Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 2 (1929)

Heft: IV

Vereinsnachrichten: Vorträge, gehalten im Rahmen der Physikalischen Gesellschaft Zürich und des Zürcher Physikalischen Kolloquiums

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Im Rahmen der Physikalischen Gesellschaft Zürich und des Zürcher Physikalischen Kolloquiums wurden in der Zeit vom 23. bis 25. April Vorträge gehalten, von denen hier Referate folgen.

Der Brechungsindex für langwellige Röntgenstrahlen

(bis $\lambda = 65$ Ångström-Einheiten)

von Jean Thibaud, Zweiter Direktor an der École des Hautes Études in Paris.

Neuere Untersuchungen über die optischen Eigenschaften der gewöhnlichen Röntgenstrahlen haben ergeben, dass deren Brechungsindex μ, entgegen der bisherigen Auffassung ($\mu = 1$, also keine Brechung), etwas kleiner als 1 ist: $\mu = 1 - \delta$ ($\delta \simeq 10^{-6}$ für $\lambda = 0{,}5$ Å). Wendet man auf diese Erscheinung eine der Dispersionsformeln (wie diejenige von Lorentz) aus der Optik an, so ergibt sich für μ der Ausdruck

$$\mu = 1 - \delta = 1 - \frac{e^2}{2\pi m} \sum \frac{N_i}{\nu^2 - \nu_i^2}, \tag{1}$$

worin ν_i die Frequenz einer der K, L . . .-Absorptionsgrenzen der dispergierenden Atome bedeutet.

Die Gültigkeit der Formel (1) wurde durch zahlreiche Bestimmungen des Brechungsindex sowohl in sehr verschiedenen Medien (C, Paraffin, S, Glas, Al, Cu, Ag, Pyrit, Calcit usw.), als auch für einen Wellenlängenbereich von 0,2 bis 2,3 Å geprüft und erfüllt gefunden für den normalen Fall $\nu \neq \nu_i$. Dagegen ist der für den Übergang zur Absorptionsgrenze (also $\nu = \nu_i$) aus der Formel zu erwartende Sprung von $+\infty$ nach $-\infty$ im Experiment[1]) nur als kleine Erhebung in der Dispersionskurve gefunden worden. Besser, wenn auch nicht genau, wird dieser Befund durch die von präziseren Annahmen ausgehenden theoretischen Formeln von Kramers und Kallmann und Mark dargestellt.

Im Gebiete der langwelligen Röntgenstrahlen, das sich von den gewöhnlichen Röntgenstrahlen bis gegen das Ultraviolett hin

---

[1]) M. de Broglie et Jean Thibaud. Comptes-Rendus **181**, (1925), p. 1034. — Forster, Helvetica Physica Acta **1**, p. 18, 1928.

erstreckt, ist eine Messung des Brechungsindex noch nie unternommen worden. Sofern die Lorentz'sche Formel (1) auch für dieses Zwischengebiet Gültigkeit besitzt, ist aus der in ihr enthaltenen Proportionalität von δ mit λ^2 zu erwarten, dass hier der Brechungsindex mehr und mehr vom Werte Eins abweicht.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden nun nacheinander zwei Methoden angewendet:

A) Wenn ein Kristall den Brechungsindex $\mu = 1 - \delta$ besitzt, so wird die Bragg'sche Beziehung zwischen λ und dem Netzebenenabstand D ungenau und muss (nach Ewald) ergänzt werden zu

$$n \cdot \lambda = 2\,D \cdot \sin \Theta \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \Theta}\right).$$

Dauvillier[1]) hat die Wellenlängen einiger Spektrallinien des langwelligen Zwischengebietes mit einem Kristall von melissinsaurem Blei ($[C_{30}H_{50}O_2]_2Pb$) gemessen, jedoch ohne den Brechungsindex des Kristalls zu berücksichtigen. Wir haben die gleichen Linien mit unserem Gitterspektrographen in streifender Inzidenz absolut gemessen und dabei eine systematische, mit λ zunehmende Abweichung[2]) gefunden.

Aus der so gemessenen absoluten Wellenlänge und der aus den Kristallinterferenzen sich ergebenden kann man nun den Brechungsindex des melissinsauren Bleis berechnen.

Man findet so für $K\,\alpha$ von Bor (λ absolut $= 68$ Å) einen Brechungsindex $\delta = 1{,}27 \cdot 10^{-2}$, in Übereinstimmung mit dem aus der Lorentz'schen Formel berechneten ($\delta = 1{,}44 \cdot 10^{-2}$).

B) Eine direktere Bestätigung des vorigen Resultates ermöglicht die Methode der Totalreflexion. Totalreflexion erfährt ein langwelliger Röntgenstrahl an einem ebenen Spiegel dann, wenn, schon bei streifender Inzidenz, sein Einfallswinkel Θ (gemessen zwischen der Strahlrichtung und der Spiegelfläche) kleiner bleibt als ein gewisser Grenzwinkel Θ_m. Zwischen diesem und μ besteht die Beziehung

$$\Theta_m = \sqrt{2\,\delta} = \sqrt{2\,(1 - \mu)}\,.$$

Wir haben nun den Grenzwinkel Θ_m mit unserem Vakuum-Gitterspektrographen, wie er in früheren Arbeiten schon beschrieben wurde, bestimmt. Bei diesem wird die Strahlung bekanntlich nach der Methode der Totalreflexion untersucht

[1]) Dauvillier, Journal de Physique **8**, (1927), p. 1.
[2]) Thibaud et Soltan, Journal de Physique **8**, (1927), p. 484.

($\Theta < \Theta_m$) und es zeigt sich in der Tat, dass die vom Gitter gebeugten Strahlenbündel der Reihe nach verschwinden, sobald jeweils der ihnen entsprechende Einfallswinkel Θ_m erreicht wird. Man wird also so, bei stufenweiser Erhöhung des Inzidenzwinkels Θ und gleichzeitiger photographischer Registrierung, eine bestimmte Linie zuerst schwächer werden und dann verschwinden sehen. Da nun das Spektrum im allgemeinen eine grössere Anzahl von Linien (Fig. 1) umfasst, beobachtet man mit wachsendem Θ, wie die Linien der Reihe nach, und zwar bei den kurzen Wellenlängen beginnend, verschwinden. Dabei lassen sich die Intensitäten visuell leicht abschätzen, da die Linien manchmal

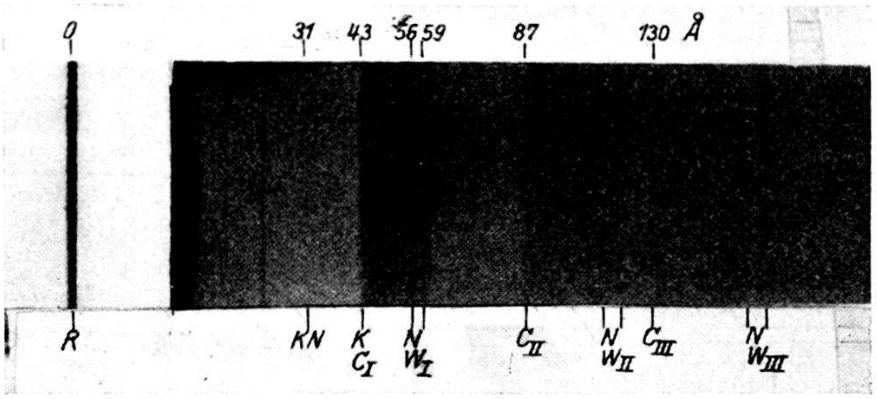

Fig. 1. — Typisches Spektrum langwelliger Röntgenstrahlen, aufgenommen mit dem Vakuum-Gitterspektrographen bei streifender Inzidenz.

noch bis zur siebten Ordnung auftreten. Die vorliegende Untersuchung umfasst einen Wellenlängenbereich von 17 bis 65 Å (L-Strahlung von Fe, K-Strahlung von O, N, C, M-Strahlung von Mo).

Es ist zu bemerken, dass eine Linie beim Durchgang durch Θ_m nur dann plötzlich verschwinden wird, wenn in dem dispergierenden Medium streng keine Absorption stattfindet. Für die langwelligen Röntgenstrahlen gilt jedoch ein sehr grosser Absorptionskoeffizient, so dass diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Die rasche Abnahme der Strahlungsintensität in dem dispergierenden Medium kann gut dargestellt werden durch einen komplexen Index von der Form

$$N = \mu\,(1 - \alpha i),$$

wobei μ der wahre Brechungsindex und α der Absorptionskoeffizient ist ($\mu\alpha = K$ = Extinktionskoeffizient). Führt man solche

komplexe Indices in die Fresnel'schen Formeln ein, so ergibt sich für das Verhältnis von reflektierter zu eingestrahlter Intensität in der Gegend von Θ_m eine ganz allmähliche Abnahme. Dies entspricht dem experimentellen Befund: Die Intensität der $K\alpha$-Strahlung von C ($\lambda = 44{,}9$ Å) fällt regelmässig ab von $\Theta = 4{,}2 \cdot 10^{-2}$ bis $6{,}4 \cdot 10^{-2}$, während der Intensitätsabfall der Mo-M-Strahlung ($\lambda = 65$ Å) in einem Bereich von $\Theta = 4{,}8 \cdot 10^{-2}$ bis $10{,}5 \cdot 10^{-2}$ stattfindet. Der Übergang zur Totalreflexion erfolgt also bei $\lambda = 45$ Å in einem Winkelbereich von $1{,}25^0$, für $\lambda = 65$ Å dagegen in einem solchen von $3{,}25^0$. Die Ausdehnung dieses Grenzgebietes steigt, wie die Absorption, mit der Wellenlänge stark an und verunmöglicht eine genaue Bestimmung von Θ_m und damit von δ. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für Glas zusammengestellt.

	Gewöhnliche Röntgenstrahlen	Langwellige Röntgenstrahlen			
λ	1,5	20	44,9	54,9	65 Å
Θ_m beobachtet	0,40	3,1	5,1	6,1	$7{,}8 \cdot 10^{-2}$
Θ_m berechnet	0,4	5,2	11,7	14,3	$15{,}9 \cdot 10^{-2}$
δ beobachtet	0,07	4,8	13	18,6	$30{,}5 \cdot 10^{-4}$

Daraus ergibt sich, dass Θ_m proportional λ, δ dagegen proportional λ^2 anwächst.

Aus der Drude-Lorentz'schen Formel berechnet sich (bei Vernachlässigung der Eigenfrequenzen ν_i) der theoretische Θ_m-Wert (dritte Zeile in obiger Tabelle) für Glas ($\varrho = 2{,}5$) nach der Beziehung

$$\Theta_m = \sqrt{2\,\delta} = \sqrt{2{,}72\,\varrho\,\lambda^2 \cdot 10^{-6}} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}\,\lambda \quad (\lambda \text{ in Å}),$$

während aus den experimentellen Werten folgt:

$$\Theta_m = 1{,}16 \cdot 10^{-3}\,\lambda.$$

Der experimentell bestimmte Grenzwinkel ist also merklich zweimal kleiner als der berechnete.

Zusammenfassung. — Die Dispersionskurve zwischen 20 und 65 Å (μ weicht mehr und mehr von Eins ab) wird durch die vereinfachte DRUDE-LORENTZ'sche Formel ($\delta = K\lambda^2$) gut dargestellt. Dagegen ist die vollständige LORENTZ'sche Formel $\left(\text{in } \frac{1}{\nu^2 - \nu_i^2}\right)$ nicht annehmbar; denn nach ihr müssten die Zonen anomaler Dispersion einen grossen Teil (mehreremal 10 Å) des in Frage stehenden Gebietes überdecken. Im Gegensatz dazu ergibt der Versuch (melissinsaures Blei hat mehrere Absorptionsbanden zwischen 25 und 45 Å) einen ganz geringen Einfluss der atomaren Eigenfrequenzen auf den Brechungsindex. Eine der Formel von KALLMANN und MARK analoge Beziehung scheint den Sachverhalt korrekt wiederzugeben[1]). Der Brechungsindex verläuft somit auch im langwelligen Röntgengebiet in der gleichen Weise wie im gewöhnlichen, und es bestätigt sich der schon früher[1]) beschriebene kontinuierliche Übergang der Strahleneigenschaften, sowohl für Emissions- als auch für Absorptionsvorgänge.

La distribution dans l'espace des directions initiales des photoélectrons

par PIERRE AUGER.

(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.)

L'étude expérimentale de l'effet photoélectrique, au point de vue de la répartition dans l'espace des directions initiales des électrons émis, a été abordée au cours de ces dernières années par divers auteurs, et principalement par F. W. BUBB, W. BOTHE, F. KIRCHNER, LONGHRIDGE, E. J. WILLIAMS et moi-même. Les résultats, qui demandent encore à être précisés et étendus, permettent cependant sur certains points essentiels des conclusions fermes.

Définitions. — Un faisceau étroit de rayonnement polarisé traverse le gaz sur les atomes duquel se produit l'effet photoélectrique. Toute direction Δ, suivant laquelle est émis un électron, sera définie par les deux angles ω et φ : ω est l'angle que fait Δ avec la direction de propagation du rayonnement, φ est l'angle du plan qui contient Δ et le faisceau excitateur, avec le vecteur magnétique de ce rayonnement. Dans les travaux résumés ici

---

[1]) THIBAUD et SOLTAN, l. c.

on a mesuré la probabilité de l'émission d'un photoélectron dans une direction Δ, en fonction des angles ω et φ qui la définissent, et en fonction de la nature du rayonnement excitateur et des atomes absorbants.

Méthodes. — Deux méthodes ont été employées. La méthode des compteurs de Geiger, réalisée par Bothe, consiste à recueillir dans un de ces détecteurs à pointe les photoélectrons émis dans le voisinage d'une certaine direction Δ, définie par la droite qui joint la portion de matière excitée à l'entrée du compteur. On peut ainsi évaluer le nombre d'électrons émis par seconde dans cette direction, et en faisant varier les angles ω et φ qui définissent Δ on explore la répartition qui nous intéresse. Dans la seconde méthode, on utilise la découverte de C. T. R. Wilson pour rendre visible et pour photographier les traces des trajectoires des photoélectrons. On peut alors, en réalisant une série d'opérations photographiques comportant chaque fois deux clichés à angle droit du phénomène, mesurer pour un nombre suffisant de trajectoires les angles φ et ω. La statistique qui en résulte donne la loi de répartition. C'est cette dernière méthode que j'ai employée.

Résultats. — 1° Lorsque la fréquence du rayonnement incident est peu élevée, la probabilité d'émission d'un photoélectron au voisinage d'une direction définie par les angles ω, φ est proportionnelle à $\sin^2 \varphi \sin^2 \omega$ (P. Auger et F. Perrin). Cette loi représente les résultats obtenus par Bubb et par Kirchner avec des rayons X polarisés, au sujet de la répartition en fonction de φ. Elle est également en bon accord avec les mesures de P. Auger et de W. Bothe en ce qui concerne ω, si on les extrapole pour les basses fréquences.

2° Pour un rayonnement de fréquence élevée (rayons X pénétrants), la répartition en ω garde la même forme, mais subit un déplacement d'ensemble vers les petits angles (projection en avant des photoélectrons de C. T. R. Wilson, P. Auger et W. Bothe). On peut interpréter ce phénomène en admettant que la quantité de mouvement du quantum absorbé dans l'effet photoélectrique est transférée, individuellement ou en moyenne, à l'électron émis. Les mesures quantitatives du déplacement, effectuées avec des rayons X monochromatiques, ont donné des valeurs beaucoup trop grandes pour être interprétées de cette manière simple (Longhridge, Williams, P. Auger).

3° Lorsque le photoélectron provient d'un niveau K dont la valeur énergétique est une fraction notable de celle du quantum

excitateur: *a*) la répartition garde la même forme que précédemment; *b*) le déplacement vers l'avant est diminué, et cela de telle sorte qu'il ne dépend finalement que de la vitesse des photoélectrons à leur sortie de l'atome (P. Auger).

4° Si c'est un niveau L qui fournit les électrons, la forme de la répartition en ω est changée. Une dispersion notable vient se superposer à la distribution en $\sin^2 \omega$, et rapproche le résultat de l'isotropie (P. Auger). Le même effet doit d'ailleurs se faire sentir sur la répartition en φ, qui n'avait subi aucune modification dans les trois premiers cas[1]).

Théorie. — L'interprétation théorique de cet ensemble a été tentée par l'application de diverses méthodes de calcul. Je rappelle les tentatives de F. W. Bubb et de W. Bothe qui n'ont abouti qu'à un accord qualitatif avec l'expérience. F. Perrin et P. Auger ont interprété la loi en $\sin^2$ d'une façon très simple, mais la projection en avant et l'influence des niveaux n'étaient suivis que qualitativement. L'application des nouvelles mécaniques a conduit G. Wentzel à des formules qui conviennent au 1° et au 3° résultat exprimé plus haut.

Enfin, A. Sommerfeld a obtenu récemment une loi de répartition qui, cette fois, rend compte des trois premiers points: loi en $\sin^2$, projection en avant (avec un accord quantitatif assez bon pour la première fois), influence du niveau K. Elle n'a été poussée qu'au premier ordre, et ne s'étend pas aux rayonnements de très haute fréquence (rayons X durs, rayons γ), et par ailleurs n'a pas été appliquée au niveau L. Il semble certain que le perfectionnement de ces calculs de mécanique ondulatoire donnera très prochainement la solution complète du problème posé par les expériences résumées ici.

Bibliographie:

C. T. R. Wilson: Proc. Roy. Soc. **104,** 1.
F. W. Bubb: Phys. Rev. **23,** 137; **24,** 177. Phil. Mag. **49,** 824.
W. Bothe: Z. f. Physik **17,** 137; **26,** 59; **26,** 74.
F. Kirchner: Physik. Z. **27,** 385; Ann. der Physik: **83,** 521; **84,** 899; **83,** 669.
Longhridge: Phys. Rev. **26,** 697; **30,** 493.
E. J. Williams: Nature **121,** 134; Proc. Roy. Soc. **121,** 611.
P. Auger: C. R. **177,** 169; **178,** 929; **178,** 1535; **180,** 1742; **180,** 1939; **183,** 277; **186,** 758; **187,** 1141; **188,** 447; **188,** 1287. Journ. de Phys. VI **8,** 85; VI **8,** 93; VI **9,** 225.

[1]) La comparaison du troisième et du quatrième résultat donne une démonstration très directe de l'absence de quantité de mouvement intra atomique chez les électrons K, et de sa présence chez certains au moins des électrons L.

Prinzipielles über Strukturbestimmung von Kristallen durch Röntgeninterferenzen

von P. P. Ewald.

Der Normalweg der Strukturbestimmung führt über die Verwertung der geometrischen Daten der Interferenzen zur Bestimmung der Zelle, über die Auslöschungen zur Bestimmung der Translations- und Raumgruppe und über die Intensitätsverhältnisse zur Bestimmung von Parametern der Struktur. Dieser Weg ist günstig nur für ziemlich hochsymmetrische Kristalle mit wenigen Parametern. Neben ihm wird von W. L. Bragg, fussend auf Arbeiten von W. H. Bragg, Driane, Havighurst u. a., ein neuer Weg ausgebaut, der die Massenverteilung im Kristall direkt aus einer genauen Messung der Interferenzintensitäten herzuleiten gestattet, ohne wesentlichen Gebrauch von den Symmetrieeigenschaften des Kristalls zu machen.

Wir denken uns die Zelle des Kristalls durch eine kontinuierliche Massenverteilung $\sigma(w)$ erfüllt. Dann ist es eine mathematische Identität, dass man diese periodisch sich wiederholende Verteilung durch eine Fourierreihe darstellen kann, zu deren anschaulicher Deutung das „reziproke Gitter" des Kristalls besonders geeignet ist. Betrachtung der Interferenzwirkung eines solchen Kristalls zeigt, dass die Stärke der Interferenz $(h_1 h_2 h_3)$ gerade das Quadrat des Absolutbetrags des Koeffizienten $A_{h_1 h_2 h_3}$ der Fourierreihe liefert. — Wollte man die Massendichte σ, die mit Schrödingers $\psi\overline{\psi}$ zu identifizieren ist, exakt durch Interferenzen ausmessen, so müsste man alle ∞^3-Koeffizienten der Fourierreihe durch ∞^3-Intensitätsmessungen an Interferenzstruktur ermitteln. Die relativ wenigen Messungen, die mit nicht zu harten Strahlen möglich sind, gestatten nur den allgemeinen Verlauf von $\psi\overline{\psi}$ zu entnehmen; Vorsicht bei der Diskussion von Einzelheiten dieses Verlaufs ist geboten.

Eine wesentliche Schwierigkeit der Fouriermethode besteht in der prinzipiellen Unkenntnis der Phasen, mit denen die Wurzeln aus den gemessenen Intensitäten als Koeffizienten in die Fourierreihe einzusetzen sind. Zwar reduziert sich diese Unkenntnis bei zentrisch-symmetrischen Kristallen auf eine solche der Vorzeichen (die Koeffizienten $A_{h_1 h_2 h_3}$ sind dann null), aber auch sie verhindert, diese Methode als eigentliche Struktur*bestimmung* zu bezeichnen: es ist eine Methode der Struktur*verbesserung*.

W. L. Bragg setzt bei den Anwendungen, die er in Zs. Krist. Bd. 69 gegeben hat, voraus: 1) Zentrosymmetrie des Kristalls und 2) angenäherte Kenntnis seiner Struktur. Dann kann hieraus das Vorzeichen der Fourierglieder bestimmt werden. Ein weiterer wesentlicher Gedanke seiner Methode ist, nur die Projektionen der Massenverteilung des Kristalls auf seine Grundebenen zu bestimmen, wozu nur zweifache Fourierreihen benötigt werden, deren Koeffizienten, wie leicht im reziproken Gitter zu sehen, durch die Intensitäten der Reflexe an den 3 Grundzonen geliefert werden. Nach den Messungen kann die Summation der Fourierreihe numerisch ausgeführt und hierdurch eine Schichtlinienkarte der Massenverteilungen in diesen Projektionen entworfen werden. Neuerdings nimmt er diese Summation der Fourierreihe in geistreicher Weise photographisch vor (Zs. Krist. Bd. 70), wodurch automatisch ein lebendiges Bild der Massenverteilung in den Projektionen erhalten wird. Zur Strukturbestimmung ist eine Deutung dieser Projektionen erforderlich, wobei die Vorteile der absoluten Intensitätsmessung bei der Identifizierung der Atomrisse wichtig werden.

Die Methode der Fourierdarstellung fusst auf einer ungefähren Strukturkenntnis. Es ist nicht immer das Ziel, die ganze funktionale $\psi\overline{\psi}$-Verteilung zu ermitteln. Aus beiden Gründen sollte neben dieser „*funktionalen*" die „*algebraisierte*" Strukturermittlung gepflegt werden, die noch voll von unerledigten Problemen ist. Hierunter ist zu verstehen eine *annähernde Wiedergabe der Intensitäten unter der Annahme bestimmter Atomformen.* Die primitivste Annahme über die Atomform war die alte Dipolvorstellung, die auf den „Polarisationsfaktor" $(1 + \cos^2 \vartheta)$ führte; besseren Anschluss an die beobachteten Intensitäten liefern die Annahmen wasserstoffähnlicher oder thermischer $\psi\overline{\psi}$-Verteilung. Zu welcher dieser Annahmen man sich auch entschliesst, sie führt zu einer Algebraisierung, insofern nicht mehr die Funktion $\psi\overline{\psi}$, sondern nur ihre Schwerpunktskoordinaten als Unbekannte der Struktur übrig bleiben, die aus den (nun nicht mehr ganz willkürlichen) $(A_h)^2$ zu entnehmen sind. In der Richtung der algebraischen Strukturermittlung sind die Seyfarth'schen, erst zum Teil veröffentlichten Arbeiten bisher am weitesten gekommen. Die Strukturbestimmung der Zukunft wird voraussichtlich aus einer algebraisierten Grob- und einer funktionalen Feinbestimmung bestehen.

Über Bandenfluoreszenz des Quecksilbers im Magnetfeld

(nach Versuchen von H. Niewodniczanski)

von W. Gerlach in Tübingen.

Franck und Grotrian beschreiben in ihren Untersuchungen über die Fluoreszenz der Hg-Banden bei 4850 AE eine überraschende und bis jetzt nicht geklärte Beobachtung: in sehr starken magnetischen Feldern wird die Fluoreszenz eines leuchtenden Hg-Dampfstrahles verstärkt, so als ob unter der Feldwirkung die Emission der angeregten Moleküle beschleunigt würde.

Ein Nachprüfen dieser Versuche blieb bis zu den stärksten erreichbaren Feldstärken von 20,000 Gauss ohne positives Ergebnis; Anregung mit 2537 oder 1850 AE, verschiedene Dampfdichte, Dampf von verschiedener Reinheit; unter keinen Versuchsbedingungen fand man einen Einfluss des Magnetfeldes, weder auf die Bande 4850 noch 3300.

Dagegen beobachtete man zwei neue Effekte, von denen der eine möglicherweise die Franck-Grotrian'sche Beobachtung erklären kann, während der andere eine Aussage über den primären Anregungsprozess des Bandenleuchtens macht.

1. Wenn man den Dampfstrahl in ein Magnetfeld brachte, so beobachtete man einen sehr schnell einsetzenden Quecksilberbeschlag an den Wänden des Rohres. Versuche mit einem inhomogenen Feld lassen schliessen, dass der Dampfstrahl stark diamagnetisch ist. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass bei den von Franck und Grotrian verwendeten Versuchsbedingungen infolge der diamagnetischen Kraft eine lokale Dampfdichteerhöhung eintrat, welche für die Verstärkung der Leuchterscheinung verantwortlich zu machen ist.

2. Bei manchen Versuchen beobachtet man eine *Abnahme* der Fluoreszenzhelligkeit nach Erregung des Magnetfeldes: als Grund wurde das Streufeld erkannt, welches an der Erregungsstelle 1200 Gauss betrug. Dieser Effekt war stark bei Anregung mit einer gekühlten Lampe vorhanden, wenig bei Anregung mit der heissen Lampe oder gar nicht bei Anregung mit Blei- oder Aluminium-Funkenlicht.

Man brachte darauf die Anregungsstelle ins Magnetfeld und beobachtete nun von der Feldstärke abhängige Maxima und Minima der Fluoreszenzhelligkeit, sowohl für die Banden 4850 als für die Banden 3300. Die Beziehung zwischen Feldstärke und Helligkeit entspricht qualitativ völlig den Ergebnissen von

SCHEIN[1]) über entsprechende Messungen an der Linienfluoreszenz (Resonanz) von 2537 A. Die folgende Tabelle gibt die Feldstärken, bei welchen SCHEIN bzw. NIEWODNICZANSKI Maxima und Minima der Fluoreszenzhelligkeit fanden:

	I. Min.	I. Max.	II. Min.	II. Max.	III. Max.	IV. Max.	konstant
nach NIEWODNICZANSKI .	1200	2500	4000	5000	schwach ausgebildet		> 13 000 Gauss
nach SCHEIN .	1300	2500	4000	5100	8000	11000	> 13 000 Gauss

Der Schein'sche Effekt beruht auf der Feinstruktur der Hg-Linie 2537. Die Übereinstimmung der Effekte lässt auf gleiche Ursache schliessen: Es ist somit zu folgern, dass die beobachtete Bandenfluoreszenz durch Absorption von 2537 von einem *Hg-Atom* angeregt wird; denn man kann nach den bisherigen Erfahrungen kaum annehmen, dass ein auch lose gebundenes Hg-Atom in einem Molekülverband noch eine solche Feinstruktur in der Absorption zeigt.

Irgendwelche Polarisationseffekte in 4850 A konnten auch bei Anregung im Felde nicht beobachtet werden.

Recht anschaulich wirkt folgender Versuch: Man bringt in ein Interferrikum ein Quarzgefäss mit Hg-Dampf von etwa 1 mm Dicke und regt die Fluoreszenz monochromatisch mit 2537 an. Schaltet man den vollen Magnetstrom plötzlich ein, so sieht man deutlich ein mehrmaliges Flackern der Fluoreszenzhelligkeit, weil wegen der Selbstinduktion die Stromstärke und damit das Feld nur langsam ansteigt.

Sur les deux Points de Curie, ferromagnétique et paramagnétique

par ROBERT FORRER, Strasbourg.

Il existe deux définitions différentes du Point de Curie: le Point de Curie ferromagnétique Θ_f est donné par la disparition de l'aimantation spontanée ou de l'aimantation rémanente; le Point de Curie paramagnétique Θ_p s'obtient par extrapolation

[1]) M. SCHEIN, Helvetica Physica Acta, Vol. II, Supplementum I.

de la droite de WEISS, $^1/\chi$ en fonction de t. D'après la théorie du champ moléculaire de P. WEISS les deux Points de Curie devraient se confondre. En réalité, dans les métaux ferromagnétiques et dans la plupart de ses alliages les deux Points de Curie sont séparés par un intervalle de 15 à 40° C environ: $\Theta_p > \Theta_f$.

On a obtenu des résultats intéressants par la variation thermique du cycle d'hystérèse d'un nickel spécial, caractérisé par l'existence d'un champ critique, où toute l'aimantation irréversible se renverse: Le champ critique garde une valeur finie pour le Point de Curie ferromagnétique, point où l'aimantation rémanente s'annule. On peut facilement extrapoler le champ critique vers l'axe des températures, il s'annule à la température du Point de Curie paramagnétique Θ_p. Θ_p est donc caractérisé d'une part comme limite supérieure du domaine de l'hystérèse, d'autre part comme limite inférieure d'une région de renversement spontané ou région de paramagnétisme.

Une recherche systématique des rapports des différentes propriétés des ferromagnétiques avec les deux Points de Curie a montré que outre $^1/\chi$ et h_{cr} c'est h_c et $^1/a$ qui s'extrapolent vers Θ_p, et d'autre part que $^1/b$ et $\Delta H/\Delta \sigma$ s'extrapolent vers Θ_f. a et b sont les coefficients dans l'équation qui exprime l'aimantation dans les champs faibles $J = a H + b H^2$. $\Delta H/\Delta \sigma$ est l'inverse du paramagnétisme superposé au ferromagnétisme.

Dans la région du paramagnétisme ($t > \Theta_p$) une aimantation spontanée est impossible par l'existence du renversement spontané dans cette région. Si nous inversons par la pensée les deux Points de Curie ($\Theta_p < \Theta_f$), l'aimantation spontanée σ qui a jusqu'à Θ_p une valeur notable doit tomber brusquement à zéro pour Θ_p. Et en effet, les courbes d'aimantation spontanée dans les ferrocobalts de 30% à 70% de Cobalt (Preuss) montrent de telles discontinuités et les Points de Curie Θ_p, déterminés par la droite de WEISS dans la région paramagnétique, se placent exactement à la température de la discontinuité. Cet accord confirme d'une manière frappante les idées énoncées sur les propriétés des deux Points de Curie.

On peut conclure de cette étude que pour obtenir une aimantation spontanée, deux propriétés sont nécessaires: l'orientation spontanée (par un champ moléculaire) [$T < \Theta_f$] *et* l'hystérèse [$T < \Theta_p$], autrement dit, le ferromagnétisme n'existe qu'au-dessous des deux Points de Curie, tandis qu'il y a paramagnétisme, quand $T > \Theta_p$.

Les moments atomiques déterminés au moyen des mesures magnétiques

par Pierre Weiss, Strasbourg.

Ces moments ont deux origines différentes: l'observation de l'aimantation à saturation des ferromagnétiques au zéro absolu et le calcul à partir de la constante de Curie des paramagnétiques. Ces derniers moments ont très généralement été obtenus au moyen de la formule classique de Langevin.

En 1911 j'ai déduit de tous les moments connus une commune mesure que j'appelle maintenant le magnéton expérimental pour le distinguer de l'unité naturelle découverte depuis lors et presqu'exactement cinq fois plus grande, le magnéton de Bohr.

Les travaux de Sommerfeld et de son école, l'expérience célèbre de Gerlach et Stern ont mis en évidence la quantification des orientations des moments atomiques. C'est aussi sur cette quantification que s'appuient les nombreuses tentatives faites pour déduire des données spectrales les moments des ions de la famille du fer (Sommerfeld, Pauli, Gerlach, Epstein, Laporte, Bose, Hund). Ces tentatives ne reproduisent pas exactement les résultats des mesures et cela s'explique par le fait que les corps denses sur lesquels portent les observations magnétiques sont très différents des gaz dilués de l'analyse spectrale. Mais si l'idée directrice: remplacement de la formule classique de Langevin par des formules quantiques est exacte, les nombreux moments calculés avec la formule classique sont faux.

On peut trancher la question: formule classique ou formules quantiques en demandant séparément la commune mesure des moments à chacun des deux groupes, celui qui dépend de ce calcul et celui qui en est indépendent.

Les mesures paramagnétiques se sont multipliées et donnent pour la commune mesure 1126 (Weiss 1924) ou 1124,7 (Cabrera 1927). Par contre la valeur déduite de la saturation aux basses températures, 1123,5, ne reposait que sur les mesures déjà anciennes (1909) de Weiss et Kamerlingh Onnes, sur le fer et le nickel.

M. Forrer et moi avons repris ces dernières mesures avec une haute précision et avons trouvé:

Moment atomique du fer	$11 \times 1125{,}6$
Moment atomique du nickel (Ni Heraeus)	$3 \times 1125{,}6 \times 1{,}001$
Moment atomique du nickel (Ni Mond)	$3 \times 1125{,}6 \times 1{,}0015$

La commune mesure des moments des métaux ferromagnétiques au zéro absolu est donc celle des moments des paramagnétiques calculés avec la formule classique, avec toute la précision des expériences. Je donne la préférence au nombre du fer sur celui du nickel, comme étant plus sûr expérimentalement.

L'expérience justifie donc l'emploi de la formule classique. D'après des travaux récents de L. Brillouin et de van Vleck il semble que la théorie puisse s'accorder avec cette conclusion.

Quant aux moments, multiples du magnéton expérimental, ils partagent avec ceux que donne le phénomène de Zeeman anormal la propriété d'être des fractions rationnelles du magnéton de Bohr. Mais la prédominance du sous-multiple 5 de l'unité naturelle dans les premiers reste à expliquer.

Bandenspektren und chemische Bindung

von J. Franck, Göttingen.

In dem Vortrag wurde ausgeführt, dass man aus der Struktur von Elektronenbandenspektren die Dissoziationsarbeit von Molekülen entnehmen kann, und dass man aus der Art der durch Lichtabsorption zu erzielenden Dissoziationsprodukte Schlüsse auf die Art der chemischen Bindung ziehen kann.

Eine direkte genaue Berechnung der Dissoziationsarbeit von Molekülen ist möglich, wenn man aus dem Emissions- oder Absorptionsspektrum die Kantenfolge eines zu einem bestimmten Elektronenzustand des Moleküls gehörigen Bandenzuges bis zur Bandenkonvergenz verfolgen kann. Aus der Kantenfolge ergibt sich nämlich das System der Schwingungsquanten und aus der Konvergenzstelle der Maximalbetrag an Energie, den das Molekül in Form von Kernschwingung aufzunehmen vermag; er ist gleich der Dissoziationsarbeit des Moleküls in dem zu der betreffenden Kantenfolge gehörigen Quantenzustand des Elektronensystems. Die Kantenkonvergenz von Molekülen im Normalzustand führt zur Dissoziation in Atome, wenn es sich um „Atommoleküle" handelt, und in positive und negative Ionen bei Ionenmolekülen. Die Kantenkonvergenz angeregter Moleküle führt bei zweiatomigen Atommolekülen im allgemeinen zur Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom; eine Ausnahme bilden solche Atommoleküle, die aus Atomen aufgebaut sind, die zur Betätigung ihrer Maximalvalenz einer Anregung bedürfen. Bei ihnen kann durch Lichtabsorption sowohl Zerlegung in zwei normale Atome, wie Zerlegung in ein normales und ein angeregtes erfolgen. Ionen-

moleküle lassen sich immer in normale Atome und in angeregte Atome zerlegen. Als sicheres Kriterium ob Ionenmoleküle oder Atommoleküle vorliegen, ist daher besonders die Kantenfolge des Grundzustandes heranzuziehen. Als Beispiel für Atommoleküle wurden neben den Halogenen, Sauerstoff und Wasserstoff auch die Silberhalide und die Halogenwasserstoffe herangezogen. Hieraus folgt, dass die Definition Atommolekül nicht mit der Definition unpolares Molekül (Molekül ohne Dipolmoment) identisch ist. Als Beispiel von Atommolekülen, deren stabiler Zustand aus einem normalen und einem angeregten Atom entsteht, wurde (nach Heitler und Herzberg) C N, Si N etc. erwähnt. Als Beispiel von Ionenmolekülen dienten die Dämpfe der Alkalihalide. Bei letzteren ergab unter anderem die Messung der Grundschwingungsquanten des stabilen Elektronenzustandes Werte, die sehr gut mit den von Born und Heisenberg berechneten übereinstimmen. Dieser Theorie liegt die Annahme der Ionenbindung zugrunde.

Die Kantenfolgen lassen sich nur in Sonderfällen bis zur Konvergenz aus den Spektren entnehmen, in Fällen, in denen das nicht möglich ist, lässt sich ihre Lage oft nach Birge und Sponer durch Extrapolation ermitteln. In Absorptions- und Emissionsspektren wird der mit einem Elektronenübergang gekoppelte Betrag an Schwingungsenergie dem Molekül in Form von potentieller Energie der Kerne aufeinander übermittelt. Der Übergang des Elektronensystems in einen andern Zustand geht so schnell vor sich, dass die relative Lage der schweren Kerne während des Übergangs sich praktisch nicht ändert. Viel Schwingungsenergie wird daher dann vom Molekül aufgenommen, wenn die Bindungskräfte und damit die Ruhelage (des nicht schwingenden Moleküls) durch den Elektronenübergang stark geändert wird. Umgekehrt ändert sich der Betrag an Schwingungsenergie durch Lichtabsorption dann nur sehr wenig, wenn die Bindung und Kernruhelage von der Elektronenanregung praktisch nicht beeinflusst wird. Diese in allen Bandenspektren sich wiederfindende Gesetzmässigkeit wurde am mechanischen Modell plausibel gemacht und auf den strengeren quantenmechanischen Beweis von Condon hingewiesen.

Zum Schluss wurden kurz behandelt die von Henri gefundene Prae-Dissoziation (Bonhoeffer, de Kronig, Wentzel, Franck und Sponer) ferner unechte Bindung durch Polarisation (Beispiel Oldenbergs Edelgasquecksilbermoleküle) und Elektronenaffinitätsspektra negativer Ionen in wässriger Lösung nach Scheibe und Franck.

Die Intensität der sekundären Streustrahlung („Raman-Linien")

von C. Manneback, Louvain.

Seit der experimentellen Entdeckung von C. V. Raman und K. S. Krishnan und von Gr. Landsberg und L. Mandelstamm wurde, mindestens implizit, schon die Anschauung vertreten, eine starke sekundäre Streustrahlung müsse einer starken Ultrarotabsorptionsstelle im Molekülspektrum entsprechen (und umgekehrt). Dass dies nicht immer der Fall sein muss, ist am Beispiel des Quarzes und neuerdings des Gases CO_2[1]) klar geworden.

Theoretisch liegt die Sache sehr einfach. Auf Grund der Vorstellungen der alten Quantentheorie gaben schon H. A. Kramers und W. Heisenberg[2]) die folgende Intensitätsformel für die „Smekalsprünge", die übrigens auch identisch nach den neueren Methoden gefunden wird:

$$\mathfrak{M}_{\pm 1}(pq) = \frac{1}{2h} \sum_k \left(\frac{\mathfrak{M}_0(pk)(\mathfrak{E}\mathfrak{M}_0(kq))}{\nu_0(kq) \pm \nu} - \frac{\mathfrak{M}_0(kq)(\mathfrak{E}\mathfrak{M}_0(pk))}{\nu_0(pk) \pm \nu} \right)$$

$$\nu_{\pm 1}(pq) = \nu_0(pq) \pm \nu \geqslant 0,$$

wo $\mathfrak{E}$ die Amplitude des elektrischen Vektors und ν die Frequenz des einfallenden Lichtes, $\nu_0\,(pq)$ und $\nu_{\pm 1}\,(pq)$ bzw. $\mathfrak{M}_0\,(pq)$ und $\mathfrak{M}_{\pm 1}\,(pq)$ die Frequenz und Momentanamplitude des beim „Übergang" $p \rightarrow q$ spontan ausgestrahlten bzw. gestreuten Lichtes darstellen. $\mathfrak{M}\,(qp)$ ist konjugiert komplex zu $\mathfrak{M}(pq)$ und $\nu(qp) = -\nu(pq)$. Die Summe ist über *alle* möglichen stationären Zustände k des Moleküls auszuführen. Für $q = p$ hat man das seit Tyndall bekannte „primäre" (ohne Frequenzänderung) gestreute Licht. Aus der Formel ist zu ersehen, dass *a priori keine unmittelbare Beziehung* besteht zwischen der „Intensität" $|\mathfrak{M}_0\,(pq)|^2$ einer Absorptionsstelle und der entsprechenden Streustrahlung $|\mathfrak{M}_{\pm 1}(pq)|^2$.

Unter gewöhnlichen experimentellen Bedingungen wird mit sichtbarer Frequenz bestrahlt; der Anfangszustand p ist der Elektronen- und der Oszillationsgrundzustand des Moleküls; der Endzustand q ist auch der Elektronengrundzustand, entspricht aber meistens dem ersten angeregten Oszillationsniveau.

---

[1]) F. Rasetti, Nature (Lond.) **1929**, 9. Febr. Zwei fundamentale Ultrarotfrequenzen des Moleküls (2,7 μ und 4,25 μ) sowie ihre Obertöne sind im Ramanspektrum nicht zu finden; ihre Kombinationsfrequenz aber ist vertreten.

[2]) Z. Physik **31**, 681 (1925).

Als Resultat einer Diskussion der obigen Formel, die in der Zeitschrift für Physik erscheinen soll, ergibt sich ganz allgemein für zweiatomige Moleküle (ν sichtbar), dass die Intensitäten der sekundären (RAMAN) und der primären (TYNDALL) Streustrahlung sich verhalten wie die kleinste Frequenz des Rotationsspektrum $\left(\nu_r = \frac{h}{4\pi^2 I}\,;\ I,\ \text{Trägheitsmoment}\right)$ zu der Oszillationseigenfrequenz ν_s des Moleküls (also ein Verhältnis von ca. 10^{-2} bis 10^{-3}). Dies gilt für die um die Frequenz ν_s verschobene sekundäre Linie; für die um die Oberfrequenz $n\nu_s$ verschobene Linie wird das Verhältnis um die entsprechende Grössenordnung $\left(\frac{\nu_r}{\nu_s}\right)^n$ kleiner. Dieses Ergebnis scheint wohl mit den Resultaten von J. C. Mc LENNAN und J. H. Mc LEOD[1]) übereinzustimmen; sie fanden nämlich in flüssigem Sauerstoff und Stickstoff eine starke sekundäre Linie für $n = 1$ und eine schwache für $n = 2$.

Beugung von Molekularstrahlen am Gitter einer Krystallspaltfläche

von OTTO STERN, Hamburg.

Nach DE BROGLIE sollte ein Strahl von Molekülen Welleneigenschaften zeigen, wobei die zugehörige Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{mv}$ ist (h PLANCKsche Konstante, m Masse, v Geschwindigkeit der Moleküle). Für He von Zimmertemperatur ist z. B. die „wahrscheinlichste" Wellenlänge $0{,}57.10^{-8}$ cm. Trifft ein Strahl von Molekülen auf die Spaltfläche eines Steinsalzkrystalls, so sollte diese wie ein ebenes Kreuzgitter wirken, und die Intensitätsverteilung der von der Spaltfläche ausgehenden Moleküle sollte die eines Kreuzgitterspektrums sein.

Herr KNAUER und ich haben kürzlich[2]) über Versuche berichtet, bei denen die Reflexion von Molekularstrahlen aus Helium an Spaltflächen von NaCl-Krystallen untersucht wurde. Wir fanden dabei Erscheinungen, die deutlich auf Beugungseffekte hinwiesen, die wir jedoch im einzelnen nicht zu deuten wussten.

Der untersuchte Strahl hatte den Querschnitt eines schmalen Rechteckes, dessen eine Kante etwa 10mal so lang wie die andere war. Er fiel so auf die Spaltfläche auf, dass diese der langen Kante parallel war. Die Reflexion hing dann noch stark von der Krystallorientierung ab. Wir untersuchten zwei Lagen: 1. Würfelkante

---

[1]) Nature (Lond.) **1929**, 2. Febr.

[2]) Z. Physik **53**, 779, 1929.

des Krystalls parallel zur Einfallsebene des Strahls, 2. Spaltfläche in ihrer Ebene um 45° gegen Lage 1 gedreht. Bei gleichem Einfallswinkel war die Intensität des gespiegelten Strahls für beide Lagen verschieden.

In Fortsetzung dieser Versuche habe ich die Apparatur so umgebaut, dass die Spaltfläche während des Versuches beliebig in ihrer Ebene (also bei konstantem Einfallswinkel) gedreht werden konnte. Es ergab sich, dass die Reflexion in den beiden früher untersuchten Lagen am stärksten war. Bei einem Glanzwinkel von 10° war das Maximum bei Lage 1 ziemlich flach, dagegen bei Lage 2 sehr scharf, d. h. eine Drehung um 7°—8° genügte, um die Intensität der Reflexion auf die Hälfte herabzudrücken. Dieses Verhalten legte die Deutung nahe, dass bei Lage 2 Beugungsmaxima mit in den Auffangespalt trafen, die in der Strahlebene, d. h. in Richtung der langen Kante des Strahlquerschnittes lagen. Aus den Apparatdimensionen ergab sich, dass Strahlen in dieser Richtung bis zu etwa 12° Winkelabstand vom gespiegelten Strahl noch in den Auffangespalt gelangen konnten. Die Rechnung ergab, dass die dem gespiegelten Strahl nächstgelegenen Beugungsmaxima tatsächlich innerhalb dieses Bereiches zu erwarten sind und nahezu in der Strahlebene liegen. Sie rühren von dem quadratischen Kreuzgitter her, das die $Na^{\cdot}$ (und ebenso die Cl') auf der Spaltebene bilden. Bei Lage 2 liegt die eine Hauptachse dieses Gitters in der Einfallsebene, und 2 Maxima der Ordnung 01 sind etwa 8½° vom gespiegelten Strahl entfernt und liegen nur etwa 1° ausserhalb der Strahlebene. Bei einer Verdrehung des Krystalls rücken sie sehr rasch aus dieser Ebene heraus und verschwinden. Bei Lage 1 liegen die zu erwartenden Maxima sehr viel weiter vom gespiegelten Strahl ab und können nicht in den Aufnahmespalt gelangen. Zur weiteren Prüfung dieser Annahme, die auch die anderen von uns früher beobachteten merkwürdigen Erscheinungen grösstenteils zu deuten erlaubt, wurde der Versuch bei einem Glanzwinkel von 20° wiederholt. In Übereinstimmung mit der Rechnung, wurde das Maximum in der Intensität der Spiegelung bei Lage 2 viel flacher.

Um die vermuteten Maxima direkt zu beobachten, wurde jetzt der Strahl hochkant auf den Krystall geschickt, d. h. die schmale Seite des Strahlquerschnittes parallel zur Spaltfläche. Die Breite des Strahls in Richtung der erwarteten Beugungsmaxima betrug 2 bis 3°. Krystall Lage 2, Glanzwinkel etwa 12°. Jetzt wurden zu beiden Seiten des reflektierten Strahls 2 symmetrische Intensitätsmaxima gefunden, im Abstand 8—9° vom gespiegelten Strahl. Die Maxima verschwanden bei Drehung

der Krystallspaltfläche in ihrer Ebene. Bei Lage 1 waren, in Übereinstimmung mit der Rechnung, keinerlei Intensitätsmaxima bis zu 20° Abstand vom direkt reflektierten Strahl zu finden, doch hatte dieser selbst etwa die doppelte Intensität wie bei Lage 1. Strahlen von höherer bzw. tieferer Temperatur, d. h. kleinerer bzw. grösserer Wellenlänge gaben Verschiebungen der Intensitätsmaxima nach dem reflektierten Strahl hin bzw. von ihm weg. Doch wurde der Betrag der Verschiebung, namentlich bei den höheren Temperaturen, zu klein gefunden, was möglicherweise an Mängeln der Versuchsanordnung liegt. Bei H_2 wurden ebenfalls schwächere, aber noch deutlich beobachtbare Intensitätsmaxima gefunden, die bei Drehung des Krystalls in Lage 1 verschwanden.

Sur les paramètres caractérisant la polarisation partielle de la lumière dans les phénomènes de fluorescence

par L. Brillouin, Paris.

Cette communication est un résumé de résultats récemment obtenus par P. Soleillet, dans une étude qui paraîtra prochainement aux Annales de Physique. Ces recherches ont eu pour but initial le désir de mettre de l'ordre dans les résultats expérimentaux que les divers auteurs ont obtenus en ce qui concerne la polarisation des radiations émises par résonnance optique et plus généralement par fluorescence. On a pu montrer que les relations entre les résultats expérimentaux d'une part (état de polarisation des divers faisceaux émis dans l'espace par le milieu en résonnance) et les conditions d'excitation d'autre part (état de polarisation du faisceau excitateur et direction de ce dernier) ne contenaient qu'un nombre fini de paramètres caractérisant l'état du milieu. Pour un état donné de ce milieu, un nombre fini d'expériences convenablement choisies suffit donc à déterminer ces paramètres et permet de prévoir les résultats pour une excitation quelconque.

La première partie a trait à la recherche de ces relations. La solution du problème réside dans l'utilisation de quantités qui sont, pour un ensemble de vibrations dans l'espace, la généralisation des 4 paramètres utilisés déjà par Stokes pour caractériser la polarisation partielle d'un faisceau de lumière parallèle. Ici les paramètres utilisés forment des groupes de 9 quantités. Ils permettent de représenter soit l'état de polarisation des divers

faisceaux émis dans l'espace par le milieu fluorescent, soit l'état de polarisation et la direction du ou des faisceaux excitateurs. Dans le premier cas, ce sont les paramètres caractéristiques de l'émission et ils sont désignés par L_1, L_2, L_3, C_1, C_2, C_3, S_1, S_2, S_3; dans l'autre cas, ce sont les paramètres caractéristiques de l'excitation et ils sont désignés par $\mathfrak{L}_1$, $\mathfrak{L}_2$, $\mathfrak{L}_3$, $\mathfrak{C}_1$, $\mathfrak{C}_2$, $\mathfrak{C}_3$, $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$. Par changement d'axes de coordonnées ces quantités se transforment comme des composantes tensorielles. Les relations entre les L, C, S et les $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{S}$ sont linéaires et il s'introduit dans le cas général 81 constantes a_i^j qui sont caractéristiques de l'état du milieu. Les symétries réduisent le nombre de celles de ces quantités qui sont vraiment indépendantes. Ainsi si la symétrie du milieu est celle d'un champ magnétique le nombre de ces quantités est réduit à 19 et il est réduit à 3 dans le cas d'isotropie. Ces constantes peuvent être combinées de façon à former un tenseur de 4e ordre A_{st}^{ij}. Cette forme tensorielle a été utilisée pour calculer les 3 caractéristiques d'un milieu constitué par un assemblage d'éléments anisotropes identiques à l'aide des 3 invariants A_{ss}^{ii}, A_{is}^{is}, A_{si}^{is} du tenseur A_{st}^{ij} caractérisant ces éléments anisotropes. La discussion des résultats a mis en évidence en particulier dans le cas d'isotropie l'intérêt spécial d'une excitation en lumière circulaire tant au point de vue théorique qu'expérimental. Quelques exemples ont été traités.

L'adaptation au problème initial des quantités L, C, S et $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{S}$ pour caractériser la polarisation partielle de la lumière a fait penser à utiliser ces quantités dans des questions analogues. On a traité le cas de la dépolarisation qui se produit lors d'un déplacement de l'élément vibrateur entre l'instant de l'excitation et celui de l'émission: chocs contre les molécules de gaz étranger, mouvement brownien de rotation dans les solutions fluorescentes, rotation de Larmor due à la présence d'un champ magnétique. On a donné les formules qui relient les paramètres de la nouvelle émission à ceux de l'émission normale, c'est-à-dire de l'émission qui se produirait si les éléments vibrateurs ne s'étaient pas déplacés. Si l'ensemble de ces déplacements est isotrope, il ne s'introduit que deux coefficients $\overline{\cos^2 \alpha}$ et $\overline{\cos \alpha}$, α étant l'angle d'une direction liée à l'un des éléments vibrateurs déplacés avec sa direction normale. Ces résultats concordent avec ceux de F. Perrin qui sont limités au cas de l'analyse rectiligne d'une émission et n'introduisent que $\overline{\cos^2 \alpha}$. Dans le cas où sont simultanément considérés des chocs de seconde espèce on a obtenu une formule qui donne la dépolarisation en fonction de la pression

du gaz étranger et effectue une comparaison satisfaisante avec les résultats expérimentaux de Keussler. On a traité également le cas où les déplacements sont dus à la présence d'un champ magnétique, retrouvé les résultats connus et indiqué des résultats nouveaux.

Die Molekularassoziation

von J. Errera, Brüssel.

Die Ergebnisse von Dampfdruck-, Zähigkeits- und Polarisationsmessungen in binären Flüssigkeitsgemischen, deren Bestandteile untereinander nicht chemisch reagieren, werden in nähere Beziehung gebracht.

Diese Untersuchung lehrt, dass man zwischen zwei Arten von Molekularassoziationen unterscheiden muss: die Dipolassoziation, die durch die elektrostatischen Kräfte der permanenten Dipole und die dipollose Assoziation, die durch die Austauschkräfte bedingt werden. Die Bildung der assoziierten Moleküle kann also der Bildung der Moleküle selber verglichen werden. Die Dampfdruck- und Zähigkeitsmessungen geben von der Gesamtassoziation Rechenschaft; die Polarisationsmessungen erlauben, den Dipolassoziationsgrad zu berechnen. Die Untersuchung des experimentellen Materials ergibt folgende zwei Regeln:

1. Falls man negativen Azeotropismus hat oder konkave Dampfdruckkurven oder konvexe Zähigkeitskurve, sind die beiden Komponenten polar oder auch teilweise ionisiert.

2. Für den Fall, dass in den binären Gemischen beide Komponenten nicht polar sind, oder die eine Komponente polar und die andere nichtpolar ist, so kann die Dampfdruckkurve entweder eine Gerade oder konvex sein; der Azeotropismus, falls einer vorhanden ist, ist positiv, die Zähigkeitskurve konvex.

Die Untersuchung des Temperatureinflusses bestätigt die gegebene Deutung der Resultate.

Von den Vorträgen E. Bauer (Chaleur spécifique des corps ferromagnétiques) und F. Perrin (Observations à propos de la communication de M. Brillouin) sind keine Referate eingegangen.