ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

W. Kapuściński (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 [1]) „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 Hanle und von Duschinsky in ds. Bde) ohne direkt auf den Verlauf der Abklingungskurve einzugehen: ist doch

[1]) 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 $1^1S_0 - 2^3P_1$ von *Cd* und *Zn* möglich [1]).

Die Erhöhung des Dampfdrucks im Resonanzgefäss hat die bekannte Erscheinung der „Einsperrung der Resonanzstrahlung" zur Folge [2]), 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 Zemansky 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 6^3P_1-Atome in den metastabilen Zustand 6^3P_0 durch Stösse, sowie die Rückkehr letzterer Atome nach 6^3P_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_{01}. Wenn sie nun im einfachsten Falle infolge spontaner Ausstrahlung oder infolge von Zusammenstössen in einen anderen angeregten Zustand mit der reziproken Zeitkonstante λ_1 übergehen, und erst nachher unter Fluoreszenzemission nach einem tieferen Zustand (r. Z. λ_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:

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

[1]) Zemansky, Phys. Rev. *29*, 513, 1927.
Mitchell and Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, 1934.

[2]) Koenig and Ellett, Phys. Rev. *39*, 576, 1932.
Soleillet, C. R. *195*, 372, 1932, *196*, 1991, 1933.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

Wenn also im ersten Falle λ_1 und λ_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 Trägerevolution Atome oder Moleküle in metastabilen Zuständen auftreten, so kann diese Evolution in Zeiträumen erfolgen, deren Länge eine experimentelle Untersuchung verhältnismässig leicht macht. Als Beispiel mögen hier die Arbeiten von Asada[1]) und von Samson[2]) angeführt werden. In der Arbeit von Asada wurde der bei Zimmertemperatur gesättigte *Hg*-Dampf, dem etwa 10 mm N_2 zugemischt wurde, durch eine Öffnung in einer rotierenden Phosphoroskopscheibe mit dem Licht einer *Hg*-Lampe bestrahlt. Eine zweite Öffnung in derselben Scheibe gestattete es, die Emission nach einem Zeitintervall zu beobachten; es zeigte sich, dass die Resonanzlinie 2537 Å noch $^1/_{100}$ sec nach der Anregung im Nachleuchten leicht festzustellen war. Die „Einsperrung der Resonanzstrahlung" konnte bei dieser kleinen Dampfdichte keine Rolle spielen: die lange Nachleuchdauer ist zweifellos der Überführung der langlebigen 6^3P_0-Atome, die hauptsächlich durch Zusammenstösse mit den N_2-Molekülen stark angereichert werden, in den 6^3P_1-Zustand zurück zuzuschreiben.

Dasselbe Problem wurde später von Samson mittels einer ähnlichen Methode genauer untersucht, speziell was die Abhängigkeit der Abklingung von der Temperatur und vom Druck des N_2, 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 $1.2 . 10^{-3}$ bis $8 . 10^{-5}$ sec für eine Temperaturänderung von 28° bis 213° *C*, bei konstantem N_2-Druck von 100 mm.

§ 2.

Die erwähnten Erscheinungen, wo Prozesse, die sich zwischen verschiedenen atomaren Zuständen abspielen von ausschlaggebender Bedeutung sind, sind prinzipiell relativ einfach, wenn auch viele Einzelfragen noch einer Erklärung harren. Viel komplizierter ist das Problem der Evolution der Fluoreszenz, wenn es sich um Banden fluoreszenzen han-

---

[1]) Asada, Phys. ZS. *29*, 708, 1928.

[2]) Samson, Phys. Rev. *40*, 930, 1932.
Webb and Messenger. Phys. Rev. *40*, 466, 1932.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 Zusammenstösse 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 Π-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 destillierenden Dampfes gefunden [1]): die grüne Fluoreszenz wurde von der Strömung

[1]) 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.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

auf einer beträchtlichten Länge mitgerissen, die der Nachleuchtdauer von etwa 10^{-3} sec entsprach [1]).

W o o d [2]) 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 [3]); 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 Wirklichkeit komplizierter sein muss, beweist die von W o o d entdeckte A n k l i n g u n g s z e i t der Fluoreszenz.

Auf seinen oben erwähnten Aufnahmen war nämlich eine dunkle L ü c k e zwischen dem Einsatz des schrägen Fluoreszenzstreifens und dem vertikalen Spaltbid zu sehen, was auf die Existenz einer etwa $^1/_{15000}$ — $^1/_{20000}$ 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.

---

[1]) Eine Nachleuchtdauer von derselben Grössenordnung wurde auch bei elektrischer Erregung des *Hg*-Dampfes festgestellt. Vgl. L o r d R a y l e i g h, Proc. Roy. Soc. (A), *108*, 262, 1925.

[2]) W o o d, Proc. Roy. Soc. (A), *99*, 365, 1921.

[3]) Vgl. z. B. die Artikel von F i n k e l n b u r g und M r o z o w s k i in diesem Bande.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

Diese und die später gefundenen [1]) 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 [2]) 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 $6^1S_0 + 6^3P_0$ - Zustand aus einem anderen langlebigen Zustand ($6^1S_0 + 6^3P_2$?) erzeugt wird, der seinerseits von dem direkt infolge von Einstrahlung entstehenden herrührt. Man soll aber nicht unberücksichtigt lässen, 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 [3]), sowie von Houtermans [4]) 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 verkürzten 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-

[1]) Wawilow und Lewschin, ZS. f. Phys. *35*, 920. 1926. Vgl. auch ZS. f. Phys. *44*, 539. 1927.

[2]) Gaviola, Phys. Rev. *33*, 1923. 1929.

[3]) Franck und Grotrian, ZS. f. Phys. *4*, 89. 1921; *6*, 35. 1921.

[4]) Houtermans, ZS. f. Phys. *41*, 140, 1927.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

violette Kontinuum bei 3300 Å gehört, und einem kurzlebigen Teil, zu welchem 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[1]) 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 einseitig 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 $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ sec 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[2]) 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-

---

[1]) Pieńkowski, ZS. f. Phys. *50*, 787, 1928; Bull. Acad. Pol. (A), 241, 1928.

[2]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A), *125*, 1, 1929; *132*, 650, 1931; 135, 617, 1931; *137*, 101, 1932; *139*, 507, 1932; *146*, 272, 1934.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 Lord Rayleigh 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*-Atome angeregt werden. Diese Auffassung stützt sich u. a. auf die Tatsache, dass kleine Mengen Wasserstoff oder Luft die core-angeregte Fluoreszenz vernichten, auf die wing-angeregte 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 [1]) 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 Rohrwand 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 [2]) darauf hinzuweisen, dass dort doch eine schwache wing-Anregung im Spiel ist. Die grüne Fluoreszenz weist aber bei wing-Anregung [3]) auch nach Lord Rayleigh eine deutliche Anklingungszeit auf.

Die 3300-Bande, als deren Anfangszustand der $6^1S_0 + 6^3P_1$-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 $6\ ^3P_0$- und $6\ ^3P_2$-Atome vorhanden sind. Man könnte vermuten, dass ihre Anwesen-

[1]) z. B. Proc. Roy. Soc. *146*, 280, 1934, Abb. III, Platte 1; oder ebenda, *137*, 113. 1932, Abb. IV—X, Pl. 6.

[2]) ZS. f. Phys. *50*, 790, 1928.

[3]) Lord Rayleigh fasst unter der Bezeichnung „wing excitation" auch die Anregung mit sehr langwelligen, bis 1000 Å von der Resonanzlinie (z. B. von einem Eisenbogen stammenden) entfernten Spektralgebieten zusammen.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 feststellbare 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 ausschliesslich 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 $6^1S_0 + 6^3P_1$-Moleküle aus den $6^1S_0 + 6^3P_0$-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 $6^1S + 6^3P_0$-Moleküle, wobei jedoch die 3300-Bande im Gegenteil verstärkt werden kann. Diese Schwierigkeit führt nun Lord Rayleigh zum Schluss, dass auch dem $6^1S_0 + 6^3P_1$-Molekülzustand des Hg_2 eine lange Lebensdauer zugeschrieben werden soll.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 Wood entdeckt. Was die Existenz einer Anklingungszeit der 3300-Fluoreszenz betrifft, so könnte man vielleicht an Hand einiger von Rayleigh 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 Rayleighs 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" zieht, 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 $6^1S_0 + 6^3P_0$-Moleküle entweder von seiten des anscheinend langlebigen(?) $6^1S_0 + 6^3P_1$-Molekülzustands erfolgt, oder auch, dass in anderen Fällen (kurzwellige Anregung?) der sicher langlebige $6^1S_0 + 6^3P_2$-Zustand die Rolle eines Vermittlers übernimmt. 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 [1]). 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 Wawilow und Lewschin [2]) angewandten nachgebildete phosphoroskopische Methode benutzt [3]). Das durch einen Funken erregte Fluoreszenzlicht wurde auf ein an der Achse eines Motors angebrachtes totalreflektierendes Prisma und

[1]) Vgl. z. B. Finkelnburg, Phys. ZS. *34,* 529, 1933.

[2]) Wawilow und Lewschin, Zs. f. Phys. *35,* 920, 1926.

[3]) 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.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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^{-5} sec aufweist. Die Beobachtungen geben auch hier keinen Anlass dazu, eine wahre „Dunkelzeit" im Sinne W o o d s anzunehmen und sind mit der oben erwähnten Betrachtungsweise G a v i o l a s — 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 $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ sec bei 70 mm und etwa $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ 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 L o r d R a y l e i g h s 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 $5^1S_0 + 5^3P_0$ - Molekülen zugeschrieben werden sollte. Die allgemeine, in der Theorie begründete Zuordnung der Spektren der drei Moleküle *Hg, Cd* und *Zn,* sowie z. B. die experimentellen Ergebnisse M r o z o w s k i s [1]) über den Einfluss der Überhitzung des *Cd*-Dampfes auf die Emission der betrachteten Bande scheinen zwar — wenn man wieder die Analogie mit den *Hg*-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.

[1]) M r o z o w s k i, ZS. f. Phys. *62*, 314, 1930.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 $5^1S_0 + 5^1P_1$-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: [1]).

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:

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

[1]) 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.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 φ-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[1]) zur Bestimmung der Nachleuchtdauer der NO_2-Fluoreszenz verwendet, nachdem schon Stern und Volmer[2]) 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

[1]) Heil, ZS. f. Phys. *77*, 563, 1932.
[2]) Stern und Volmer. Phys. ZS. *20*, 183, 1919.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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

$$f(x, t)\, X(t)\, dt$$

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 Nichtauslöschbarkeit 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

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

zugeben; anderseits hatten wir bei Anregung mit einer voll belasteten Heraeus-*Hg*-Lampe sicher keine „core-Anregung". Diese Frage scheint mir also noch ganz offen zu sein.

M. W. Kapuściński:

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. Pieńkowski:

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 d'épaisseur de la vapeur de *Hg* sous une pression 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?

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

M. S. Mrozowski:

Im Zusammenhang mit den Fragen über die Nachleuchtdauer möchte ich auf eine sehr wichtige Arbeit von Pringsheim und Saltmarsh[1]) 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 Nachleuchtdauern 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 Rayleigs 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

[1]) Proc. Roy. Soc. (A). *154*, 90, 1936.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 Betracht genommen werden muss.

M. W. Kapuściński:

Es scheint mir, dass die Erklärung aller von Lord Rayleigh beobachteten Einzelheiten und Unterschiede in dem Verhalten verschiedener 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 (sowohl die Tatsachen, als auch deren Deutung) erscheint hier noch wenig gesichert und unklar.

M. S. Mrozowski:

Da Herr Niewodniczański 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 Zimmertemperatur genügt, um das Licht eines gekühlten Quecksilberbogens fast völlig zu absorbieren; auf dieser Wirkung basiert doch die Konstruktion meines Hyperfeinstrukturfilters. Bei den von Niewodniczański 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

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

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 Scheinschen Intensitätskurven bekräftigt zu sein scheint. Dagegen, wie bekannt, sind die Molekülfluoreszenzen magnetisch unbeeinflussbar. Herr Niewodniczański 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, indem 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 Niewodniczański nicht mit einer Atomanregung, sondern mit einer Molekülanregung zu tun hat, wurde ein bester Beweis dafür von Herrn Niewodniczański selbst gegeben, indem er gezeigt hat, dass ganz ähnliche Intensitätsschwankungen 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

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

Emission der Bande 4850 Å, wobei des Nachleuchten nach einer Dunkelpause einsetzt, die ca. 10^{-4} Sek. Dauer besitzt.

M. W. Kapuściński:

Die Sache verhält sich so, als ob der $6\,^3P_0$-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. Jabłoński:

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

M. W. Kapuściński:

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. Kapuściński:

1. Wenn man an der Auffassung, dass die „Dunkelpause" bei den erwähnten Versuchen fehlt, festhalten will, so ist man gezwungen anzunehmen, 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 Licht-

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1

bündels 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.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. V (1936) Fasc. 1