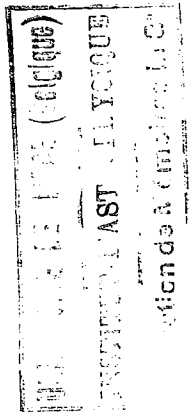


P 890 B



P. Swings (Liège).

Les spectres de résonance des molécules diatomiques.

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège (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 habituellement¹⁾ 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 Δv des composantes P et R d'un terme de résonance est donnée par

¹⁾ 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.



$$\Delta \nu = 4 B_e'' \left(J + \frac{1}{2} \right) = 4 \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[B_e'' - \alpha'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \right] = \\ = \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right) h}{2 \pi^2 I_e''} \left[1 - \frac{\alpha''}{B_e''} \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \right].$$

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' , ν' , 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 élémentaires¹⁾ 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 p doit 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 vapeur²⁾ à une température et une pression déterminées, on réduit certaines portions

¹⁾ Le cas des termes simples ou triples présente moins d'intérêt.

²⁾ 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 soignée 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 excitatrice¹⁾, 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_2 . Comme la condition d'émission d'un spectre d'auto-résonance d'une vapeur (A) est que la molécule diatomique A_2 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, K i m u r a et T o n o m u r a ont observé plus de 96 termes dans les séries de doublets excités 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 $H D$ 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 $H D$ se fait par choc ou par absorption.

¹⁾ 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 N_2 , excitées par $\lambda\lambda$ 4800 et 5086 $\text{C}\delta$, les formules de Hutchison déduites de la Mécanique Ondulatoire et est arrivé à une interprétation très satisfaisante des intensités observées. L'application à l'iode par Agarbiceanu (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'' et r' , entre les noyaux dans l'état normal et l'état excité. Les progrès auxquels nous assistons actuellement dans l'investigation des spectres de S, 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 N_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 λ , 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_2 , un système de bandes résultant d'une transition entre un niveau excité dont le ω' est environ 50 cm^{-1} (Rosen-Monfort) (14) et les termes de vibration assez élevés ($\nu'' > 12$) 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 établissent donc l'existence d'un niveau électronique à ω' petit ($\infty 50$), situé entre les niveaux supérieur et inférieur du système normal de Se_2 . Si on reprend l'excitation monochromatique de Se_2 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_2 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 Finckelburg et de Mrozowski).

Remarquons encore que des séries de résonance ont pu être excitées dans certaines molécules non symétriques, telles que AgCl, AgBr, AgJ (Frank 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 , dans le domaine visible (Wood, Dunoyer, Pringsheim, Jablonowski, Rompe...). La fluorescence ultra-violettes observée vers λ 3900 Å par R. W. Wood (1909) a été réétudiée par A. Seidel (1935) (19) qui l'a excitée au moyen des raies 3281 et 3833 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 λ des séries.

L'excitation monochromatique des fluorescences des molécules Li_2 , Rb_2 et Cs_2 n'a guère encore donné lieu à des résultats, sauf Cs_2 , excité par λ 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 Dunoyer; Cs_2 : Rompe (22)).

Colonne IV. — La seule molécule étudiée est Pb_2 , dont le spectre de résonance a été examiné récemment par Mme Domaniwska-Kruger (1932) et par Mlle W. Kłosowska (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 Pb₂ excitées. Kłoskowski a aussi obtenu des bandes visibles et ultraviolettes de fluorescence.

Colonne V. — On connaît encore peu de chose de la fluorescence de N₂. La molécule P₂ dont le spectre d'émission de décharge a été étudié soigneusement par G. Herzberg (24), a donné lieu à des recherches de A. Terenin et A. Jakowlewa (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 As₂ avait été observée par Rosen (26); la raie excitatrice était λ 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.

Sb₂. — Des séries de résonance de Sb₂ ont été excitées par les raies $\lambda\lambda$ 2968, 3022, 3126 et 3132 Hg (peut-être aussi 3342 et 2925,5 Hg) (Gennard, 1932—1933) (28) et par 2929 et 2937 Mg II (Sikina, 1933) (29). La vapeur devait être portée à une température d'environ 900—950°C. Pour certains domaines de pressions de vapeur, Sikina a observé des bandes assez bizarres lors de l'excitation par l'étincelle de Zn ou de Mg.

Bi₂. — Les deux séries de résonance trouvées par J. Parys (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 Bi₂ (Almy and Sparks (31), Trojocka (32)), n'ont pas encore résolu les questions intéressantes qui se présentent à propos de la molécule Bi₂; une des séries ($\omega = 373 \text{ cm}^{-1}$) 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.

O₂. — La série de doublets de résonance excitée par λ 1849 Hg a été soigneusement analysée (Rasetti (33)).

S₂, Se₂, Te₂. — 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'absolute 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, Pasierbiński, 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 (Migeotte (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 Te₂ (Kessel, Rosen et Lindfeld (40)), etc... Nous avons d'ailleurs déjà cité plus haut le phénomène des „séries en cascade” observées dans Se₂ (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 (notés récemment 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 dernières années à donner lieu à d'intéressants travaux concernant la fluorescence. Parmi ceux-ci il faut citer notamment les recherches de Pringsheim, Duschinsky et Hirschlauff (42) relatives aux spectres ultra-violettes de résonance de I₂. 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 visibles¹⁾. 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

¹⁾ C'est le cas en particulier de la série excitée par 2537 Hg et interprétée d'abord différemment par Hirschlauff (1932).

raies (le „Liniengewirr“ d'Oldenberg). Ce Liniengewirr n'a rien à voir avec les bandes de McClelland; 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 α se manifestant à basse T , une deuxième série β dont le coefficient de n est plus petit et qui augmente en intensité lorsque T augmente. Ainsi, lorsque la raie excitatrice est à 2139 Zm, la série α apparaît seule jusque 200° C; α et β se montrent simultanément pour $T = 560^\circ$ C; pour $T = 800^\circ$ C, β est nettement plus intense que α . On ne possède pas encore d'interprétation pleinement satisfaisante de ce phénomène.

D'autres recherches sur I_2 ont été faites par D. T. Warren (43) fluorescence u. v.), A. S. A. G. O. (1934, résonance u. v. (44)), A. G. A. R. B. I. C. E. A. N. U. (1934, termes anistokes de la fluorescence visible, structure hyperfine, etc. (45)); K. E. S. S. E. L. (1934, structure hyperfine des termes de résonance excités par λ 5461 Hg (46)).

Br_2 . — Cette molécule a fait l'objet de belles recherches de H. T. Plumley (1933—34) qui a pu y 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 λ 5461 est encore au moins mille fois moins intense que celle de Br_2 de sorte qu'on ne peut guère espérer l'étudier par la voie ordinaire (domaine de pressions essayées pour Cl_2 : de 0,2 à 760 mm, pas de trace de fluorescence).

La raie 5461 de l'arc de 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 $Br_2^{81,8}$.

S. M. R. O. Z. O. W. S. K. I. (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 hyperfines 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 sûr d'obtenir encore de magnifiques résultats dans cette voie.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) En dehors du traité classique de P. R. I. N. G. S. H. E. I. M., on peut aussi consulter les exposés de P. S. W. I. N. G. S., dans les Actualités Scientifiques et Industrielles, n-os 98 et 99, Hermann, Paris 1934.
- (2) R. M. E. C. K. E., ZS. f. Ph., 7, 73, 1921.
- (3) H. T. P. L. U. M. L. E. Y., Phys. Rev., 43, 493, 1933 et 45, 578, 1934. — L'application de cette méthode au cas de T_{es} et S_{es} serait possible, mais exigerait des mesures plus précises encore que celles de W. K. E. S. S. E. L. (C. R. Soc. polon. Physique, 4, 188, 1929 et 5, 413, 1931).
- (4) G. V. I. A. N. B. R. E. U. S. E., en préparation pour S.
- (5) W. K. E. S. S. E. L., Acta Phys. Polonica, 3, 513, 1934.
- (6) B. R. O. S. E. N. et L. I. N. D. E. N. F. E. I. D., Bull. Soc. R. Sc. Liège, 5, 51, 1936 (Liège 171) (*).
- (7) P. S. W. I. N. G. S., Bull. Ac. R. Belg., Cl. Sc., 17, 1095, 1931 (Liège 74); P. S. W. I. N. G. S. et Y. C. A. M. B. R. E. S. I. E. R., ibid., 18, 420, 1932 (Liège 93). Les résultats restent valables malgré les modifications apportées aux valeurs des moments d'inertie.
- (8) M. K. I. M. U. R. A. and K. T. O. N. O. M. U. R. A., Zeeman's Verhandelingen, p. 241, 1935.
- (9) K. M. I. E., ZS. f. Ph., 91, 475, 1934.
- (10) W. G. B. R. O. W. N., ZS. f. Ph., 82, 768, 1933.
- (11) I. A. G. A. R. B. I. C. E. A. N. U., Thèse, Paris, 1934; Annales de Physique, 2, 347, 1934.
- (12) M. D. É. S. I. R. A. N. T. et A. M. I. N. N. E., Bull. Soc. R. Sc. Liège, 4, 229, 1935 (Liège 155).
- (13) B. R. O. S. E. N. et M. D. É. S. I. R. A. N. T., Bull. Ac. R. Belg., 21, 436, 1935 (Liège 145) et 21, 723, 1935 (Liège 158).
- (14) B. R. O. S. E. N. et F. M. O. N. F. O. R. T., ibid., 22, 215, 1936 (Liège 168); Physica, 3, 257, 1936 (Liège 172).
- (15) B. R. O. S. E. N., M. D. É. S. I. R. A. N. T. et N. E. V. E. N., Nature, 137, 498, 1936 (Liège 169).
- (16) R. O. S. E. N., D. É. S. I. R. A. N. T. et N. E. V. E. N., à paraître.
- (17) R. O. S. E. N. et M. I. N. N. E., à paraître.
- (18) F. R. A. N. C. K. et K. U. H. N., ZS. f. Ph., 43, 164, 1927 et 44, 607, 1927.
- (19) A. S. E. I. D. E. L., Phys. ZS. der Sow. Un., 8, 204, 1935.
- (20) L. O. O. M. I. S. and K. U. S. C. H., Phys. Rev., 46, 232, 1934.
- (21) K. W. U. R. M., Naturw., 76, 1028, 1928.
- (22) R. R. O. M. P. E., ZS. f. Ph., 79, 175, 1931.
- (23) M. D. O. M. A. N. I. E. W. S. K. A.-K. R. U. G. E. R., Acta Phys. Polon., 1, 357, 1932; W. K. I. O. S. K. O. W. S. K. A., ibid., 2, 239, 1933.
- (24) G. H. E. R. Z. B. E. R. G., Ann. der Physik, 15, 677, 1932.
- (25) J. A. K. O. W. I. E. W. A., ZS. f. Ph., 69, 548, 1931.
- (26) B. R. O. S. E. N., ZS. f. Ph., 43, 106, 1927.
- (27) P. S. W. I. N. G. S. et M. M. I. G. E. O. T. T. E., 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) A. J. M. J. and Sparks, Phys. Rev., 44, 365, 1933.
- (32) A. Trojcka, 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.
- (35) 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 53); 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, 757, 1931.
- (36) B. Rosen, *cf.* (34).
- W. Ehrenfeucht, C. R. Soc. Pol. Phys., 7, 65, 1926.
- W. Kessel, C. R. Soc. Pol. Phys., 7, 4, 413, 1931; *ibid.*, 7, 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. Paasterbicki, 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 78).
- 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, *ibid.*, 4, fasc. 2, 1929.
- Genard, Bull. Ac. R. Belg., 17, 1241, 1931 (Liège 78).
- Piérard, *ibid.*, 17, 974, 1931 (Liège 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 et Genard, *cf.* (35).
- Legros, Bull. Ac. R. Belg., 17, 816, 1931 (Liège 64).
- Piérard et Migeotte, *ibid.*, 16, 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) & (15) et (Liège 157, 159, 162, 163, 165).
- (42) Pringsheim, Duschinsky et Hirschlaif, 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) I. 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“ le cas de I_2 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. P i e n k o w s k i :

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. S w i n g s :

Lorsqu'on a affaire à un cas élémentaire, c , à d , à une série de doublets simples ($v' - v'' = 0, 1, 2, 3, \dots; J' - J'' \pm 1$), 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. K e s s e l :

- 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. S w i n g s :

- 1). L'arc et l'étoile de magnésium sont, jusqu'à présent, 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 intensités 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. P i e n k o w s k i :

Dans les séries de résonance dites „en cascade” les Δv 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 intermédiaires?

M. P. S w i n g s :

- 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. M r o z o w s k i.

M. S. M r o z o w s k i :

1). Was die Kaskadenresonanzfluoreszenz der Se_2 -Moleküle betrifft, möchte ich bemerken, dass die Emission keineswegs, wie dies R o s e n, D é s i r a n t und M i n n e angeben, in zwei Stufen stattfinden kann, weil wegen der Auswahlregel gerade \rightleftharpoons ungerade für die aus zwei gleichen Atomen gebauten Moleküle die Fluoreszenz nur in ungerader Anzahl von Schritten (also z. B. in drei) verlaufen kann.

M. H. B e u t l e r :

Bei dem beobachten diffusen Resonanzzug ist es möglich, dass ein gut entwickeltes Fluoreszenzsystem, nicht nur eine Anregung von Rotationsdoublets (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. S w i n g s :

1. La difficulté soulevée à juste titre par M. M r o z o w s k i a naturellement été envisagée dès le début de leur travail par M. M. R o s e n et M i n n e. 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 indépendant 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^{-1} environ correspondent aux passages vers les états vibrationnels fortement excités (v'' grand, énergie 7 à 8000 cm^{-1}) 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 plutôt 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 α à la courbe α' .

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 \AA -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 \AA -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 de M. Pringsheim joue aussi un rôle important: je n'ai pas approfondi suffisamment la question pour pouvoir la discuter en connaissance de cause.