nicht die Zähigkeit wohl aber die Menge der kolloiden Substanz in der Lösung massgebend ist, ist an den bis zu einem gewissen Grade zufälligen Umstand geknüpft, dass der Farbstoff an den beiden Gelatinesorten mit gleicher Intensität adsorbiert wird. Auch in echten Lösungen braucht die makroskopisch gemessene Zähigkeit des Lösungsmittels nicht von der Bedeutung für die Rotationsbewegung der Farbstoffmoleküle bezw. den Polarisationsgrad des von ihnen ausgesandten Fluoreszenzlichtes zu sein, wie es zuerst den Anschein hatte; zum Beweis dafür genügt es daran zu erinnern, dass eine Lösung von Uranin in wasserhaltigem Glyzerin, selbst wenn dieses bei -50° ganz dickflüssig geworden ist, nicht annähend so hoch polarisiertes Fluoreszenzlicht emittiert wie eine gleichartige Lösung in wasserfreiem Glyzerin von Zimmertemperatur und von wesentlich kleinerer Viskosität.

III. Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz von Farbstoffadsorbaten bei Erregung mit polarisiertem Licht ist unabhängig von der Orientierung des elektrischen Vektors im Primärlicht, solange das Adsorbat als ganzes optisch isotrop ist. Bei Erregung mit natürlichem Licht und Beobachtung in Richtung des Primärstrahles (diese Beobachtungsrichtung wird im folgenden durchweg angenommen) ist unter dieser Bedingung die Fluoreszenz stets unpolarisiert. Ganz anders verhalten sich, wie Jabłońs k i <sup>1</sup>) gefunden hat, Adsorbate an Cellophanfolien. Solche handelsüblichen, hauptsächlich zu Verpackungszwecken dienenden Folien, besitzen infolge der bei ihrer Herstellung verwandten Technik eine ausgesproche. ne Faserstruktur, und sind stark doppelbrechend. Sie adsorbieren Farbstoffe vom Charakter des Trypaflavins u. s. w. bei weitem nicht so intensiv aus wässeriger Lösung wie das Silikagel; das Gleichgewicht liegt bei viel kleineren Konzentrationen im Adsorbat, vom dem daher durch wiederholtes Spülen mit frischem Wasser der Farbstoff fast ganz abgewaschen werden kann. Trotz dieser verhältnismässig geringen Adsorptionskräfte übt gleichwohl die Struktur des Gels einen sehr merklichen Einfluss auf

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) A. Jablonski, Acta Phys. Pol. 3, 421, 1934. (dort auch Hinweis auf frühere Mitteilungen): ebenda, 4, 331, 1935.

die Polarisation des Fluoreszenzlichtes des adsorbierten Farbstoffes aus. Bei Erregung mit linear polarisiertem Licht hängt der Polarisationsgrad der Fluoreszenz von der Orientierung des elektrischen Primärstrahlvektors Y gegen eine in der Folie liegende Richtung  $\eta$  ab, die wir als ihre Axe bezeichnen wollen: p ist grösser wenn  $\eta \parallel Y$  als wenn es  $\parallel X$  liegt; daraus folgt von selbst, dass bei Erregung mit natürlichem Licht eine partielle "spontane" Polarisation des Fluoreszenzlichtes übrig bleibt.

Unter den verschiedenen für dies Phänomen denkbaren Erklärungsmöglichkeiten ist die einfachste, auch von Jabłoński am ausführlichsten diskutierte die Annahme einer partiellen Ordnung der anisotrop gedachten Moleküle bei der Anlagerung an die ihrerseits anisotrope Unterlage. Behält man zunächst das oben eingeführte Modell bei, in dem für Absorption und Emission ein im Molekül festgelegter linearer Oszillator verantwortlich ist, so ist bei vollständiger Ordnung, d. h. Parallelstellung aller Oszillatoren – etwa in der η-Richtung – das Fluoreszenzlicht stets vollkommen || n polarisiert; ist das Primärlicht || Y polarisiert, so nimmt mit wachsendem Winkel a zwischen 7, und Y nur die Intensität des Fluoreszenzlichtes ab. Misst man, wie das zuweilen (z. B. auch bei Jabłoński) geschieht, nicht den wahren Polarisationsgrad nsondern nur dem scheinbaren || Y:  $p_{\mu}$  so wird für  $\alpha = 45^{\circ}, p_{\mu} = 0;$  für grössere Werte von  $\alpha$  wird  $p_{\nu}$  negativ. Ist ein Teil der Oszillatoren ungeordnet, so ergibt dieser bei Erregung mit natürlichem Licht stets p = 0. bei Erregung mit polarisierten Licht  $p_{u} = 50\%$ . Man sieht dass man durch Überlagerung des geordneten und des ungeordneten Teiles für  $\alpha = 0$  den höchsten, für  $\alpha = \pi$  einen merklich kleineren Wert von perhalten muss, während für  $lpha > 45^{\circ} p_y$  auf null herabgehen oder auch negative Werte annehmen kann. Damit dies letztere eintritt muss allerdings der geordnete Teil sehr viel mehr zur Emission beitragen als der ungeordnete (Fig. 2). Jabłoński behandelt das Problem sehr viel allgemeiner, er nimmt sowohl für die Absorption wie für die Emission eine nur partielle Anisotropie der Oszillatoren an, ohne für die Ableitung seiner Gleichungen spezielle Voraussetzungen darüber machen zu müssen. welcher Anteil der beobachteten Depolarisation der nur partiellen Anisotropie der Oszillatoren, welcher ihrer nur partiellen Ordnung zuzuschreiben ist. Die so von ihm - übrigens in ganz elementarer Weise - entwickelten Gleichungen nehmen etwas unübersichtliche Formen an, ich verzichte darum hier auf ihre Wiedergabe und betone nur, dass man mit ihrer Hilfe, obwohl sie nur zwei willkürliche Konstanten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  enthalten <sup>1</sup>), den ganzen experimentell gefundenen Verlauf von  $p_v$  als Funktion von  $\alpha$  so-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) <sub>61</sub> und <sub>62</sub> messen im wesentlichem die totale optische Anisotropie des Präparates, die aus der Superposition der partiellen Orientierung und der partiellen Anisotropie der einzelnen Moleküle resultiert.

wohl bei Erregung mit polarisiertem als mit natürlichem Licht  $(p_{p,y} \text{ bezw. } p_{n,y})$  vollkommen darstellen kann und zwar für eine Anzahl verschiedener Farbstoffe (Euchrysin, Trypaflavin, Rhodulingelb, Isochinolinrot), die sich im einzelnen quantitativ sehr ungleich verhalten. In allen untersuchten Fällen geht  $p_{p,y}$  für  $\alpha \sim 45^{\circ}$  durch ein Minimum, das angenähert bei 0 oder sogar bei schwach negativen Werten liegt.



Für die Fluoreszenz einer isotropen zähen Farbstofflösung ist, wie man weiss, p sehr stark von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig; von einem Maximum bei den erregenden Wellenlängen, die in dem Schwerpunkt der langwelligen Absorptionsbande des Farbstoffes fallen, sinkt p mit abnehmendem  $\lambda$  bis auf 0 oder sogar schwach negative Werte, um für noch kleinere Primärwellenlängen wieder anzusteigen. Wiederholt man den analogen Versuch mit Cellophanphosphoren, so findet man für  $p_{n,v}$  annähernd den selben Verlauf, nur ist die Variation mit verändertem  $\lambda$  geringer,  $\mu_{n,\nu}$  dagegen erweist sich als von  $\lambda$  ganz unabhängig<sup>1</sup>). Aus der Hypothese der vollkommen anisotropen teilweise geordneten Oszillatoren ergibt sich das als natürliche Folge: bei Erregung mit natürlichem Licht gibt der ungeordnete Teil immer p = 0, der geordnete Teil dagegen (wenn  $\tau_i \parallel Y$ ) immer p = 100%; die relative Intensität der beiden Anteile bleibt auch stets die gleiche, d. h. der aus ihnen resultierende Gesamtpolarisationsgrad ist unveränderlich. Bei Erregung mit polarisiertem Licht dagegen ist für den ungeordneten Anteil die Abhängigkeit

der Polarisation von der Wellenlänge genau die gleiche wie in der isotropen Lösung, für den geordneten aber bleibt p = 100% zwar konstant, die Intensität dieses Beitrages aber geht gegen 0 wenn die Polarisation einer isotropen Lösung negative Werte annimmt.

Die angefärbten Cellophanfilme werden, wie auch Jabłoński zuerst in qualitativer Weise beobachtet hat, merklich dichroitisch. Verfolgt man diesen Dichroismus quantitativ als Funktion der Wellenlänge des durchgehenden Lichtes, so findet man, dass sein Maximum nicht, wie man wohl erwarten sollte, an den Stellen des Spektrums liegt, an denen Fluoreszenz mit höchstem Polarisationsgrad in isotropen Lösungen erregt wird, sondern dass an diesen Stellen umgekehrt der Dichroismus am kleinsten ist. Dies hat zu der Hypothese geführt, das der Dichroismus der angefärbten Cellophanfolien gar nicht auf eine Orientierung der an sich dichroitischen Farbstoffmoleküle zurückzuführen sei, sondern vielleicht auf eine zusätzliche Verzerrung der Moleküle durch die Anlagerung an die anisotrope Unterlage<sup>2</sup>). Doch sind zur weiteren Klärung dieser Frage neue Untersuchungen nötig.

Die Phosphoreszenz von festen Lösungen und Adsorbaten zeigt im allgemeinen eine Polarisation von gleicher Orientierung und Grösse wie die Fluoreszenz. Dementsprechend findet J a b ł o ń s k i auch für die Phosphoreszenz der Cellophanphosphore das selbe Verhalten bezüglich ihrer Polarisation, wie es oben für die Fluoreszenz geschildert wurde; nur sind die Absolutwerte der Polarisationgrade stets etwas geringer, was im übrigen nicht verwunderlich ist, da bei grösserer Leuchtdauer alle sekundären depolarisierenden Wirkungen (Konzentrationseffekt, verbleibende Drehbarkeit der Moleküle) an Bedeutung gewinnen müssen. Die bei tiefen Temperaturen ( $-180^{\circ}$ ) im Nachleuchten auftretenden neuen, nach rot zu verschobenen Banden, die wie schon erwähnt nicht als Phosphoreszenz sondern als Fluoreszenz grosser Dauer zu gelten haben, sind auch bei polarisierter Erregung — für viele Farbstoffe praktisch unpolarisiert.

Die entsprechenden Banden des Trypaflavins und Euchrysins dagegen zeigen, wenn sie in isotrope Medien (Zucker, Glyzerin, Gelatine) eingebettet sind, eine sehr ausgesprochene "negative" Polarisation<sup>3</sup>), d. h.

<sup>1)</sup> Peter Pringsheim, C. R. Il Congrès Nationale des Sciences, Bruxelles 1935; Acta Phys. Pol. 4, 331, 1935.

<sup>2)</sup> Mit den Jabłońskischen rein formal abgeleiteten Gleichungen würde auch diese Möglichkeit nicht im Widerspruch stehen.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Peter Pringsheim und H. Vogels, Acta Phys. Pol. 4, 341, 1935: eine analoge Beobachtung über das Verhalten von Euchrysin, das in einem isotropen Cellonfilm eingebettet ist, findet sich schon bei Jabloński (S. Anm. 2).

wenn das erregende Licht || Y polarisiert ist, und demnach auch der Vorzugsvektor der normalen Fluoreszenzbanden in die gleiche Richtung fällt, liegt nunmehr die Vorzugsrichtung der Polarisation || X; einige andere Farbstoffe, wie Rhodamin und Rhodulinorange ergeben das selbe Phänomen in sehr viel geringerem Grade. Mit diesen Substanzen angefärbte Cellophanphosphore weisen für das Nachleuchten bei ----180° alle Erschein-ungen, die vorher für die normalen Fluoreszenzbanden beschrieben wurden mit entgegengesetztem Vorzeichen auf 1): die Maxima der negativen Polarisation finden sich bei den selben Orientierungen, bei denen vorher die der positiven Polarisation lagen, und für die Orientierungen, in denen vorher die Polarisation schwach negativ wurde, wird sie jetzt schwach positiv. Das ganze Phänomen lässt sich so deuten, dass für die, die neuen Banden charakterisierenden, Elektronenübergänge die Anisotropie des Emissionsoszillators um 90° gegen die anderen gedreht ist 2). Ganz ungeklärt ist noch, warum Adsorbate von Trypaflavin an Silikagel, deren grünliche Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei +20° kräftig positiv polarisiert ist, bei -180° ein nach rot verschobenes Nachleuchten ohne jede Andeutung von negativer Polarisation aufweisen, im Gegensatz zu den eben beschriebenen Beobachtungen von Jabłoński an Trypaflavin-Cellophanphosphoren.

### DISCUSSION.

M. M. Tomaschek:

Inwieweit ist es sicher, dass die kurz dauernde Fluoreszenz und die lange dauernde Phosphoreszenz bei den erwähnten Adsorbaten eine identische Erregungsverteilung haben?

M. P. Pringsheim:

Ganz eindeutig lässt sich diese Frage nicht beantworten. Sicher ist, dass die gleichen Wellenlängen in der langwelligen Absorptionsbande sowohl das Momentan-, wie das Nachleuchten erregen; irgend ein Vorzug

<sup>1)</sup> Jabloński, Acta Phys. Pol., 4, 311, 1935.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ein analoges Verhalten zeigen bekanntlich gewissse Emissionslinien von Metalldampfatomen etwa die Thalliumlinie 3529 Å bei Erregung mit der Linie 2768 Å, in entsprechend orientierten Magnetfeldern; doch lässt es sich dort aus dem Schema der Zeemanniveaus vollkommen erklären.

<sup>(</sup>Richter, Ann. d. Phys. 7, 283, 1930).

bestimmter Freguenzen für die eine oder die andere Erregung konnte nie festgestellt werden. Die einzige Ausnahme, bei der eine ganz kleine Abweichung von dieser Regel aufzutreten scheint, ist von J. Starkiewicz<sup>1</sup>), beim Äsculin aufgefunden worden — ich bezweifle, dass dem sehr grosses Gewicht beizulegen ist.

Ich glaube, dass die Genauigkeit, mit der die Angaben über Polarisationsmessungen gemacht werden, häufig überschätzt wird. Widersprüche, wie die zwischen den Messungen von F. Perrin und von Mitra wären sonst kaum zu erklären. Gaviola und ich haben s. Z. eine Kurve berechnet und experimentell geprüft, nach der die durch einen Vierplattenkompensator gelieferten Polarisationsgrade zu bestimmen sind. Später hat in meinem Laboratorium Herr Turner eine experimentelle Eichung eines solchen Kompensators ausgeführt, die von unserer älteren Kurve merklich abweicht. Es würde mich interessieren zu hören, welche Erfahrungen andere Herren in dieser Beziehung gemacht haben.

M. F. Perrin:

La formule théorique, tenant compte de toutes les réflexions et l'étalonnage empirique, m'a donné un très bon accord pour une pile de 4 glaces jusqu'à des polarisations de 40% (erreur possible alors de l'ordre 1%). Pour les polarisation faibles le polarimètre de S a v a r t - A r a g o donne d'excellents résultats. Convenablement modifié par des dispositifs permettant d'avoir deux systèmes de franges en quinconce, il permet d'observer avec certitude des polarisations de 0,2% et de mesurer avec une précision de cet ordre des polarisations de 1 à 2%.

M. A. Jabłoński:

Die verschiedenen Kreise auf den zu der positiven Polarisation gehörenden Kurven sind mit zwei verschiedenen Methoden erhalten: mit der Savartschen und mit der modifizierten Cornu-Methode. Die Übereinstimmung der Messresultate ist ganz gut.

Ich möchte Sie bitten, uns etwas über die negative Polarisation der Phosphoreszenz isotroper Körper mitteilen zu wollen.

M. P. Pringsheim:

Herr Vogels und ich haben an in Glyzerin gelöstem Trypaflavin eine negative Polarisation von 13% für das Nachleuchten der orangegel-

<sup>1)</sup> C. R. Soc. Pol. de Phys. 4, 73, 1929.

ben Bande bei — 185° beobachtet; merklich geringere negative Polarisation fanden wir bei den analogen Banden des Akridinorange und des Rhodulinorange, nämlich 5%, bezw. 7,5%. Für alle anderen von uns untersuchten Farbstoffe: Fluoreszein, Eosin, Rhodamin 6G, Akridinrot, Äskulin, Chininsulfat waren die entsprechenden Banden ohne jede messbare Polarisation, obwohl die normalen Fluoreszenzbanden der selben Präparate (alle in Glyzerin oder Gelatine) starke positive Polarisation bis zu 35% aufweisen. Karl Przibram (Wien).

## Über Radio-Photolumineszenz.

(Eingegangen am 12. Februar 1936).

Unter Radio-Photolumineszenz sei eine Lumineszenz verstanden, deren Erregung durch Licht eine Vorbestrahlung mit grösseren Quanten voraussetzt.

Zuerst ist eine derartige Erscheinung von E. Goldstein<sup>1</sup>) an den durch Kathodenstrahlen verfärbten Salzen beobachtet und im September 1914 vor der British Association in Australien beschrieben worden. Aus naheliegenden Gründen ist diese Mitteilung wenig bekannt geworden, und so gelangte ich unabhängig, geleitet durch den sonstigen Zusammenhang zwischen Verfärbung und Lumineszenz, zur Auffindung desselben Effektes an verschiedenen Mineralien, insbesondere Kunzit, nach Radiumbestrahlung<sup>2</sup>). In meiner ersten Mitteilung habe ich die Erscheinung bereits als Erregung durch Licht von Zentren, die durch die Radiumbestrahlung erzeugt werden, gedeutet, konnte aber im weiteren Verlaufe der Untersuchung blosse "Ausleuchtung" nicht mit Bestimmtheit ausschliessen<sup>3</sup>). Diese Entscheidung brachten erst die Versuche von Gudden und Pohl und ihren Mitarbeitern<sup>4</sup>), die die Erscheinung an röntgenisierten Alkalihalogeniden auffanden. Es findet tatsächlich Erregung statt; neben dieser kann aber auch stets Ausleuchtung vorkommen. Energieniveaus- und Übergangsschemata für die zum Teil sehr komplizierten Vorgänge -- mindestens drei energetisch verschiedene Zustände --- hat F. Urbach<sup>5</sup>) gegeben; ähnliche Betrachtungen haben dann Bünger und Flechsig zur Deutung der Ausleuchtung und Tilgung angestellt 6). Änderungen der Absorptionsspektren fremdionenhaltiger Kristalle durch Röntgenbestrahlung, die für die Deutung der Radio-Photolumineszenz von Bedeutung sein dürften, haben Pohl und Rupp<sup>7</sup>) und Arsenjewa<sup>8</sup>) angegeben.

Wie bei der gewönlichen Photolumineszenz kann man auch bei der Radio-Photolumineszenz Phosphoreszenz und Fluoreszenz unterscheiden, allerdings auch mit denselben bekannten Schwierigkeiten. Eine Radio-Photofluoreszenz ist zuerst an Fluoriten beobachtet worden \*). Gewisse englische Fluorite zeigen nach Radiumbestrahlung statt der bekannten blauen Fluoreszenz eine purpurrote bei Belichtung mit Filterultraviolett <sup>9</sup>), wie sie in seltenen Fällen gewisse Fluorite auch im Naturzustand zeigen<sup>10</sup>).

Die weitere Untersuchung<sup>11</sup>) hat ergeben, dass auch die altbekannte blaue Fluoreszenz des Fluorits als Radio-Photofluoreszenz anzusprechen ist: sie wird nach Zerstörung durch Ausglühen durch Radiumbestrahlung regeneriert. Dasselbe gilt von einer bei manchen Fluoriten unterhalb - 70°C auftretenden gelbgrünen Fluoreszenz<sup>12</sup>), wie denn überhaupt die Radio-Photolumineszenz an natürlichen spurenweise radioaktiven Mineralien garnicht so selten ist. Durch Versuche mit synthetischem Material konnte als Träger der blauen Bande das Europium, für die gelbgrüne Bande das Ytterbium festgestellt werden 13). Da dies gerade jene seltenen Erden sind, die am leichtesten in der zweiwertigen Form erhalten werden können, und die reduzierende Wirkung der Radiumbestrahlung wohl bekannt ist, lag es nahe, die Radio-Photofluoreszenz hier den zweiwertigen Formen der betreffenden seltenen Erden zuzuschreiben. Im Falle des Europiums konnte dies dank dem Entgegenkommen von Prof. G. Jantsch in Graz auch bewiesen werden<sup>14</sup>): reines Europium-Dichlorid leuchtet vor der Analysenlampe prachtvoll purpurrot und zeigt dabei im Spektrum die blaue Fluoritbande, ausserdem aber auch zwei rote Banden, bei 630 my bezw. 690 my, von denen erstere mit der oben erwähnten Fluoritbande übereinstimmt. Analoge Versuche mit zweiwertigem Yb konnten bisher noch nicht vorgenommen werden, doch wird man nach dem Ergebnisse mit Eu kaum bezweifeln, dass auch die gelbgrüne Bande der zweiwertigen Form des Yb zukommt, und man wird wohl geneigt sein, diese Fluoreszenzbanden dem überzähligen Valenzelektron dieser Form zuzuschreiben.

Die Tatsache, dass das Europium-Dichlorid neben der blauen auch die rote Fluoreszenzbande zeigt, legte die Vermutung nahe, dass auch letztere dem zweiwertigen Eu zuzuschreiben sei, indessen weisen weitere Versuche und Überlegungen eher auf das Samarium als Träger der roten Bande hin, wie im Folgenden erörtert sei.

Wird das *EuCl*<sub>2</sub> kurze Zeit der Luft ausgesetzt, so verschwindet die rote Bande und die blaue bleibt allein übrig. Gleichzeitig verschwindet der rötliche Stich in der Eigenfarbe des Präparates, der von Spuren in ihm enthaltenen zweiwertigen Samariums herrührt, ein Zeichen, dass diese sehr

<sup>\*)</sup> Ein Analogon bei organischen Stoffen bieten wohl die "Hauptspektren" Goldsteins.

labile Substanz zur dreiwertigen Form oxydiert worden ist; das rein weisse  $EuCl_2$  ist wesentlich stabiler.

Die rote Bande des Sm-haltigen  $EuCl_2$  zeigt, mit einem Zylinderphosphoroskop untersucht, ein Nachleuchten von der Dauer einiger Tausendstel Sekunden, die blaue Bande nicht. Die rote Bande dürfte als eine Phosphoreszenzbande eines  $EuCl_2$ -Smll-Phosphors anzusprechen sein, wofür auch die weitgehende Unabhängigkeit der Lage der roten Bande vom Grundmaterial, in das das Eu eingebaut wird, spricht. Dem entsprechend verschwindet die rote Bande bei sinkender Temperatur schon bei --10° bis --20° C, während die blaue noch bei --180° C bestehen bleibt. Eine Aufspeicherung der roten Bande bei tiefer Temperatur konnte allerdings noch nicht beobachtet werden.

Beim Einbau von Eu in Alkalihalogenide genügt blosses Erhitzen ohne Radiumbestrahlung zur Befähigung, die blaue Bande in der Fluoreszenz zu emittieren, für die rote Bande aber nicht (leichtere Reduzierbarkeit des Eu). Nach Radiumbestrahlung eines derartigen Alkalihalogenid-Eu-Phosphors überwiegt aber die rote Bande, was vielleicht dahin gedeutet werden kann, dass die abgespaltenen Elektronen in den Europiumchloridbereichen frei beweglich sind, von den als Verunreinigung vorhandenen Samariumionen aber gebunden werden.

In dieselbe Richtung weist auch die Erfahrung, dass nach gemeinsamen Ausfällen von Eu mit  $CaF_2$  und Radiumbestrahlung die blaue Bande allein auftritt, und erst nach vorhergegangenem Glühen auch die rote (Bildung von EuCl-Sm-Zentren), und dass ferner in einem  $CaF_2$ -Präparat, das beide Banden zeigt, die rote durch Belichtung oder Erhitzen viel rascher verschwindet als die blaue (grössere Stabilität des Eu II gegenüber dem Sm II).

All dies sind indessen nur Wahrscheinlichkeitsgründe und keine Beweise. Sollte es sich aber bestätigen, dass die rote Bande dem *Smll* zukommt, so hätte man in der Lage der Radio-Photofluoreszenzbande ein Mass der Stabilität der zweiwertigen Formen der seltenen Erden. Nach Jantsch und Klemm<sup>15</sup>) fällt die Stabilität in der Reihenfolge *Eu*, Yb, Sm, und dem entsprächen die Wellenlängen der Bandenmaxima in  $CaF_{2}$ : 429, 577 und 630 mp.

Wie immer dem auch sei, so ist doch für den Fall der seltenen Erden in  $CaF_2$  und in den Alkalihalogeniden die Radio-Photofluoreszenz zurückgeführt auf einen einfachen Valenzwechsel, indem die drei eingangs erwähnten energetisch verschiedenen Zustände beziehungsweise dem dreiwertigen, dem zweiwertigen und dem zweiwertigen angeregten Ion des Seltene-Erdmetalls zuzuschreiben sind. Dieser Gesichtspunkt dürfte sich auch in anderen Fällen bewähren.

#### LITERAFURVERZEICHNIS.

- 1. E. Goldstein, Nature, 94, 494, 1914.
- 2. K. Przibram, Wien. Ber. Ha. 130, 265. 1921.
- K. Przibram u. E. Kara-Michailowa, Wien. Ber. Ha. 131, 429, 1922: 132, 285, 1923.
- 4. B. Gudden. Phys. ZS. 25, 642, 1924.
- 5. F. Urbach. Wien. Ber. IIa, 135, 149. 1926.
- 6. W. Bünger und W. Flechsig. Göttinger Nachr. II. 1930, 308.
- 7. R. W. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) 81, 1161, 1926.
- 8. A. Arsenjewa, ZS. f. Phys. 57, 163, 1929.
- K. Przibram und E. Kara Michailova. Wien. Ber. Ha. 132, 285, 1924, K. Przibram, ebenda, 141, 283, 1932.
- H. Haberlandt, Wien. Ber. Ila. 141, 441, 1932, 142, 29, 1933, 143, 591, 1934.
- 11. H. Haberlandt und K. Przibram. Wien. Ber. Ha. 142, 235, 1933.
- 12. Zuerst beobachtet von Maurice Curie, Thèse, Paris. 1923.
- 13. H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przibram. Wien. Ber. IIa, 143, 151, 1934.
- 14. K. Przibram, Wien. Ber. IIa. 144, 141, 1935.
- 15. G. Jantsch und W. Klemm, ZS. f. anorgan. Chem. 216, 80, 1933.

Radu Titeica (Bucaresi).

# Fluorescence et absorption des hydrocarbures à noyaux benzéniques.

(Manuscrit reçu le 5 juin 1936).

L'étude de la spectroscopie des hydrocarbures à novaux benzéniques ne peut se faire avec fruit que si l'on compare les spectres de fluorescence de ces substances avec leurs spectres d'absorption. La plupart de ces hydrocarbures ont une molécule extrêmement complexe et leurs spectres d'absorption sont composés d'un grand nombre de bandes. Si l'on s'occupe, en premier lieu, des substances où les influences intérieures des radicaux ou noyaux voisins ne jouent encore aucun rôle, et où n'existent pas de doubles liaisons aliphatiques, on peut mettre en évidence trois régions, généralement assez bien caractérisées: 1) dans le proche ultraviolet une région à bandes fines, nettes, où le coefficient d'absorption est assez faible. Cette région est donc mise en évidence pour un tube à vapeur assez long, ou pour des solutions concentrées; 2) il suit une région d'absorption plus intense, où les bandes ont un aspect plus large et diffus, région où la prédissociation de la molécule se manifeste; 3) enfin, vers l'ultraviolet plus lointain, on trouve la troisième région d'absorption, formée par un continu de grand coefficient d'extinction. Les fig. 1 et 2 montrent ces trois régions d'absorption pour des solutions de naphtaline et de phénanthrène dans l'alcool éthylique.

C'est un fait d'expérience bien connu, que la plupart des composés à noyaux aromatiques sont capables d'émettre une radiation de fluorescence assez intense. Tandis que pour les composés aliphatiques, le nombre de ces substances est très réduit et que les composés intéressants n'émettent, pour la plus grande partie qu'à l'état gazeux, les hydrocarbures aremutiques ont cette propriété dans n'importe quel état, solide, liquide, gazeux ou en solution. Le noyau benzénique, auquel est liée la possibilité de fluorescence est donc peu soumis aux influences extérieures. En même temps, tant que n'interviennent pas des perturbations dues à une structure particulière de la molécule, les spectres de fluorescence manifestent, eux aussi, une structure discrète, plus ou moins nettement dessinée sur un fond continu.



Fig. 1). Naphtaline abs.

Fig. 2. Phénanthrène abs.

Cette insensibilité des molécules aromatiques est due non pas à la structure cyclique, car elle ne se retrouve pas pour le cyclohexane, mais bien, en partie, à la présence des doubles liaisons conjuguées, comme le montrant certains composés aliphatiques à doubles liaisons conjuguées lesquels possèdent un spectre à structure.

Dès qu'un composé contient des doubles liaisons non conjugées, cette propriété ne se manifeste pas. Nous verrons plus bas un exemple, dans l'étude comparée du dibenzyle  $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$  et du stilbène  $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$ .

Ce même effet de disparition de la structure du spectre d'absorption et aussi en partie de la structure du spectre de fluorescence est produit aussi par le rapprochement de deux noyaux benzéniques. Pour nous en rendre compte, étudions les spectres, tant d'absorption que de fluorescence, des trois premiers composés de la série  $C_6H_5 - (CH_2)_p - C_6H_3$ , donc des

<sup>1)</sup> Tous les spectres de comparaison sont dus à arc au mercure. Dans le cas des clichés de fluorescence, le spectre de diffusion du mercure a été laissé pour aider à l'identification du domaine de fluorescence.

composés correspondant aux valeurs p = 0; 1; 2. Nous avons mesuré ces spectres sur des solutions alcooliques de ces substances.

1) p = 0;  $C_c H_5 - C_6 H_5$ ; diphényle. Le spectre d'absorption est formé par une seule bande large, de maximum situé vers 2425-2450 Å. La fluorescence est aussi formée par une bande continue à laquelle se superposent quelques maxima à 3022 Å (33081 cm<sup>-1</sup>); 3086 Å (32395 cm<sup>-1</sup>). 3250 Å (30760 cm<sup>-1</sup>); 3408 Å (29342 cm<sup>-1</sup>) et 3582 Å (27917 cm<sup>-1</sup>);





Fig. 4. Diphényle fluor.

Fig. 3. Diphényle abs.

2) p = 1;  $C_{6}H_{5} - CH_{2} - C_{6}H_{5}$ : diphénylméthane. La séparation des deux groupement benzéniques, par l'introduction de  $-CH_{2}$ , provoque l'apparition, dans les spectres de cette substance, d'une structure. Les bandes d'absorption se trouvent à

Å	<b>2</b> 424	2490	<b>254</b> 0	2601	2 <b>62</b> 4	2696
$\mathrm{cm}^{-1}$	<b>4</b> 1242	40149	39358	38435	<b>38</b> 098	37081.

Le spectre de fluorescence présente une bande large, qui commence vers 2770 Å, ayant son maximum d'intensité vers 2850 Å. L'intensité décroît ensuite et présente des maxima à

Å 3047 3252 3312 3452 **3**503 3775 3980 4217 [4520 cm<sup>-1</sup> 32810 30741 30185 28960 28539 26483 25119 23707 22188.

3) p = 2;  $C_6H_5 - (CH_2)_2 - C_6H_5$ : dibenzyle. Les bandes d'absorption du dibenzyle ont leurs maxima à

Å 2421 2472 2526 2585 2611 2648 2683 3079 3210  $\rm cm^{-1}$  41293 40441 39576 38673 38288 37753 37261 32469 31144.

et celles de fluorescence, ressortant sur fond continu assez intense, se situent à

Å	3318	3468	3850
$\mathrm{cm}^{-1}$	30130	2 <b>8</b> 827	25974.

Lorsque la liaison aliphatique, comprise entre les deux groupements  $-CH_{v}$  - est remplacée par une liaison éthylènique, on obtient le com



Fig. 5. Diphénylmethane fluor.



Fig. 6. Dibenzyle abs.

posé non saturé correspondant au dibenzyle, le stilbène:  $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$ . L'introduction de cette double liaison change totalement l'aspect du spectre. En absorption, on ne trouve plus qu'une bande large, de maximum à 3080 Å, flanqué d'un maximum secondaire, très peu net, vers 2940 Å. Cette bande large est accompagnée par une bande plus étroite vers 3225 Å, de coefficient d'absorption plus faible. La fluorescence est très faible et présente un aspect continu entre 3700-4400 Å.

Pour nous rendre compte de l'influence, sur les spectres, du voisinage de deux noyaux benzéniques, nous avons étudié le composé d'aspect mixte, présentant en même temps les caractères du diphényle et du diphénylméthane, le benzyldiphényle  $C_6H_5 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_5$ . Ce hydrocarbure ne possède qu'une seule bande d'absorption large, ayant son maximune vers 2575 Å. En fluorescence, il présente un fond continu avec quelques faibles maxima à 3300 Å (30294 cm<sup>-1</sup>), 3438 Å (29078 cm<sup>-1</sup>) et 3790 Å (26378 cm<sup>-1</sup>), tous caractères le rapprochant du diphényle. Malgré la présence du reste de la molécule, l'influence du rapprochement des deux noyaux aromatiques se manifeste nettement par la disparition de la struc-
ture en absorption et l'augmentation de l'intensité du fond continu en fluorescence.

En étudiant les spectres d'absorption et d'émission du benzène et de la naphtaline, V. H e n r i et ses collaborateurs ont pu mettre en évidence la présence de certaines régularités entre les fréquences des bandes mesu rées. Ces régularités correspondent à des fréquences fondamentales de la molécule. Nous nous sommes proposés de rechercher dans les spectres d'autres substances contenant des noyaux aromatiques, isolés ou conden-



Fig. 7. Stilbène abs.



Fig. 8. Benzyldiphényle abs.

sés, si l'on pouvait retrouver les fondamentales de Henri et en découvrir de nouvelles.

Lorsque l'on étudie l'absorption des hydrocarbures en solution, il arrive souvent que les maxima d'absorption mesurés n'ont aucune réalité physique précise, surtout dans les cas des molécules ayant une structure compliquée. En effet, dans ce cas le nombre élevé des fréquences fondamentales de la molécule produit des superpositions de bandes, donnant naissance à des maxima apparents. Il est donc assez probable que dans la majorité des cas, on ne puisse pas mettre en évidence de régularités nettes.

Voici les résultats de nos recherches dans cette direction. Pour la vapeur de benzène, Henri avait trouvé une fondamentale de valeur 921 cm<sup>-1</sup>. Les bandes mesures dans la solution alcoolique se trouvent à

Les intervalles mesurés sont 1053; 914; 959; 933; 898; 772 cm<sup>-1</sup>, se groupant autour de la valeur trouvée pour la vapeur. En plus, dans les

deux dernières paires de bandes apparaît l'intervalle 164; 176 cm<sup>-1</sup>, à rapprocher de la fréquence de 140 cm<sup>-1</sup> récemment retrouvée par Obreimow pour les cristaux de phénanthrène à basse température.

Dans le cas de la série indiquée plus haut, diphényle, diphényl méthane et dibenzyle, nous voyons que les bandes de fluorescence véri-



Fig. 9.  $\alpha$  Methylnaphtaline abs.

Fig. 10. Benzylnaphtaline abs.

fient respectivement, avec une approximation généralement assez bonne surtout en tenant compte de la difficulté rencontrée dans la définition de la position de ces bandes, les relations:

 $\begin{array}{l} \nu = 33551 \quad - \quad 470,2 \quad n \ {\rm cm}^{-1}, \\ \nu = 33238 \quad - \quad 427,7 \quad n \ {\rm cm}^{-1}, \\ \nu = 30546,3 \quad - \quad 416,3 \quad n \ {\rm cm}^{-1}, \end{array}$ 

les erreurs ne dépassant que dans quelques cas les limites admises danl'expérience. Ces relations mettent en évidence une régularité, comprise entre 400 et 450 cm<sup>-1</sup>, et dont la valeur diminue lorsque la complexité de la molécule augmente. En absorption, le dibenzyle laisse apparaître la périodicité 441 cm<sup>-1</sup>, un peu différente, ce qui était à attendre, de celle trouvée en fluorescence, les bandes d'absorption de ce composé vérifiant la relation v = 41734 - 441 n cm<sup>-1</sup> (n = 1: 3; 5; 7; 8; 9; 10; 21; 26).

Cet intervalle voisin de 450 cm<sup>-1</sup> avait déjà été découvert pour la naphtaline. Pour la vapeur de naphtaline, Henri et Laszlo le situent à 474 cm<sup>-1</sup>, et pour la solution, Henri et Steiner le mettent vers 450 cm<sup>-1</sup>, accompagnant un autre intervalle 1450 cm<sup>-1</sup>, que nous rencontrerons aussi dans quelques cas. Le premier intervalle se retrouve, avec

grössen und der Kopplung der Atome in ner halb des Zentrenmoleküls untereinander.  $W_L$  ist im wesentlichen eine Funktion der Bindung des Leuchtstoffes an das Zentrenmolekül. Das verschieden schnelle Abklingen sonst gleicher Phosphore mit verschiedenem Schwermetall ist also in erster Linie (soweit Rückwirkungen der Bindung Leuchtstoff - Zentrenmolekül auf die Struktur des letzteren vernachlässigt werden können) auf  $_L W$ zurückzuführen. Bei sehr hohen Temperaturen dürfte auch  $W_L$  durch die thermischen Störungen seitens der Nachbaratome merklich temperaturabhängig werden und schliesslich zu Null herabsinken, sodass dann nur mehr lichtlose Rückkehr in den Grundzustand erfolgt.

Weiterhin ist der sogenannte Momentanprozess als eine direkte Fluoreszenz des Leuchtstoffes ohne Umweg über das Zentrenmolekül und ohne lichtelektrischen Effekt aufzufassen.

Durch diese Vorstellung wird auch der starke Einfluss von schon geringen Spuren von Verunreinigungen verständlich, indem  $W_t$  dadurch klein wird, dass an das Zentrenmolekül noch andere Fremdatome angelagert sind, die vom Zentrenmolekül die Anregungsenergie aufnehmen können und so dem Leuchtprozess entziehen. Die Erscheinung ist also analog der Auslöschung der Fluoreszenz eines Gases durch Beimischung fremder Gase. Diese Erklärung bewährt sich auch bei der durch a-Strahlen erregten Szintillation der Zinksulfid - Cu - phosphore, deren Helligkeit mit der Zeit abnimmt. Wohl und Riehl<sup>1</sup>) konnten zeigen, dass dies auf die Ausscheidung von Zinkatomen und die Übernahme der Anregungsenergie durch diese zurückzuführen ist. Nach dieser Erklärung ist auch die sehr geringe Alterung des Momentanleuchtens der szintillierenden ZnSCu phosphore verständlich, woraus sich auch eine Erklärung für die besondere Form der Alterungskurven ergibt. Andererseits kann das Phosphoreszenzzentrum aber auch durch die weitere Anlagerung eines Fremdstoffes und die dadurch bedingte stärkere Störung des Zentrenmoleküls eine Verschiebung seiner Absorptionsgebiete nach längeren Wellen erfahren, wie es bei der Sensibilisierung von Sm - phosphoren für längerwelliges Licht durch Bi - Zusatz der Fall ist<sup>2</sup>). Sehr deutlich werden diese Übertragungsvorgänge bei der sogenannten Chemilumineszenz (Kautsky); dass auch bei der Emission des Benzols im festen Zustand noch ein Zwischenmechanismus wirksam ist, zeigt der Befund von Starkiewicz über die Unabhängigkeit der Emission des Benzols von der erregenden Wellenlänge.

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik 17, 581, 1933.

<sup>2)</sup> S. Rothschild, Phys. ZS. 35, 557, 1934.

### D. Zustand des Leuchtstoffes im Phosphor.

Wie können wir nun über den Zustand des Leuchtstoffes im Phosphor etwas erfahren? Man kann versuchen, auf chemischem Wege vorzugehen. So ist von S c h e n c k<sup>2</sup>) die Anlagerung des *Bi* in den Sulfidphosphoren untersucht worden. Es wurden die Gleichgewichte der Systeme  $Bi_2S_3$ -Erdalkalisulfid bestimmt und die Existenz von Thiobismutiten festgestellt. Ihre Bildungswärmen entsprechen sehr nahe den aus den Phosphoreszenzspektren bestimmten Energiedifferenzen der Emissionsmaxima in den verschiedenen Erdalkalisulfiden. Ferner konnte von T i e d e und W e is s gezeigt werden, dass bei dem Einbau des Leuchtstoffes kein eigentlicher Platzwechsel mit dem Komponenten des Grundmaterials erfolgt. Es tritt



Abb 3.

Beispiel eines Linienemissionsspektrums im festen Zustand. (Chrom in Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, Hauptlinien etwa 1000 mal überbelichtet.

nämlich Nachleuchtfähigkeit in ZnS-Cu bzw. ZnCdS-Cu schon beim Erhitzen auf 330—350° C auf, während die eigentliche Mischkristallbildung ZnS-CdS erst bei 650° C stattfindet. Es ist also eine Einlagerung an den Lockerstellen der Mikrokristallblöcke wahrscheinlich.

Den besten Aufschluss werden zweifellos die Phosphoreszenzspektren der Leuchtstoffe selbst geben können, wenn es gelingt, so scharfe Linien zu erhalten, dass man sichere Aussagen machen kann. Dies ist nun bei den Seltenen Erden und beim Chrom der Fall. Der Aufbau eines linienhaften Phosphoreszenzemissionsspektrums dieser Stoffe sieht im wesentlichen so aus, wie es Abb. 3 für die Hauptgruppe des Chroms im  $Al_2O_3$ zeigt. Es existiert meist eine (oft auch im mehrere etwa gleichstarke Komponenten aufgespaltene) Hauptlinie von mehr oder weniger überragender Intensität. Diese ist umgeben von mehreren, oft sehr zahlreichen schwächeren sogenannten Nebenlinien. Ausserdem treten noch etwas ver-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Z. f. anorg. Chem. 211, 209, 303, 1933.

waschene Banden bzw. Linien in einiger Entfernung von der Hauptlinie auf. Die Deutung dieser Emissionsspektren ist die, dass es sich um Multiplettspektren der Ionen der Metalle handelt, deren einzelne Linien einerseits durch das regelmässige Kristallfeld aufgespalten sind und deren Ener gie ausserdem noch durch die Kristallgitterschwingungen modifiziert ist.

Es sollen nun in folgendem die drei Punkte: Hauptlinien, Aufspaltung, Gitterschwingungen gesondert behandelt werden.

Die Zuordnung der Hauptlinien zu den Termwerten des Ions im Gaszustand hat sich am besten am Chrom durchführen lassen. Die Hauptlinien, die wie Abb. 4 zeigt, in allen chromhaltigen Phosphoren auf-



#### Abb. 4.

Hauptemissions- und Hauptabsorptionslinien der Chromphosphore und des Chromalauns verglichen mit den Termunterschieden des  $Cr^{+++}$  (nach Deutschbein).

treten, sind auf Übergänge zwischen dem Grundterm F und dem von White in Chromfunkenspektren festgestellten  ${}^{2}G$ -bzw.  ${}^{2}H$ -Term. Diese Terme unterscheiden sich vom Grundterm durch verscheidene Einstellung der Spinvektoren. Übergänge zwischen ihnen treten im Gaszustand nicht auf, wohl aber im festen Zustand unter dem Einfluss der starken Felder. Auch in den Phosphoreszenzspektren der Seltenen Erden sind diese Ubergänge bei manchen Übergängen mit grosser Wahrscheinlichkeit festzustellen. Abb. 5 zeigt dies an einem Beispiel, in dem insbesondere hervortritt, dass in dem Spektrum des Er, das um ebensoviel Stellen hinter dem Symmetrieelement der Gruppe, dem Gadolinium steht, als das Nd vor diesem



R. TOMASCHEK

steht, das also mit Nd die gleiche Multiplizität hat, die Terme im Verhältnis zu Nd verkehrt liegen und zweitens die Aufspaltung durch die um 8 erhöhte Ordnungszahl entsprechend  $(Z - \sigma_2)^i$  vergrössert ist. Auch die für

cm <sup>-1</sup>	16000 7.	7000	18 000	C	A -X	Түр
MgO		1		4,27	2,10	
CaO		1		4,80	2,38	
SrO			1	5,15	2,59	Nd.
Bal			1.	5,50	2,77	04/01
MgS		- I	1	5,79	2,52	inw
Cas	1			5,69	2,80	Vate
5r5	: 1			6,01	3,00	
Bas				6,37	3,18	
ZnS		d	L	10,28 5,42	2,35	Bl Wtzt
BeO				2,69 4,37	1,64	
CaFe	I li			5,45	2,36	
SrF2	.		1	5,78	2,50	
Ba Fz				6,19	2,68	orit
2.02		- H		5,10	2,2,1	Flu
Ce 02				5,40	2,34	
ThOz	11.			5,57	2,42	
Mg F2	1AH	11	1	4.62 3,08	1,99	t:/
Ti 02	<u></u>	·		4,98 2,95	1,97	Ru
AlzOj	·      . •	.		5,15 ×)	1,84 1,99	nun
6a,0.				5,28 ×)		Ko
50,203	1 1		1	<i>9,79</i> +)		С
Liz504	[]					
Ca 504			dl 👉			
Sr SOy	- []			•		
8a 50 <sub>4</sub>			10			

Abb. 6.

Einfluss der Kristallstruktur auf die Lage der Hauptlinien des  $Sm^{+++}$ .

Er und Nd identischen Abschirmungszahlen von  $\sigma_2 = 33$  passen gut zu den sonstigen, insbesondere magnetischen Messungen.

Die Aufspaltung der Hauptlinien, der Starkeffekt durch die Kristallfelder ist trotz mancher Fortschritte bei den entsprechenden Absorptionspektren (Freed und Spedding), noch nicht quantitativ behandelbar. Wie Abb. 6 zeigt, ist der Typus der auftretenden Spektren deutlich vom Kristalltypus des Grundmaterials abhängig. Bemerkenswert ist, dass die Lage der (kurzwelligsten) Hauptlinien umsomehr nach



Zusammenhang zwischen Schwingungszahldifferenzen  $_{ke}$ , reinen Gitterschwingungen  $_{yy}$  und Ionenradien.

kürzeren Wellen rückt, je grösser die Gitterkonstante des Grundmaterials wird, je ungestörter also das Ion eingelagert wird.

Die Gitterschwingungen des Grundmaterials sind ebenfalls im Spektrum nachweisbar. Im Falle des Chroms konnte sogar die Identität der Schwingungsdifferenz der Schwingungsbanden gegen die Hauptlinie mit der Ramanfrequenz des Grundmaterials experimentell direkt festgestellt werden. Bei den anderen Phosphoren ist man auf eine mittelbare Berechnung der Kristallgitterfrequenz angewiesen, die in verschiedener Weise möglich ist. Abb. 7 zeigt das Ergebnis. Es ergibt sich, dass die im Phosphoreszenzspektrum auftretenden Schwingungszahlen



Abb. 8.

Verschiedene Typen von Emissionsspektren des Samariumions in MgO verschiedener Vorgeschichte aber identischer Kristallstruktur. Oben: Röntgen-Pulverdiagramme der verschiedenen Phosphore.

k leiner sind als die für reines Grundmaterial berechneten Schwingungszahlen  $v_k$ . Und zwar zeigt sich, dass die "Verstimmung" der Gitterfrequenzen umso grösser ist, je mehr der Gitterabstand (bzw. der Ionenradius des Grundmetalls) vom Ionenradius des eingelagerten Leuchtmetalls abweicht. Pr mit seinem grösseren Ionenradius zeigt stärkere Verstimmung als Samarium, ebenso ist z. B. für Sm die Verstimmung in MgS oder MgO grösser als in SrS oder SrO. Es zeigt sich hier also ein Weg, um die Wechselwirkung zwischen Leuchtstoff und Grundmaterial der quantitativen Behandlung zugänglich zu machen.

Zum Schluss sei hier noch eine Feststellung erwähnt, die zeigt, dass die Phosphoreszenzspektren es ermöglichen, über Feinheiten der inneren Oberflächen von Kristallen Aufschluss zu erhalten, ein Problem, das besonders für die Katalysatorenfrage von Bedeutung ist <sup>1</sup>). Es wurden z. B. im MgO je nach der Vorgeschichte des MgO ganz typisch verschiedene Phosphoreszenzspektren des Samariums beobachtet, obwohl die Röntgenanalyse für alle Phosphore ein identisches Bild ergab (Abb. 8). Es finden also, trotz gleicher Grobstruktur der Kristallite, verschiedene Arten von ganz definierter Anlagerung an die Lockerstellen der Mikrokristallgebiete statt.

### DISCUSSION.

M. S. Pieńkowski:

1) Le problème de la séparation spatiale des centres d'absorption de ceux d'émission paraît de plus intéressants. Quelles preuves pouvons nous en donner. Malgré cette séparation il existe donc un couplage suffisamment fort pour transmettre aux atomes actifs l'énergie absorbée par complexes absorbants et cela avec un rendement suffisant. Cela fait penser d'autre part au phénomène de l'induction moléculaire de J. Perrin.

2) M. le prof. T o m a s c h e k a remarqué que les phosphores de Cr phosphorisent seulement dans les milieux isomorphes. Je voudrais demander jusqu'à quel point la structure de ces milieux phosphorescents est bien connue. Les centres actifs forment-ils avec le milieu ambiant les cristaux mixtes ou bien le mélange des cristaux? Comment peut on envisager surtout dans cette dernière éventualité le transfert de l'énergie vers les atomes actifs?

3) Les calculs des spectres des atomes de terres rares dans les phosphores dont a parlé M. le prof. T o m a s c h e k se rapportent sans doute aux atomes libres. Leur liaison avec le milieu ambiant resterait-elle sans aucune influence?

4) Les centres optiquement actifs sont parsemés dans le milieu cristallin de la substance dans laquelle ils sont noyés. Si les centres entraient dans les mailles du réseau, ils amèneraient des perturbations plus ou moins fortes selon les conditions. Ne trouve-t-on pas dans le domaine de phosphorescence des indications se rapportant à la structure secondaire des cristaux et son rôle éventuel, ou bien des déformations telles qui se manifestent par l'astérisme? Parmi les hypothèses concernant le rôle de la structure secondaire on trouve celle notamment que les impuretés, les molécules adsorbées, sont localisées dans les interstices entre les cellules secondaires du cristal.

1) Vgl. auch die ähnlichen chemischen Feststellungen von A. Hedvall.

M. R. Tomaschek:

1) Die Gründe für die Annahme einer räumlichen Trennung des Erregungs- und Emissionsvorganges sind folgende: Der Unterschied zwi schen der Erregungsverteilung (diffuse Banden) und den Emissionsspektren (scharfe Linien) bei den mit Seltenen Erden versehenen Lenardphosphoren. Ferner die Erkenntnis, dass die für die Phosphoreszenzerregung typischen Elektronenbewegungen nach den Forschungen von Gudden und Pohl in bestimmten Fällen auch ohne Fremdmetalleinbettung, dann aber auch ohne Leuchten vor sich geben. Ferner die Feststellung, dass in Mischphosphoren stets dasjenige Spektrum auftritt, das der nach den Um ständen stabilsten Seltenen Erdverbindung entspricht, unabhängig davon, ob auch entsprechende Anderungen des Grundmaterials, also der chemischen Zusammensetzung der Zentrenmoleküle, vorliegen. Auch andere Erfahrungen z. B. über oxyd-haltige Sulfidphosphore, über die durch Cla entfärbten ZnSCu-Phosphore, über die Sensibilisirung der ZnSCu-Zentren durch KCl zeigen, dass ziemlich grosse Teile des Zentrenmoleküls verändert werden können, ohne dass dies in der Emission wesentlich merkhar würde.

2) So weit röntgenographische Untersuchungen vorliegen, vertreten die Chromionen direkt isomorph die Ionen eines anderen dreiwertigen Elementes (z. B. Al). Es scheint, dass bei allen leuchtfähigen Verbindungen die Chromionen oktaedrisch von je sechs O-Atomen, bezw.  $H_2O$ -Gruppen umgeben sind.

3) Die Spektren kommen den (in den untersuchten Fällen dreiwertigen) Ionen zu. Der Einfluss der Bindung ist sehr stark und aus den Spektren lässt sich nach den neuesten Ergebnissen die Stärke des elektrischen Feldes, in dem sich das Ion befindet, annähernd bestimmen.

4) Die Schärfe der Spektren der Seltenen-Erd-Phosphore scheint darauf hinzudeuten, dass die Störstellen alle ziemlich gleich geartet sind und dass das Feld in seiner Symmetrie der Gittersymmetrie entspricht. Man wird also eher an einen Einbau in das Gitter denken müssen; dessen Störung ist dann ebenfalls, wie im Vortrag gezeigt, aus den Spektren zu verfolgen.

M. P. Pringsheim:

1) Beobachtet man in reinem Europiumsulfat auch Nachleuchten, zum mindesten von kleiner Dauer? Ich glaube dass z. B. im Rubin das kurze Nachleuchten auch nur eine Fluoreszenz langer Dauer ist.

2) Wie stimmt Ihre Analyse der seltenen Erd-Spektra mit denen von Spedding zusammen?

3) Im Korund  $(Al_2O_3)$  geben echte Phosphoreszenz nach Tiede nur solche Metalle, die nicht isomorph eingebaut werden.

M. R. Tomaschek:

1) Das beste Zeichen einer Phosphoreszenz scheint mir das Vorhandensein von Ausleuchtung und Tilgung zu sein. In diesem Sinne ist die Fluoreszenz der reinen Seltenen-Erd-Salze als auch das Leuchten des Rubins wohl nicht als echte Phosphoreszenz anzusehen, wohl aber das Leuchten der Seltenen Erden in Lenardphosphoren.

2) Meine Deutung geht insbesondere durch die Erkenntnis der Multiplettstruktur der Spektren und die dadurch ermöglichte Festlegung der Terme über die Deutungen von Freed und Spedding binaus.

M. A. Jabłonski:

Ich möchte Sie fragen, inwieweit die zuletzt von dem Japaner Muto entwickelte Theorie der Phosphoreszenz mit den Beobachtungen verträglich ist.

M. R. Tomaschek:

Einen eingehenderen Vergleich habe ich noch nicht vorgenommen.

M. H. Beutler:

In den einfachen Alkalihalogen-Kristallen (*RbCI*) erfolgt die Licht-Absorption bei den Wellenlängen, die den ersten Linien im Spektrum der inneren Elektronen entsprechen. Es ist wohl ein Alkali-Ion vorhanden, aber die Halogen-Ionen der Umgebung erzeugen ein negatives Feld, das dem Feld des "verschmierten" s-Elektrons im gasförmigen Alkali-Atom sehr nahe gleich ist. Es ist deshalb auffällig, dass in den Cr-Phosphoren Termabstände des Cr erscheinen, während aus einfacher Analogie die Abstände der Anregung eines inneren Elektrons im neutralen Atom zu erwarten wären.

M. R. Tomaschek:

Die beobachteten Termabstände stimmen so gut mit den bekannten des  $Cr^{++}$ überein, ebenso die Multiplizität der Grundterme der Seltenen Erden mit den magnetischen Beobachtungen an den dreiwertigen Ionen, dass eine scheinbare Neutralisation der Ionenladungen im Vorliegenden offenbar nicht eintritt. V. S. Vrkljan (Zagreb).

# Zur Frage des Auftretens einer anomalen Depolarisation und des Mie-Effektes bei kritischer Opaleszenz.

(Eingegangen am 25. April 1936).

Bekanntlich beobachtet man bei kritischem Punkt einer homogenen optisch reinen Flüssigkeit eine Trübung, welche unter den Namen ...kritische Opaleszenz" bekannt ist. Auf Grund der Theorie von M. v. Smoluchowski<sup>1</sup>), A. Einstein<sup>2</sup>) und H. A. Lorentz<sup>3</sup>) wissen wir. dass in homogenen optisch reinen Flüssigkeiten eine Lichtzerstreuung zustande kommt. und zwar infolge der Dichteschwankungen, welche Schwankungen der Dielektrizitätskonstante zur Folge haben. Wir wissen weiter. dass die Ableitungen von A. Einstein und (auf Grund der elektromagnetischen Theorie des Lichtes) diejenigen von H. A. Lorentz zu einer Streuformel führen, welche bezüglich des <sup>1-4</sup>-Gesetzes und bezüglich der Symmetrie der Intensitätsverteilung als auch der Polarisationsverhältnisse des zerstreuten Lichtes der Rayleigh-Streuung entspricht. Dasselbe gilt auch für binäre Flüssigkeitsgemische in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur, wobei auch Konzentrationsschwankungen zur Wirkung kommen. Abweichungen von der Rayleigh-Streuung bezüglich der Polarisation des Streulichtes für senkrechte Beobachtung zu dem natürlichen Primärstrahl, wo das Licht mehr oder weniger depolarisiert ist.

<sup>1)</sup> M. v. Smoluchowski, Ann. der Phys. (4) 25, 205-226, 1908.

A. Einstein, Ann. der Phys. (4) 33, 1275—1298, 1910.

<sup>2)</sup> H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, S. 86, 1916 (mir unzugänglich, zitiert nach: Handbuch d. Experimentalphysik, Bd. 19, 396, 1928).

sind nach R. G an s<sup>\*</sup>) auf zufällige Anisotropien der Schwankungselemente zurückzuführen.

Das charakteristische für diese Ableitungen ist die Annahme der Unabhängigkeit der Schwankungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Volumelemente, was aus der Addition der Entropien einzelner Teile, um die Gesamtentropie zu erhalten, hervorgeht. Nach L. S. Ornstein und F. Zernike<sup>5</sup>) ist aber die Annahme einer solchen Unabhängigkeit der Schwankungswahrscheinlichkeiten einzelner Volumteile im kritischen Zustande nicht zutreffend. Diese Forscher haben für den kritischen Punkt eine neue Streuformel abgeleitet, welche von der Einstein - Lorentzschen verschieden und besonders dadurch charakterisiert ist, dass anstatt des  $\lambda^{-4}$ -Gesetzes ein  $\lambda^{-2}$ -Gesetz auftritt und ausserdem die für die Rayleigh-Streuung charakteristische Symmetrie der Intensitätsverteilung dadurch gestört wird, dass jetzt mehr Licht nach vorne gestreut wird (Mie-Effekt).

Wie bekannt ist, fand W. H. Keesom<sup>6</sup>) das  $\lambda^{-4}$ -Gesetz von Einstein bestätigt, anderseits aber hat A. Andant<sup>7</sup>) auch das  $\lambda^{-2}$ -Gesetz von Ornstein und Zernike für den kritischen Punkt experimentell bestätigt. Indessen aber scheinen die Versuche von Y. Rocard und M. Ponte<sup>8</sup>) und von Y. Rocard<sup>9</sup>) gegen die Theorie von Ornstein und Zernike zu sprechen. Sie fanden auch bei dem kritischen Zustande das  $\lambda^{-4}$ -Gesetz statt des  $\lambda^{-2}$ -Gesetzes experimentell bestätigt. Ebenfalls konnten sie keine Asymmetrie der Intensitätsverteilung des zerstreuten Lichtes finden. G. Placzek<sup>10</sup>) ist der Meinung, dass das symmetrische Verhalten der Streustrahlung im kritischen Punkte bei den Versuchen von Rocard durch mehrfache Zerstreuung vorgetäuscht wurde. Es scheint mir doch, dass dieser Erklärungsversuch im Gegensatz mit dem Rocard schen Befund des  $\lambda^{-4}$ -Gesetz steht, da ein eventuell gleichzeitig geltendes  $\lambda^{-2}$ -Gesetz doch nicht zu einem  $\lambda^{-4}$ -Gesetz vorgetäuscht werden konnte. Auf Grund einer Abhandlung von W. Trinks<sup>11</sup>)

4) R. Gans, ZS. f. Phys. 17, 353-397, 1923; besonders S. 360.

<sup>5</sup>) L. S. Ornstein und F. Zernike, Phys. ZS. 19, 134-137, 1918: 27, 761-763. 1926. — G. Placzek, Phys. ZS. 31, 1052-1056, 1930.

<sup>6</sup>) W. H. Keesom. Ann. der Phys. (4) 35, 591-598. 1911.

<sup>7</sup>) A. Andant, Journ. de Phys. (6) 5, 193-207. 1924.

8) Y. Rocard u. M. Ponte, Nature 121, 746, 1928.

<sup>9</sup>) Y. Rocard, Ann. de Phys. (10) 10, 116-179, 1928 (mir unzugänglich; zitiert nach: G. Placzek, Phys. ZS. 31, 1052, 1930). Vgl. auch: Y. Rocard. Journal de Physique (7) 4, 165-185, 1933.

<sup>10</sup>) G. Placzek. Phys. ZS. 31, 1052-1056. 1930, vgl. besonders S. 1055.
 <sup>11</sup>) W. Trinks. Ann. der Phys. (5) 22, 561-590. 1935; vgl. besonders S. 586, 587 und 590.

hätte man gerade das Umgekehrte zu erwarten, weil durch mehrfache Zerstreuung das rote Licht begünstigt wird, also das zerstreute Licht weniger ausgesprochen blau wird.

Neulich hat A. Rousset<sup>12</sup>) die Versuche von Rocard für die nächste Umgebung der kritischen Lösungstemperatur wiederholt, wobei er mit verschiedenen Flüssigkeitsmischungen experimentierte. In zwei Mischungen fand er das  $\lambda^{-4}$ -Gesetz für alle Temperaturwerte in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur erfüllt. Im System Wasser-Isobutyrsäure fand er dagegen grössere Abweichungen von  $\lambda^{-4}$ , welche für  $\lambda^{-m}$ von m = 4 bis m = 2,85 (für  $\Delta t = 0$ ) herabgehen. Kleinere Abweichungen weist auch das System Anilin-Zyklohexan (m = 3,60 für  $\Delta t = 0$ ) auf. In keinem Fall fand er den von Ornstein und Zernike postulierten Wert m = 2. — Somit ist die Frage nicht als experimentell geklärt anzunehmen, da sich vorhandene experimentelle Ergebnisse teilweise widersprechen.

Indessen sind der ganzen Sache neue Momente hinzugekommen. Schon lange her wurden von Physikern, Physiko-Chemikern und Chemikern Vermutungen oder auch Behauptungen geäussert, dass sich in Flüssigkeiten unter gewissen Umständen Molekularschwärme oder Molekularkomplexe bilden sollten. Hiezu sollten eben binäre Flüssigkeitsgemische in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur geeignet sein.

Es dringt sich gerade die Frage auf, ob man solche Molekularschwärme durch die Lichtzerstreuung irgendwie konstatieren könnte. R. S. Krishnan<sup>13</sup>) gehört der Verdienst, dass er auf diese Frage durch seine bekannten Experimente eine Antwort gab. Er zog den Schluss, dass etwaige solche Molekularschwärme, falls sie bestehen, einen Mie-Effekt verursachen sollten; ihre Anwesenheit sollte sich daher durch eine Asymmetrie der Richtungsverteilung des zerstreuten Lichtes kundgeben. Seine in dieser Hinsicht bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuche in reinen homogenen Flüssigkeiten ergaben dagegen ausnahmslos negative Ergebnisse 14). Anderseits untersuchte er in binären Flüssigkeitsgemischen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur das zerstreute Licht senkrecht zum Primarstrahl, aber in der Schwingunsebene des Lichtvoktors des primären polarisierten Strahles und beobachtete dabei in einem ziemlich breiten Temperaturbereich eine Anomalie der Depolarisation. Diese Erscheinung schreibt er grossen Molekularaggregaten zu, welche sich dabei im Gemisch ausbilden sollen.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>) A. Rousset, Thèses, 109-114, Paris 1935.

 <sup>&</sup>lt;sup>13</sup>) R. S. Krishnan. Proc. Indian Acad. (A) 1, 211-216, 915-927, 1935.
 <sup>14</sup>) R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. (A) 1, 44-47, 1934, vgl. besonders S. 46.

Eine unlängst erschienene Arbeit von R. S. Krishnan<sup>15</sup>) hat in diesen Fragenkomplex ein neues Ergebnis hineingebracht. Er hat seine eben beschriebene Methode (l. c. 13)) auf vier erste Glieder der Fettsäurenreihe angewandt und hat dabei in der Ameisensäure und in der Essigsäure anomale Depolarisation bei Zimmertemperatur und bei Temperaturen bis rund 90° C, also weit unterhalb der kritischen Temperaturen dieser Flüssigkeiten, gefunden. Demnach sollten in beiden Säuren Molekularschwärme einer mit der Lichtwellenlänge vergleichbaren Grösse bereits bei Zimmertemperatur bestehen. Angenommen zwecks der Vereinfachung, dass es sich dabei um kreisscheibenförmige Schwärme handelt, so ergibt sich aus den Versuchsergebnissen Krishnans<sup>16</sup>) nach einer von Gans gegebenen Formel<sup>17</sup>) für den Scheibendurchmesser der Wert  $2r = 138 \mu \mu$ für die Ameisensäure bei 25° C und  $2r = 110 \mu \mu$  für die Essigsäure bei 20° C für das Licht der effektiven Wellenlänge  $\lambda = 400 \mu \mu$ . Ein fadenförmiger Molekularschwarm, welcher eine gleiche Depolarisation wie ein kreisscheibenförmiger Schwarm hervorbringen sollte, hat die Länge l = $= r \sqrt{6}^{18}$ ; d. h. l = 166 µµ für die Ameisensäure und l = 135 µµ für die Essigsäure. Obwohl diesen Zahlen auch wegen der Einschränkungen, welche der Ganschen Theorie zugrundeliegen, nur der Wert einer Näherung zugeschrieben werden kann, so ist doch zuzugeben, dass sie die Grössenordnung richtig wiedergeben. Man könnte gewissermassen die von Blumer<sup>19</sup>) auf Grund der strengeren Formel von Rayleigh erhaltenen Zahlen darauf anwenden, sofern der Übergang von einem dielektrischen Kügelchen zu den hier vorausgesetzten Formen zulässig ist. Man dürfte doch jedenfalls erwarten, dass Molekularschwärme dieser Grössenordnung einen gewissen Mie-Effekt hervorbringen sollten. Demgegenüber hat aber R. S. Krishnan<sup>20</sup>) in der genannten früheren Arbeit die Essigsäure auf molekularen M i e - Effekt ausdrücklich untersucht und hat keine Asymmetrie der Lichtzerstreuung finden können. Es ist noch hinzuzufü-

<sup>15</sup>) R. S. Krishnan. Proc. Indian Acad. (A) 3, 126-134, 1936.

<sup>16</sup>) R. S. Krishnan, ibid., Tabellen II und III auf S. 129.

<sup>17</sup>) R. Gans, Phys. ZS. 37, 21, 1936:

$$\Delta_h = \frac{1}{\rho_h} = 1 + \frac{k^3 r^2}{14}$$

<sup>18</sup>) Diese Formel wurde von M. Katalinic und mir auf Grund der Gansschen Theorie (Phys. ZS. 37, 19-22, 1936) abgeleitet.

<sup>19</sup>) H. Blumer, ZS. f. Phys. 38, 304-328, 1926, vgl. besonders. S. 308.

<sup>20</sup>) R. S. Krishnan, l. c. <sup>14</sup>).

gen, dass A. Rousset<sup>21</sup>) in gewissen binären Gemischen eine geringe Asymmetrie der Lichtzerstreuung nach vorwärts und nach rückwärts in unmittelbarer Nähe der kritischen Lösungstemperatur festgestellt hat, wobei allerdings nicht feststeht, ob diese Wirkung den Krishnanschen Molekularschwärmen oder grossen Schwankungsgebieten zuzuschreiben ist. Doch wird durch diese Versuchsergebnisse beider Forscher der obengenannte Gegensatz zwischen Theorie und Experiment gewissermassen noch verschärft. Es ist also Aufgabe der Theorie und des Experimentes dieses Fragengebiet klarzumachen.

Anfang dieses Jahres ist eine beachtenswerte und hier schon erwähnte Abhandlung von R. Gans<sup>22</sup>) erschienen, in welcher er eine Theorie des eben beschriebenen Krishnan-Effektes zu geben versuchte. Er behandelt die Molekularschwärme als Schwankungsgebiete, denen er neben einer mit der Wellenlänge vergleichbaren Grösse noch eine Anisotropie zuschreibt. Auf Grund der Ableitungen von R. Gans ergibt sich für den Depolarisationsgrad  $\rho_h$  des Streulichtes im Einklang mit der späteren Definition Krishnans<sup>28</sup>)

$$\rho_h = 1 + \frac{2k^2}{7V} \left( \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 - 3 - \frac{P}{\Gamma} \right)$$

wo  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  und  $\Theta_3$  die sogenannten Mindingschen oder Binetschen Haupträgheitsmomente und V das Volumen des Schwarmgebietes bedeuten;  $\Gamma$  und P stellen die Ausdrücke dar:

$$\Gamma = (g_3 - g_2)^2 + (g_1 - g_3)^2 + (g_2 - g_1)^2$$

$$P = (g_3 - g_2)^2 \Theta_1 + (g_1 - g_3)^2 \Theta_2 + (g_2 - g_1)^2 \Theta_3,$$

wo  $g_1, g_2$  und  $g_3$  als Abkürzungen für die Ausdrücke  $\Delta \varepsilon_1.V$ ,  $\Delta \varepsilon_2.V$  und  $\Delta \varepsilon_3.V$  eingeführt sind, wobei unter  $\Delta \varepsilon_1, \Delta \varepsilon_2$  und  $\Delta \varepsilon_3$  Änderungen der optischen Dielektrizitätskonstanten zu verstehen sind. Es bedeutet weiter  $k = 2\pi/\lambda'$ , unter  $\lambda'$  die Wellenlänge des Lichtes in der Flüssigkeit verstanden:

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>) A. Rousset, Theses, 119-121, Paris 1935.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>) R. Gans, Phys. ZS. 37, 19-22, 1936.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>) R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. (A) 1, 717, 1935. — Von dieser Abhandlung an definiert Krishnan den Depolarisationsgrad als Verhältnis der Intensitäten der schwächeren zur stärkeren (intensiveren) Komponente des Streulichtes. Nach Krishnanschen Beobachtungen ist schwächer diejenige Komponente, dessen Lichtvektor senkrecht zur Beobachtungebene steht.

Aus der Gleichung für  $\rho_h$  entnimmt man:

$$1 - \rho_h = \frac{2k^2}{7V} \left\{ 3 \frac{P}{\Gamma} - (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3) \right\},\,$$

und weiter unter der Berücksichtigung, dass  $\lambda' = \lambda/n$  ist, wo *n* den Brechungsindex der Flüssigkeit für die verwendete Lichtwellenlänge  $\lambda$  bedeutet,

$$\frac{(1-\rho_h)\lambda^2}{n^2} = \frac{8\pi^2}{7V} \left\{ 3\frac{P}{\Gamma} - (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3) \right\},$$

Sind alle Molekularschwärme der Form, der Grösse und dem Bau nach untereinander beinahe gleich, so wird die rechte Seite der letzten Gleichung konstant, also wird die Beziehung bestehen

$$\frac{(1-\rho_h)\,\lambda^2}{n^2} = \text{Const.}$$

Eine Prüfung der Depolarisation  $\rho_h$  in dieser Hinsicht, d. h. bezüglich der Befriedigung der letzten Gleichung dürfte also erwünscht sein.

Bezüglich der hier gemachten Voraussetzung einer bei gegebenen Umständen — im konkreten Fall: bei gegebener Temperatur oberhalb der kritischen Lösungstemperatur — einheitlichen Grösse der Molekularschwärme liegen leider vorläufig keine Anhaltspunkte vor. Man kann bloss auf einer vermuteten Analogie mit den Anschauungen über die Kinetik des Werdeganges hochpolymerer organischer Verbindungen aufbauen. Nach E. K. R i d e a 1<sup>24</sup>) weist die Analyse des Polymerisationsproduktes in einem beliebigen Augenblick während der Dauer eines Polymerisationsprozesses bloss das Bestehen von monomeren Molekülen und von Makromolekülen einer einheitlichen Länge auf, mit einer relativ geringen Menge von Molekülketten dazwischenliegender Längen<sup>25</sup>).

Zum Schluss möchte ich noch Herrn M. Katalinic für sein stetiges Interesse für diesen meinen Vortrag, für sein Durchlesen des Manuskriptes und für seine Diskussionen über die hier erwähnten Probleme meinen herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>) E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc. 32/1, No. 177, S. 3-10, 1936; vgl. besonders S. 5.

<sup>)</sup> Vgl. auch: V. S. Vrkljan und M. Katalinic, Phys. ZS. 37, 1936 (im Druck).

#### DISCUSSION.

M. S. Pieńkowski:

Dans la lumière diffusée il y a une partie moléculaire et une partie provenant des fluctuations. A quel degré la dissymétrie éventuelle de la diffusion peut atteindre ces deux parties? En envisageant les parties dipolaire électrique, quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique (d'après Placzek), ce sont les deux dernières qui peuvent donner la dissymétrie; et encore la dernière ne peut avoir lieu que dans les cas exceptionnels. Il ne resterait donc que la partie quadrupolaire.

M. V. S. Vrkljan:

Man erwartet eine Asymmetrie des zerstreuten Lichtes auf Grund der Mie schen Theorie nur bei grösseren Schwankungsgebieten (was Pokrowski auch aus der strengeren Rayleighschen Theorie folgert) und nur bei grossen Molekeln (d. h. Molekularschwärmen). Wenn man diese (erwartete) Asymmetrie in den hier erwähnten Fällen nicht feststellen konnte, könnte eventuell dahin gedeutet werden, dass die Theorie von Mie auf die Lichtzerstreuung infolge Schwankungserscheinungen und infolge Molekularschwärmen weniger anwendbar sei. Übrigens meine ich. dass die ganze Frage erst experimentell zu prüfen ist, um einen Endschluss ziehen zu können.

M. S. Mrozowski:

Ist die Veränderung des Depolarisationsgrades die nach Ihrer Formel  $(1 - p) \lambda^2$  = const im Bereich des sichtbaren Lichtes erwartet werden  $n^2$  könnte, genügend gross, um experimentell feststellbar zu sein?

M. V. S. Vrkljan:

Die Differenz  $1-\rho_h$  ist proportional mit  $\left(\frac{n}{\lambda}\right)^2$ ; eine Veränderung des Depolarisationsgrades  $\rho_h$  im sichtbaren Spektralgebiet dürfte also experimentell feststellbar sein. Krishnan hat bereits Werte  $\rho_h = 0.95$  und  $\rho_h = 0.965$  in ein und derselben Versuchsreihe unterscheiden können. Da dabei mit photographischer Methode gearbeitet wird, kommt eigentlich auch das nähere Ultraviolett in Betracht. M. W. Hanle:

1) Hier wird der depolarisierte Anteil der molekularen Streuung vernachlässigt. Dieser ist wohl in der Nähe des kritischen Punktes klein gegenüber der gesamten Streuintensität?

2) Vielleicht könnte man einen Zusamenhang finden zwischen dem Einfluss der Schwarmbildung (Assoziation) auf die Polarisation des Streulichtes und auf die elektrischen Eigenschaften wie Dielektrizitätskonstante, dielektrische Verluste, Absorption und Kerreffekt.

M. V. S. Vrkljan:

1) Nach meiner Auffassung handelt es sich dabei eben um den de polarisierten Anteil des Streulichtes, sofern von Herrn Hanle damit die Depolarisation infolge molekularen Anisotropien gemeint wird. Die Anomalie der Depolarisation bei einer Schwarmbildung, wenn der elektrische Vektor des einfallenden primären polarisierten Lichtes horizontal (d. h. in der Beobachtungsebene) schwingt, besteht darin dass die horizontale Komponente des Streulichts stärker als die vertikale wird. Vgl. auch die nachstehende Antwort zur zweiten Frage.

2) Ein Einfluss der Schwarmbildung auf die Depolarisation des gesamten Streulichts in der Nähe der kritischen Temperatur, wenn primäres Licht unpolarisiert ist, wird bereits von R. S. Krishnan in konkreten Fällen (Kameswara Rao) vermutet. Weitere Fragen könnten den Gegenstand einer speziellen Untersuchung bilden. S. I. Wawilow.

# Die Auslöschung der Fluoreszenz in flüssigen Lösungen.

Staatliches Optisches Institut, Leningrad.

(Eingegangen am 22. Mai 1936).

Die Auslöschung der Fluoreszenz in flüssigen Lösungen ist von sehr vielen Faktoren abhängig, von denen man als wichtigste und teilweise voneinander unabhängige folgende nennen kann:

- a) Natur des gelösten Moleküls,
- b) Natur des Lösungsmittels,
- c) Konzentration der gelösten Substanz,
- d) Zähigkeit des Lösungsmittels,
- e) Temperatur der Lösung,
- f) Natur der fremden Beimischungen,
- g) Konzentration dieser Beimischungen,
- h) Wellenlänge des anregenden Lichtes,
- i) Spektrale Lage des Fluoreszenzspektrums.

Eine ausreichende Theorie der Fluoreszenzausbeute, welche nicht nur deren funktionalen Zusammenhang mit den oben zitierten Faktoren, sondern auch die auftretenden Konstanten quantitativ erklärt, existiert noch für keinen Fall. Immerhin ist unsere Kenntnis der Fluoreszenz flüssiger Medien in den letzten Jahren soweit gestiegen, dass dieses im ganzen sehr komplizierte Problem rationell zerteilt werden kann und teilweise bei Beschränkung auf spezielle Gesichtspunkte lösbar wird. Im folgenden sollen einige allgemeine Überlegungen gegeben werden, die sich durch teilweise neues, teilweise älteres experimentelles Material belegen lassen.

§ 1. Erstens nehmen wir an. dass beim Vorgang der Fluoreszenz ein spontaner Ausstrahlungsprozess dem Prozess der Absorption folgt Besonders beweiskräftig für diese Annahme ist die Polarisation der Fluoreszenz. und ihr Verhalten in Abhängigkeit von der Viskosität und Temperatur des Lösungsmittels: diese Abhängigkeit wird bekanntlich durch die Theorie von W. L. Lewschin und F. Perrin, in der diese Spontanität vorausgesetzt wird, in ausgezeichneter Weise beschrieben. Sehr überzeugend ist auch das Übereinstimmen der nach verschiedenen Methoden bestimmten mittleren Lebensdauern z mit den für die spontane Strah lung zu erwartenden.

Für die Analyse der Fluoreszenzauslöschung ist es zunächst nützlich, die Vorgänge experimentell in zwei Klassen zu teilen: Auslöschung 1. Art soll eine Auslöschung genannt werden, die von der Lebensdauer : unabhängig ist. Auslöschung 2. Art eine solche, deren Grösse von der Lebensdauer abhängt. In Gasen von niedrigem Druck kann Abwesenheit von Fluoreszenz trotz Absorption nur durch innere Ursachen erklärt werden: diese können sein: Dissoziation oder praktisch momentane Aufteilung der absorbierten Energie auf die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls. Diese Vorgänge die von : unabhängig sind. können augenscheinlich auch in Lösungen stattfinden, wobei noch die auslöschende Wirkung der Moleküle des Lösungsmittels hinzutritt. Letztere kann bei sehr grosser Wahrscheinlichkeit des Einzelvorganges wegen der grossen Zahl der wirkenden Moleküle des Lösungsmittels praktisch momentan und daher von t unabhängig vor sich gehen. Löschen Moleküle gleicher Art oder etwa vorhandene Fremdmoleküle das angeregte Molekül auf eine Entfernung aus, die dessen kinetische Sphäre übertrifft, so wird die Auslöschung der Moleküle, innerhalb deren Wirkungssphäre sich eine auslöschendes Molekül befindet. gleichfalls momentan erfolgen. Hierher gehört auch der chemische Einfluss des Lösungsmittels. der durch Temperaturerhöhung gesteigert werden kann. Bei Reversibilität der Reaktion kann es vorkommen. dass nur ein Teil der angeregten Moleküle ausgelöscht wird.

In der 2. Klasse der Auslöschungsvorgänge wird die Abhängigkeit von = durch die relative Seltenheit der auslöschenden Stösse und die Abhängigkeit ihrer Zahl von der Zeit hervorgerufen. In diese Klasse gehören die Vorgänge, bei denen die Auslöschung durch allmählich diffun dierende Moleküle der gleichen oder anderer Art verursacht wird. Ist die Auslöschungswahrscheinlichkeit durch die Moleküle des Lösungsmittels gering, so kann diese Auslöschung von  $\tau$  abhängig sein.

Wenn wir die Werte der Lebensdauer  $\tau$  und der Ausbeute  $\rho$  experimentell bestimmen können, so können wir Methoden angeben, nach denen die Zugehörigkeit des Auslöschungsvorganges in die eine oder andere der beiden Klassen bestimmt werden kann. F. Perrin hat als erster angegeben, dass für fluoreszierende Moleküle, die während des Ausleuchtungsprozesses ausgelöscht werden, das Verhältnis der Lichtsumme zur mittleren Lebensdauer in allen den Fällen konstant sein muss, in denen sich die Konstante der spontanen Abklingung nicht ändert. Weiter unten werden wir eine Relation für den allgemeineren Fall der Auslöschung angeben, die von der Perrinschen nur wenig abweicht und eine Verallgemeinerung derselben darstellt<sup>1</sup>).

Betrachten wir den Prozess der Fluoreszenzausstrahlung bei konstanter Anregung im Zeitintervall von t bis t + dt nach Beginn der Erregung. Bei stationärem Zustand werden in der Zeit  $dt n_0 dt$  Moleküle absorbieren; im allgemeinen wird unmittelbar nach der Absorption und unabhängig von  $\tau$  der Bruchteil 1 - k ausgelöscht und die Zahl der im Leuchten teilnehmenden Moleküle beträgt daher  $kn_0 dt$ . Das Leuchten setzt sich zusammen aus der Strahlung vieler Moleküle, die zu verschiedenen Zeiten  $\Theta$  angeregt worden sind. Wir bezeichnen den Teil, der in der Zeit von  $\Theta$  bis  $\Theta + dt$  angeregten Moleküle, die ihren angeregten Zustand zur Zeit t noch besitzen, mit  $f(t - \Theta)$ . Die Anzahl solcher Moleküle zur Zeit t wird  $n_0 k f(t - \Theta) d\Theta$  sein. Es ist klar, dass für t = 0, f = 1ist, wenn aber das Abklingen genügend schnell im Vergleich zu t erfolgt, so ist bei  $t \gg \Theta f \sim 0$ . Wir nehmen spontane Ausstrahlung an und daher ist die Zahl der Moleküle, die während der Zeit von t bis t + dt gestrahlt haben, gleich

$$\left\{An_0k\int_0^t f \cdot d\Theta\right\} dt$$

und die Ausbeute p wird

$$\rho = \frac{\left\{An_0 k \int_0^t f \cdot d\Theta\right\} dt}{-n_0 dt} = Ak \int_0^t f d\Theta$$
(1)

1) F. Perrin. La fluorescence des solutions, Thèse, Paris 1929, p. 27.

betragen. Anderseits hat man für die Lebensdauer im allgemeinen Fall:

$$\tau = \frac{-\left| n_0 k \int_0^t (t - \theta) df \right| dt}{-n_0 k dt} =$$
$$= \int_0^t (t - \theta) df = f(t - \theta) \cdot (t - \theta) \int_0^t + \int_0^t f d\theta.$$
(2)

Bei Einsetzen der Grenzen der Integrale bei stationären Bedingungen verschwindet das erste Glied der Summe, so dass wir erhalten:

$$\frac{\rho}{\tau} = Ak. \tag{3}$$

Wie aus der Ableitung der Beziehung (3) hervorgeht, hat sie eine sehr allgemeine Bedeutung und muss für alle Fälle spontaner Abklingung gelten. Im Zusammehang mit den Ausführungen von § 3 es ist wichtig zu bemerken, dass (3) auch in dem Falle gültig ist, wenn das Ausleuchten nach einem von dem exponentiellen abweichenden Gesetz vor sich geht. Die Grösse A, welche für die spontane Strahlung charakteristisch ist, lässt sich für einen hinreichend weiten Kreis von Vorgängen konstant ansetzen. Man kann also die Konstanz oder Veränderlichkeit von als Mass für die Grösse der von v abhängigen Auslöschung benützen. Die Konstanz von  $\frac{\rho}{\tau}$  bei verschiedenen Auslöschungsvorgängen ist ein Zeichen für die Konstanz des Faktors k. Wenn auch nur in einem schmalen Intervall unserer Variablen die Ausbeute  $\rho = 1$  ist, so ist natürlich auch k = 1 und es gibt keine Auslöschung "erster Art" (von  $\tau$  unabhängig). Im folgenden wollen wir zeigen, wie es mittels (3) möglich ist, die von τ abhängige von der von τ unabhängigen Auslöschung zu trennen. Wir betrachten einige Anwendungen der Relation auf verschiedene Auslöschungsvorgänge.

§ 2. Für die Analyse der Auslöschungsvorgänge ist es zweckmässig, die relative Ausbeute  $\rho'$  und die Polarisation der Fluoreszenz gleichzeitig zu messen. Wir werden dabei die Formel von Perrin anwenden:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) = \frac{R\Theta}{v\eta} .$$
(4)

Hierbei ist p der jeweilige Polarisationsgrad,  $p_0$  die Grundpolarisation, R die Gaskonstante,  $\Theta$  die absolute Temperatur, v das Molvolumen der fluoreszierenden Substanz und  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels. Nehmen wir an, dass mit der Änderung der Ausbeute eine Änderung der Polarisation parallel geht. Wenn wir die Anfangswerte von  $\tau$ ,  $\rho$ , und k respektive mit  $\tau_0$ ,  $\rho_0$  und  $k_0$  bezeichnen, so wird bei Konstanz von A nach (3).

$$\tau = \tau_0 \, \frac{\rho}{\rho_0} \, \frac{k_0}{k} \tag{5}$$

sein und aus (4) erhält man:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{4}\right) \tau_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{k_0}{k} \frac{R\Theta}{v\eta}$$
(6)

Wenn es keine von  $\tau$  unabhängige Auslöschung gibt (oder vielmehr keine Änderung dieser Art des Auslöschung), so ist  $k_0 = k$ , und 1/p wird eine lineare Funktion von  $\frac{p}{\rho_0} \frac{\Theta}{\eta}$ . Umgekehrt besteht diese Linearität nicht mehr und  $k \neq k_0$ , wenn die Auslöschung erster Art sich verändert.

A. N. Sevcenko und ich haben diese Überlegungen auf die sehr komplizierten Vorgänge angewandt, welche dem Verhalten von Ausbeute und Polarisation von Rhodamin-B-Lösungen zugrundeliegen. Es ist seit langem bekannt, dass deren Ausbeute bei Erhöhung der Temperatur rasch abfällt. Dabei ändert sich im Gegensatz zu dem Verhalten anderer Farbstoffe der Polarisationsgrad sehr wenig. Ferner hat W. L. Lewschin<sup>1</sup>) kürzlich festgestellt, dass in einigen Lösungsmitteln die Absorption von Rhodamin B sich reversibel ändert; dabei ändert sich aber auch gleichzeitig die Ausbeute. Die Gesamtheit dieser anomalen Erscheinungen lässt sich bei Zuhilfenahme der obigen Überlegungen leicht verstehen und rationell gliedern.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse der Polarisations-, und Ausbeutemessungen von Rhodamin *B* von der Konzentration  $c = 2,5 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> in Glyzerin. Auf der Abszissenachse ist die Grösse  $\frac{\Theta}{\eta} \cdot \frac{P}{\rho_0}$ , auf der Ordinatenachse die reziproke Polarisation 1/p aufgetragen. Diese Darstellung gibt, wie die Figur beweist, ein sehr klares Bild. Die Messpunkte liegen in befriedigender Weise auf einer Geraden, aus deren Neigung wir

<sup>1)</sup> W. L. Lewschin. Acta physicochimica U. R. S. S. 2, 221, 1935.



Fig. 1



Fig. 2

 $\tau = 2.8 \cdot 10^{-9}$  finden. Man sieht also, dass bei Erhöhung der Temperatur keine Änderung der Auslöschung 1. Art stattfindet, d. h. dass  $k_0 = k$ ist. Da nun aber die absolute Ausbeute von Rhodaminlösungen bei tiefer Temperatur nahezu gleich 1 ist, ist auch k im allgemeinen gleich 1, und



Fig. 3.

die Auslöschung ist also als solche 2. Art (d. h. als von  $\tau$  abhängig) zu bezeichnen. Anderseits ist die Temperaturauslöschung von Rhodamin B konzentrationsunabhängig und es muss daher Auslöschung durch die Moleküle des Lösungsmittels vorliegen.

Wir betrachten nun die Rhodaminlösungen, bei denen die Auslöschung von reversiblen Absorptionsänderungen begleitet ist. Dies ist dann der Fall. wenn man als Lösungsmittel Isoamyl- oder Isobutylalkohol verwendet. Die Ergebnisse zeigen Fig. 2 und 3. Zu der gestrichelten

Kurve gehört als Abszisse  $\frac{\Theta}{\eta} \cdot \frac{\rho}{\rho_0}$ , zu der ausgezogenen gehören die Werte von  $\frac{\Theta}{\eta}$ . Ordinate ist für beide Kurven die reziproke Polarisation 1/p. Bei  $\frac{\Theta}{\eta} = \frac{p}{\rho}$  als Abszissenwerte haben wir eine bedeutende Abweichung von der Geradlinigkeit, die für  $k = k_0$  zu verlangen wäre. Hieraus können wir schliessen, dass sich bei Temperaturerhöhung entweder k ändert oder  $\tau_0$  zunimmt. Die Verhältnisse werden aufgeklärt, wenn man zu den Abszissen  $\frac{\Theta}{2}$  übergeht. Wie die Figuren 2 und 3 zeigen, erhält man bei zweckmässiger Wahl der Abszissen in beiden Fällen gerade Linien. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich τ für Isoamvlalkohol zu 4.10<sup>-9</sup> sec. für Isobutylalkohol zu 3,45.10<sup>-9</sup> sec. Eine Analyse nach der Beziehung (3) ergibt also für die beiden Alkohole nur von τ unabhängige Auslöschung erster Art; der mittlere Wert von  $\tau$  bleibt also in diesem Fall konstant. Unsere Resultate lassen sich folgendermassen formulieren: In Isoamyl- und Isobutyl-alkohollösungen findet eine reversible chemische Einwirkung des Lösungsmittels auf die unangeregten Moleküle des Farbstoffes statt, während bei anderen Lösungsmitteln nur eine Wirkung auf die angeregten Moleküle stattfindet. Die Polarisationsmessungen der Fluoreszenz von Rhodamin B bei Beimischung von Fremdstoffen geben unter Anwendung der Formel (6) die in Tab. 1 angeführten Werte für die Lebensdauer 7 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löschen- de ~ubst.	$\div.10^{-9}$	p'	$\frac{\rho'}{\tau}$ . 10 <sup>-9</sup>
Wasser Methylalkohol Äthylalkohol Glyzerin Isobutylalkohol Isoamylalkohol	KJ Anilin "	0,94 1,48 1,60 2,70 3,3 3,8	4,5 7,7 8.0 14,5 10,5 11,0	4,8 5,2 5,0 5,1 3,2 3,0

Tabelle I.

Vorstehende Tabelle zeigt die starke Abhängigkeit der Lebensdauer  $\tau$  vom Lösungsmittel. Welcher Natur ist diese Abhängigkeit? Darauf lässt sich bei Betrachtung des Ganges von  $\rho'$  und  $\frac{\rho'}{\tau}$  eine Antwort geben. Wir sehen, dass das Verhältnis  $\frac{\rho'}{\tau}$  für die vier ersten Lösungsmittel trotz der grossen Änderungen von  $\rho'$  und  $\tau$  konstant bleibt. Diese Tatsache beweist, dass wir es auch in diesem Fall mit Auslöschung 2. Art (lebensdauerabhängig) zu tun haben, die je nach der Art des Lösungsmittels ver-

schieden sein kann. Das Herausfallen der Werte  $\frac{p'}{p}$  im Fall des Isobutyl-

und des Isoamylalkohols bestätigt nur unseren Schluss, weil hier - wie wir oben sahen — das Lösungsmittel unabhängig von der Lebensdauer 🔻 auslöscht. Zur Bestimmung der wahren Ausbeute wäre es nötig in diesem Falle, Messungen bei tieferen Temperaturen durchzuführen. Die gegebene Analyse der Fluoreszenz der Rhodamin - B - Lösungen zeigt ganz klar, dass man es hier mit Auslöschung 2. Art durch die Moleküle des Lösungsmittels zu tun hat. Ebenso klar ist aber die Auslöschung 1. Art im Falle von Isoamyl- und Isobutylalkohol-Lösungen. Wir sind noch nicht in der Lage, die Kinetik der auslöschenden Wirkung der Moleküle des Lösungsmittels auf die angeregten Moleküle des Farbstoffes völlig zu verstehen. Am naheliegendsten wäre es, sich vorzustellen, dass die Moleküle des Lösungsmittels wegen ihrer grossen Zahl praktisch alles auslöschen, und zwar momentan; die experimentellen Befunde zeigen aber, dass dem nicht so ist, sondern dass die Anzahl der auslöschenden "aktiven" Moleküle sehr gering ist. Die angeführten Beispiele zeigen hinreichend deutlich die Anwendbarkeit unserer Einteilung der Auslöschungsvorgänge in die zwei beschriebenen Klassen.

§ 3. Für die Auslöschung 2. Art durch fremde Moleküle lässt sich eine in mancher Hinsicht befriedigende Theorie angeben. Die erste Gestalt einer solchen Theorie stammt von J. M. F r an k und von mir <sup>1</sup>). Später wurde die Theorie von B. J. S v e s h n i k o f f und von mir auf Grundlage der S m o l u c h o w s k i schen Koagulationstheorie weiterentwikkelt<sup>2</sup>). Wir stellen uns die Auslöschung 2. Art als hervorgerufen durch die Diffusion der auslöschenden Moleküle zum angeregten Molekül hin vor. Nach S m o l u c h o w s k i <sup>3</sup>) ist die Anzahl der Moleküle, die in der Zeit t bis t + dt zur Sphäre mit dem Radius R des angeregten Moleküls hindiffundieren (wobei die Zeit vom Moment der Anregung gerechnet wird), gleich:

$$dQ = 4\pi DRNc \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right] dt.$$
<sup>(7)</sup>

Es bedeutet hierbei D den Diffusionskoeffizienten, N die Anzahl der auslöschenden Moleküle in 1 g der löschenden Substanz, c die Konzentration

- <sup>1</sup>) Zs. f. Physik 69, 100, 1931.
- 2) M. v. Smoluchowski. Z. phys. Chemie 92, 129, 1917.
- 3) Vgl. B. Sveshnikoff. Acta physicochimica U. R. S. S. 3, 257, 1935.

des Farbstoffes in g/cm<sup>3</sup>. In der früheren Form unserer Theorie haben wir ebenso wie S m oluch owski das zweite Glied der vorstehenden Formel vernachlässigt. Für  $\tau$  von der Grössenordnung 10<sup>-9</sup> sec wird nun aber der Einfluss dieses zweiten Gliedes sehr merklich und erklärt Erscheinungen, die man vorher nur mit ergänzenden Hilfsannahmen verstehen konnte.

Die spontane Ausstrahlung der nicht ausgelöschten Moleküle erfolgt nach dem Gesetz:

$$d n' = --\frac{1}{\tau} n dt.$$
(8)

Die Abnahme der Zahl der angeregten Moleküle ist nach (7):

$$d n'' = -p 4\pi D R N c \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] n dt, \qquad (9)$$

wo p die Wahrscheinlichkeit für die auslöschende Wirkung eines Stosses bedeutet.

Nach (8) und (9) ergibt sich die Zahl der strahlenden Moleküle zu

$$n' = -\frac{n_0}{\tau} \int_0^\infty e^{-(\alpha t + p \beta \sqrt{t})} dt, \qquad (10)$$

wobei

$$\alpha = \frac{1}{\tau} + p 4 \pi D R N c, \qquad (11)$$

$$\beta = \frac{4\pi D R^2 N c}{\gamma \pi D}$$
(12)

ist.

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\tau = \frac{p \beta}{2 \sqrt{\alpha}} , \qquad (13)$$

$$\delta = \frac{1}{1 - 2\gamma e^{\gamma^{2}} \left( \frac{1}{2} - \int_{0}^{\gamma} e^{-z^{2}} dz \right)}$$
(14)

und integrieren wir (10), so erhalten wir:

$$n_1 = \frac{n_0}{\alpha} \left[ 1 - 2\gamma e^{\gamma^2} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int e^{-z^2} dz \right) \right]$$
(15)

Das Verhältnis  $n_0/n$  wird dann gleich  $\frac{\rho_0}{p}$ . Einsetzen von (11) und (14) in (15) ergibt:

$$\frac{p_0}{p} = (1 + p \tau_0 4 \pi T R N c) \delta.$$
(16)

Fällt die kinetische mit der Wirkungssphäre nicht zusammen, so gesellt sich zur Auslöschung 2. Art eine solche 1. Art, d. h. eine lebensdauerunabhängige Auslöschung hinzu. Frank und ich haben gezeigt, dass man dieser Auslöschung durch Einführung in (16) des Faktors  $e^{-pN_{\text{H}}c}$  Rechnung tragen kann; hierbei ist w die Differenz der Volumina von Wirkungs und kinetischer Sphäre. Die Formel (16) unterscheidet sich von der obigen durch den Faktor d, welcher die wichtige Korrektion für grosse Konzentration der auslöschenden Substanz und grosse Viskosität des Lösungsmittels bewirkt. Mit Hilfe dieses Faktors lassen sich auch die Erscheinungen deuten, die wir früher nur durch das Überwiegen der Wirkungssphäre über die kinetische und durch die Abhängigkeit der ersteren von der Viskosität erklärten. Jedenfalls beschreibt die Formel in sehr befriedigender Weise die experimentellen Ergebnisse der Auslöschungsversuche mit Fremdstoffen, wie es von B. J. Sveshnikoff<sup>1</sup>) gezeigt wurde. Eine volle Übereinstimmung mit dem experimentellen Material, das die Viskosität und deren Einfluss auf die Fluoreszenzausbeute betrifft, besteht noch nicht. Möglicherweise liegt das daran, dass man niemals die auslöschende Wirkung des Lösungsmittels in ihrer Abhängigkeit von Viskosität und Temperatur in Betracht gezogen hat. Für geringe Konzentrationen der auslöschenden Substanz und geringe Zähigkeiten gibt (16) — wie sich an Hand eines umfangreichen experimentellen Materials zeigen lässt - ein befriedigendes quantitatives Bild der Erscheinungen.

Ich möchte auf eine besondere Eigenschaft der dargestellten Theorie binweisen. Nach (10) ist das Abklinggesetz bei Auslöschung 2. Art kein rein exponentielles mehr. Der Abfall der Intensität geht nach folgender Formel vor sich:

$$I = I_0 e^{(\alpha t + p\beta_1 \overline{t})} = I_0 e^{-\alpha t} e^{-p\beta \sqrt{t}}.$$
<sup>(17)</sup>

Das Glied  $p \beta \sqrt{t}$  im Exponenten kann bei starker Auslöschung beträchtliche Werte annehmen. Z. B. wird für  $\frac{p_0}{\rho} = 2$  und  $\tau = 5.10^{-9}$  sec bei  $t = 6.4 \cdot 10^{-9}$  sec  $\beta \sqrt{t} = 0.16$ . Bei 10-facher Auslöschung wird  $\beta \sqrt{t}$  ausseror-

<sup>1)</sup> Acta physicochimica U. R. S. S. 4, 453, 1936.

dentlich gross. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Grösse auch für grosses  $\tau$  und grosse Zähigkeit beträchtlich wird (wie z. B. für das langdauernde Leuchten der Farbstoffe in Zuckersirupen). Die übliche Prüfung der Gültigkeit des Expenentialgesetzes für das Abklingen des Leuchtens, die darin besteht, graphisch den Verlauf des Logarithmus der Intensität gegen die Zeit zu verfolgen, versagt hier, denn ausser für den ersten Augenblick nach Beginn des Ausleuchtens, der der praktischen Beobachtung entgeht, ist das Glied  $\alpha t$  im Exponenten stets gross gegen  $\beta \sqrt{t}$ . Eine direkte photometrische Beobachtung des Abklingungsvorganges bei grossen  $\tau$ -Werten müsste allerdings die in Frage stehende Abweichung vom Exponentialgesetz aufdecken, wenn die Theorie richtig ist. Entsprechende Versuche sollen von uns durchgeführt werden.

§ 4. Im Vorigen haben wir nur ganz allgemein die Auslöschung 2. Art behandelt und nur die sie charakterisierende Beziehung zur Lebensdaues betrachtet. Welcher ist in Wirklichkeit der Mechanismus der Auslöschung? Haben wir es in Analogie mit den in Gasen vor sich gehenden Stössen 2. Art mit einem physikalischen Prozess zu tun, bei dem nur eine Energieübertragung stattfindet, oder liegt eine chemische Wechselwirkung zwischen den auslöschenden und den angeregten Farbstoffmolekülen vor? Die oben angeführten Überlegungen sind auf beide Arten von Vorgängen anwendbar, wenn die chemischen Prozesse reversibel und so schnell verlaufen, dass man die Auslöschung 2. Art als einen streng reversiblen Prozess ansehen kann. Es existieren noch keine Versuche, die eine wirkliche Entscheidung dieser Frage gestatten. Viele Chemiker und Physikochemiker haben chemische Reaktionsverläufe angegeben, die die Auslöschungsvor gänge erklären sollen; es scheint uns, dass angesichts der Universalität der Erscheinung und zwar durch dieselbe Substanz (z. B. der auslöschenden Wirkung von Anilin oder Kaliumjodid) eine chemische Theorie nicht ausreicht. So hat z. B. I. A. Khvostikov<sup>1</sup>) gezeigt, dass Anilin nicht nur die relativ komplizierten Farbstoffmoleküle desaktiviert, sondern auch die Fluoreszenz des ziemlich einfachen  $Pt(CN)_4$  - Ions auslöscht, und zwar ganz entsprechend der allgemeinen Beziehung (1). K. B. Paschin fand, dass die Halogensalze die Fluoreszenz der Lösungen seltener Erden auslöschen. Ich möchte nochmals betonen, dass die Annahme von Stössen 2. Art in Flüssigkeiten zwar noch nicht einwandfrei bewiesen werden kann. aber uns doch weiter zu führen scheint als die Theorie der chemischen Auslöschung der angeregten Moleküle.

Eine sehr interessante Stütze für die Stosstheorie bilden die noch nicht publizierten Versuche von A. A. Schischlowski, über Auslö-

<sup>1)</sup> Phys. ZS. der Sowjetunion. 9, 210, 1936.

schung der Fluoreszenz des Anthrazens in Dampfform und in Lösungen. Schischlowski hat gezeigt, dass diese Fluoreszenz durch Sauerstoff in beiden Fällen (Lösungsmittel war Methylalkohol) ausgelöscht wird.

Die in § 3 gegebene Auslöschungstheorie versagt für den Fall der Konzentrationsauslöschung. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration verläuft in ganz anderer Weise als es nach (10) der Fall sein sollte, selbst wenn man Werte für die Wirkungssphäre annimmt, die die Grösse der kinetischen Sphäre weit übertreffen. Die Versuche von E. Gaviola und W. Szymanowski haben andererseits gezeigt, dass auch hier das Verhältnis  $\frac{p}{\tau}$  wesentlich konstant bleibt, d. h. dass Auslöschung 2. Art vorliegt. Die Theorien, die Auslöschung 1. Art heranziehen (Änderung des Dissoziationsgrades, Koagulation etc.) sind daher nicht zulässig, aber auch die obigen Überlegungen reichen nicht aus. Vielleicht liesse sich eine Erklärung der Erscheinungen der Konzentrations auslöschung im Rahmen unserer Überlegungen durch die Annahme einer Konzentrationsabhängigkeit des Wirkungsradius finden. Diese Annahme ist wegen der Möglichkeit des Auftretens quantenmechanischer Resonanz physikalisch sinvoll, denn die Wechselwirkung zwischen Molekülen gleicher Art kann bekanntlich sehr gross werden. Eine quantitative Theorie gibt es allerdings noch nicht.

In einem vorläufig gleichfalls noch vollständig empirischen Stadium befindet sich unsere Kenntnis der chemischen Seite des Problems. Wir wissen nicht, warum einige Substanzen auslöschen, die anderen nicht, was die auslöschende Wirkung des Lösungsmittels bestimmt u. s. w. Dieses von der systematischen Forschung noch unberührte Gebiet muss von besonderem Interesse für die chemische Physik sein.

§ 5. Die letzte Frage, die wir im Zusammenhang mit dem gesamten Problem der Fluoreszenzausbeute berühren wollen, ist die Abhängigkeit der Ausbeute von der Wellenlänge des anregenden Lichts, die von man chen Forschern nachgewiesen wurde. Wenn man die Tatsache der Unveränderlichkeit des Fluoreszenzspektrums bei Anregung in verschiedenen Spektralgebieten berücksichtigt, so wird es naheliegend, anzunehmen, dass die Quantenausbeute in den Grenzen der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes konstant bleibt, d. h. dass

$$p = \frac{k}{v} \tag{18}$$

ist. Wenn das Stokessche Gesetz streng genug gültig sein würde, so müsste ein steiler Abfall der Ausbeute bei bestimmter Wellenlänge vorhanden sein. Grosse Abweichungen von diesem Gesetze sollen aber die Steilheit dieses Abfalls wesentlich vermindern. Die Messungen der Ausbeute als Funktion der anregenden Wellenlänge, die von mir und anderen Forschern für Fluoreszein ausgeführt wurden, bestätigen diese einfache Gesetzmässigkeit. In der letzten Zeit hat L. A. Tumermann ein ähnliches Verhalten bei den anderen Farbstoffen nachgewiesen (Rhodamin B. Magdala Rot).



Das Quantengesetz (18) ist im Falle von so verschiedenen Substanzen bestätigt wie Farbstoffe und Uranylsalze. In der letzten Zeit hat I. A K h v o s t i k o v in der oben zitierten Arbeit einen interessanten Fall des Anregungsspektrums von Platocyaniden-Lösungen untersucht. In der Fig. 4 ist das Absorptionsspektrum (Kurve II) gezeichnet. Die Kurve III gibt dasselbe Spektrum in einem 30 Mal vergrösserten Masstabe wieder. Durch die gestrichelte Kurve I ist die Abhängigkeit von  $\lambda$  dargestellt Innerhalb der langwelligen Bande ist die Veränderung der Ausbeute durch die Formel (18) geregelt, aber beim Übergang zu den anderen starken Absorptionsbanden fällt die Ausbeute steil bis auf Null herab. Es ist na heliegend zu vermuten, dass diese inaktive Bande einer Dissoziation oder Ionisation entspricht. Dieser Fall weist auf die Möglichkeit einer anderen kurzwelligen Grenze der Gültigkeit von (18) hin, an der die Ausbeute auch bis auf Null herabfällt.

Die beschriebene Abhängigkeit der Ausbeute von der anregenden Wellenlänge muss offensichtlich der Auslöschung erster Art zugeschrieben werden, die durch innere strukturelle Eigenschaften des Moleküls verursacht wird. Wie es die Versuche mit der Auslöschung durch fremde Stoffe sowie die Polarisationsmessungen in Abhängigkeit von der Viskosität zeigen, ist  $\tau$  von der Wellenlänge des anregenden Lichts unabhängig, indem aber  $\rho$  sich verändert. Insbesondere behält  $\tau$  denselben Wert in dem antistokesschen Gebiet, wo  $\rho$  sehr stark abnimmt. Die Veränderung von  $\rho/\tau$  kann also auch in diesen Fall als Kriterium der Zugehörigkeit der Auslöschung zu derjenigen erster Art dienen.

Wir haben das Problem der Ausbeute der Fluoreszenz isoliert behandelt, indem keine Annahmen über die Struktur der Moleküle gemacht wurden und als einzige Annahme die Spontanität der Strahlung eingeführt wurde. Obwohl eine solche Fragestellung sicher erkünstelt ist, gelingt es doch, einige allgemeine Sätze zu erhalten, die, wie die Versuche zeigen, eine breite Anwendung finden und jedenfalls die rein chemische Aufgabevon dem übrigen Komplex des Problems auszusondern gestatten.






Lewschin<sup>1</sup>) mitgeteilten Beobachtungen an Farbstofflösungen in Gelatine-Wasser-Gemischen, die entweder gewöhnliche Gelatine oder sogen. β-Gelatine enthielten. Bei einem Mischungsverhältnis von 95% Wasser und 5% Gelatine ergibt die erste noch eine ziemlich steife Gallerte, die zweite dagegen eine Flüssigkeit von der relativ geringen Viskosität  $\mu = 0.03$ . Der Polarisationsgrad des von beiden Lösungen ausgesandten Fluoreszenzlichtes aber ist praktisch der gleiche und das selbe findets man für andere Mischungsverhältnisse Gelatine-Wasser. Dass in diesem Fall nicht die Zähigkeit wohl aber die Menge der kolloiden Substanz in der Lösung massgebend ist, ist an den bis zu einem gewissen Grade zufälligen Umstand geknüpft, dass der Farbstoff an den beiden Gelatinesorten mit gleicher Intensität adsorbiert wird. Auch in echten Lösungen braucht die makroskopisch gemessene Zähigkeit des Lösungsmittels nicht von der Bedeutung für die Rotationsbewegung der Farbstoffmoleküle bezw. den Polarisationsgrad des von ihnen ausgesandten Fluoreszenzlichtes zu sein, wie es zuerst den Anschein hatte; zum Beweis dafür genügt es daran zu erinnern, dass eine Lösung von Uranin in wasserhaltigem Glyzerin, selbst wenn dieses bei -50° ganz dickflüssig geworden ist, nicht annähend so hoch polarisiertes Fluoreszenzlicht emittiert wie eine gleichartige Lösung in wasserfreiem Glyzerin von Zimmertemperatur und von wesentlich kleinerer Viskosität.

III. Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz von Farbstoffadsorbaten bei Erregung mit polarisiertem Licht ist unabhängig von der Orientierung des elektrischen Vektors im Primärlicht, solange das Adsorbat als ganzes optisch isotrop ist. Bei Erregung mit natürlichem Licht und Beobachtung in Richtung des Primärstrahles (diese Beobachtungsrichtung wird im folgenden durchweg angenommen) ist unter dieser Bedingung die Fluoreszenz stets unpolarisiert. Ganz anders verhalten sich, wie J a b ł o ński<sup>1</sup>) gefunden hat, Adsorbate an Cellophanfolien. Solche handelsüblichen, hauptsächlich zu Verpackungszwecken dienenden Folien, besitzen infolge der bei ihrer Herstellung verwandten Technik eine ausgesprochene Faserstruktur, und sind stark doppelbrechend. Sie adsorbieren Farbstoffe vom Charakter des Trypaflavins u. s. w. bei weitem nicht so intensiv aus wässeriger Lösung wie das Silikagel; das Gleichgewicht liegt bei viel kleineren Konzentrationen im Adsorbat, vom dem daher durch wiederholtes Spülen mit frischem Wasser der Farbstoff fast ganz abgewaschen werden kann. Trotz dieser verhältnismässig geringen Adsorptionskräfte übt gleichwohl die Struktur des Gels einen sehr merklichen Einfluss auf

<sup>1)</sup> A. Jabłoński, Acta Phys. Pol. 3, 421, 1934. (dort auch Hinweis auf frühere Mitteilungen): ebenda, 4, 331, 1935.

die Polarisation des Fluoreszenzlichtes des adsorbierten Farbstoffes aus. Bei Erregung mit linear polarisiertem Licht hängt der Polarisationsgrad der Fluoreszenz von der Orientierung des elektrischen Primärstrahlvektors Y gegen eine in der Folie liegende Richtung  $\eta$  ab, die wir als ihre Axe bezeichnen wollen: p ist grösser wenn  $\eta \parallel Y$  als wenn es  $\parallel X$  liegt; daraus folgt von selbst, dass bei Erregung mit natürlichem Licht eine partielle "spontane" Polarisation des Fluoreszenzlichtes übrig bleibt.

Unter den verschiedenen für dies Phänomen denkbaren Erklärungsmöglichkeiten ist die einfachste, auch von Jabłoński am ausführlichsten diskutierte die Annahme einer partiellen Ordnung der anisotrop gedachten Moleküle bei der Anlagerung an die ihrerseits anisotrope Unterlage. Behält man zunächst das oben eingeführte Modell bei, in dem für Absorption und Emission ein im Molekül festgelegter linearer Oszillator verantwortlich ist, so ist bei vollständiger Ordnung, d. h. Parallelstellung aller Oszillatoren - etwa in der η-Richtung - das Fluoreszenzlicht stets vollkommen || n polarisiert; ist das Primärlicht || Y polarisiert, so nimmt mit wachsendem Winkel  $\alpha$  zwischen  $\gamma$  und Y nur die Intensität des Fluoreszenzlichtes ab. Misst man, wie das zuweilen (z. B. auch bei Jabłoński) geschieht, nicht den wahren Polarisationsgrad p sondern nur dem scheinbaren || Y:  $p_v$  so wird für  $\alpha = 45^{\circ}, p_v = 0$ ; für grössere Werte von  $\alpha$  wird  $p_{\nu}$  negativ. Ist ein Teil der Oszillatoren ungeordnet, so ergibt dieser bei Erregung mit natürlichem Licht stets p = 0, bei Erregung mit polarisierten Licht  $p_{\nu} = 50\%$ . Man sieht dass man durch Überlagerung des geordneten und des ungeordneten Teiles für  $\alpha = 0$  den höchsten, für  $\alpha = \pi$  einen merklich kleineren Wert von p erhalten muss, während für  $lpha \gg 45^\circ\,\,p_{_y}\,\,$  auf null herabgehen oder auch negative Werte annehmen kann. Damit dies letztere eintritt muss allerdings der geordnete Teil sehr viel mehr zur Emission beitragen als der ungeordnete (Fig. 2). Jabłoński behandelt das Problem sehr viel allgemeiner, er nimmt sowohl für die Absorption wie für die Emission eine nur partielle Anisotropie der Oszillatoren an, ohne für die Ableitung seiner Gleichungen spezielle Voraussetzungen darüber machen zu müssen. welcher Anteil der beobachteten Depolarisation der nur partiellen Anisotropie der Oszillatoren, welcher ihrer nur partiellen Ordnung zuzuschreiben ist. Die so von ihm - übrigens in ganz elementarer Weise - entwickelten Gleichungen nehmen etwas unübersichtliche Formen an, ich verzichte darum hier auf ihre Wiedergabe und betone nur, dass man mit ihrer Hilfe. obwohl sie nur zwei willkürliche Konstanten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  enthalten <sup>1</sup>), den ganzen experimentell gefundenen Verlauf von  $p_{\alpha}$  als Funktion von  $\alpha$  so-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>)  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  messen im wesentlichem die totale optische Anisotropie des Präparates, die aus der Superposition der partiellen Orientierung und der partiellen Anisotropie der einzelnen Moleküle resultiert.

wohl bei Erregung mit polarisiertem als mit natürlichem Licht  $(p_{p,y})$  bezw.  $p_{n,y}$  vollkommen darstellen kann und zwar für eine Anzahl verschiedener Farbstoffe (Euchrysin, Trypaflavin, Rhodulingelb, Isochinolinrot), die sich im einzelnen quantitativ sehr ungleich verhalten. In allen untersuchten Fällen geht  $p_{p,y}$  für  $\alpha \sim 45^{\circ}$  durch ein Minimum, das angenähert bei 0 oder sogar bei schwach negativen Werten liegt.



Für die Fluoreszenz einer isotropen zähen Farbstofflösung ist, wie man weiss, p sehr stark von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig; von einem Maximum bei den erregenden Wellenlängen, die in dem Schwerpunkt der langwelligen Absorptionsbande des Farbstoffes fallen, sinkt p mit abnehmendem  $\lambda$  bis auf 0 oder sogar schwach negative Werte, um für noch kleinere Primärwellenlängen wieder anzusteigen. Wiederholt man den analogen Versuch mit Cellophanphosphoren, so findet man für p<sub>n</sub>, annähernd den selben Verlauf, nur ist die Variation mit verändertem  $\lambda$  geringer,  $p_{n,y}$  dagegen erweist sich als von  $\lambda$  ganz unabhängig<sup>1</sup>). Aus der Hypothese der vollkommen anisotropen teilweise geordneten Oszillatoren ergibt sich das als natürliche Folge: bei Erregung mit natürlichem Licht gibt der ungeordnete Teil immer p = 0, der geordnete Teil dagegen (wenn  $\gamma_i \parallel Y$ ) immer p = 100%; die relative Intensität der beiden Anteile bleibt auch stets die gleiche. d. h. der aus ihnen resultierende Gesamtpolarisationsgrad ist unveränderlich. Bei Erregung mit polarisiertem Licht dagegen ist für den ungeordneten Anteil die Abhängigkeit

der Polarisation von der Wellenlänge genau die gleiche wie in der isotropen Lösung, für den geordneten aber bleibt p = 100% zwar konstant, die Intensität dieses Beitrages aber geht gegen 0 wenn die Polarisation einer isotropen Lösung negative Werte annimmt.

Die angefärbten Cellophanfilme werden, wie auch Jabłoński zuerst in qualitativer Weise beobachtet hat, merklich dichroitisch. Verfolgt man diesen Dichroismus quantitativ als Funktion der Wellenlänge des durchgehenden Lichtes, so findet man, dass sein Maximum nicht, wie man wohl erwarten sollte, an den Stellen des Spektrums liegt, an denen Fluoreszenz mit höchstem Polarisationsgrad in isotropen Lösungen erregt wird, sondern dass an diesen Stellen umgekehrt der Dichroismus am kleinsten ist. Dies hat zu der Hypothese geführt, das der Dichroismus der angefärbten Cellophanfolien gar nicht auf eine Orientierung der an sich dichroitischen Farbstoffmoleküle zurückzuführen sei, sondern vielleicht auf eine zusätzliche Verzerrung der Moleküle durch die Anlagerung an die anisotrope Unterlage<sup>2</sup>). Doch sind zur weiteren Klärung dieser Frage neue Untersuchungen nötig.

Die Phosphoreszenz von festen Lösungen und Adsorbaten zeigt im allgemeinen eine Polarisation von gleicher Orientierung und Grösse wie die Fluoreszenz. Dementsprechend findet J a błoński auch für die Phosphoreszenz der Cellophanphosphore das selbe Verhalten bezüglich ihrer Polarisation, wie es oben für die Fluoreszenz geschildert wurde; nur sind die Absolutwerte der Polarisationgrade stets etwas geringer, was im übrigen nicht verwunderlich ist, da bei grösserer Leuchtdauer alle sekundären depolarisierenden Wirkungen (Konzentrationseffekt, verbleibende Drehbarkeit der Moleküle) an Bedeutung gewinnen müssen. Die bei tiefen Temperaturen (—180°) im Nachleuchten auftretenden neuen, nach rot zu verschobenen Banden, die wie schon erwähnt nicht als Phosphoreszenz sondern als Fluoreszenz grosser Dauer zu gelten haben, sind auch bei polarisierter Erregung — für viele Farbstoffe praktisch unpolarisiert.

Die entsprechenden Banden des Trypaflavins und Euchrysins dagegen zeigen, wenn sie in isotrope Medien (Zucker, Glyzerin, Gelatine) eingebettet sind, eine sehr ausgesprochene "negative" Polarisation<sup>3</sup>), d. h.

<sup>1)</sup> Peter Pringsheim, C. R. II Congrès Nationale des Sciences, Bruxelles 1935; Acta Phys. Pol. 4, 331, 1935.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Mit den Jabłońskischen rein formal abgeleiteten Gleichungen würde auch diese Möglichkeit nicht im Widerspruch stehen.

<sup>&</sup>lt;sup>s</sup>) Peter Pringsheim und H. Vogels, Acta Phys. Pol. 4, 341, 1935; eine analoge Beobachtung über das Verhalten von Euchrysin, das in einem isotropen Cellonfilm eingebettet ist, findet sich schon bei Jabłoński (S. Anm. 2).