

54191
(1)
= B =

UNIVERSITÉ DE LIÈGE

INSTITUT D'ASTRONOMIE ET DE GÉODÉSIE

N° 63

*Sur la probabilité de désactivation
par chocs intermoléculaires,
dans le cas des émissions fluorescentes*

PAR

P. SWINGS

Assistant à l'Université de Liège.



BRUXELLES

MARCEL HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

112, rue de Louvain, 112

1931

54191 B.
(1)

UNIVERSITÉ DE LIÈGE

INSTITUT D'ASTRONOMIE ET DE GÉODÉSIE

N° 63

*Sur la probabilité de désactivation
par chocs intermoléculaires,
dans le cas des émissions fluorescentes*

PAR

P. SWINGS

Assistant à l'Université de Liège.



BRUXELLES

MARCEL HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE
112, rue de Louvain, 112

1931

**Sur la probabilité de désactivation
par chocs intermoléculaires,
dans le cas des émissions fluorescentes.**

1. Dans une note publiée en 1925, MM. Pieńkowski et Jabłoński ⁽¹⁾ ont exposé une nouvelle méthode de mesure du coefficient d'absorption de la lumière dans les corps fluorescents. Cette méthode consistait à photographier une traînée fluorescente parallèle, excitée dans la substance à étudier par la radiation monochromatique dont on veut déterminer le coefficient d'absorption et pour les conditions physiques où a lieu la photoluminescence. MM. Pieńkowski et Jabłoński faisaient ensuite l'étude photométrique de la décroissance de l'intensité lumineuse le long de cette traînée.

Nous allons montrer comment une légère variante de cette méthode permet de déterminer la variation de la probabilité de désactivation optique lorsqu'une condition physique varie (par exemple la concentration moléculaire).

2. Considérons un récipient contenant le corps fluorescent; supposons le faisceau exciteur parallèle et soit C la concentration moléculaire (en molécules par cm^3). Nous supposons que l'excitation est monochromatique (λ_0) ou qu'elle couvre un domaine de longueurs d'onde suffi-

⁽¹⁾ S. PIEŃKOWSKI et A. JABŁOŃSKI, *Journal de Physique*, sér. VI, t. VI, n° 6, pp. 177-181.

samment étroit pour que les molécules excitées soient dans un seul état quantique de vibration.

Appelons N_0 le nombre de photons excitateurs incidents pendant une certaine durée τ . Après un trajet x , le nombre de photons est réduit à

$$N_x = N_0 \cdot e^{-kx} \quad (1)$$

k étant le coefficient d'absorption du milieu pour λ_0 .

Pendant un trajet Δx , il y aura ΔN_x photons absorbés, ΔN_x étant égal à

$$\Delta N_x = k N_0 e^{-kx} \Delta x; \quad (2)$$

par suite, $k N_0 e^{-kx} \Delta x$ molécules seront portées à un état électronique plus élevé. Soit p la probabilité pour qu'une molécule activée par absorption se désactive avec émission de lumière. Cette probabilité, à cause des chocs de seconde espèce, dépend de la concentration C .

Sur le trajet $(x, x + \Delta x)$, il y aura émission d'un nombre de photons déterminé par ⁽¹⁾

$$P_x = p \cdot k \cdot N_0 \cdot e^{-kx} \cdot \Delta x. \quad (3)$$

L'intensité I_x de la fluorescence à la distance x de la face d'entrée et dans les conditions physiques considérées sera proportionnelle à P_x et nous pourrions prendre P_x comme mesure de I_x .

Évidemment, les P_x photons émis ont des fréquences très diverses; par exemple, dans le cas des vapeurs de I_2 , Na_2 , K_2 , S_2 , Se_2 , Te_2 , ... pures, ils constituent les raies d'une série de résonance excitée par la lumière inci-

(1) Nous supposons k indépendant de x ; il pourrait arriver que k dépendit de x , s'il y avait dissociation des molécules sous l'action de radiations accompagnant la raie λ_0 (par exemple, si l'on éclaire par toutes les radiations d'une source, dont toutefois une seule raie excite la fluorescence).

dente λ_0 . On admettra (provisoirement) que, étant donné un état vibratoire excité déterminé, les probabilités de passage aux différents niveaux de vibration inférieurs (c'est-à-dire correspondant à un niveau électronique inférieur) sont bien déterminées et constantes, quelles que soient les conditions physiques (température et concentration) ⁽¹⁾. Par conséquent, en photographiant une zone spectrale quelconque de cette lumière de fluorescence, on obtiendra des intensités qui seront proportionnelles à I_x (ou P_x).

3. Considérons une seconde concentration moléculaire C_1 et appelons p_1 la valeur correspondante de p . Supposons que, pendant la même durée τ , le nombre de photons excitateurs incidents soit encore N_0 . On aura cette fois

$$P_{1x} = p_1 k_1 N_0 \cdot e^{-k_1 x} \cdot \Delta x. \quad (4)$$

Le rapport des intensités à une même distance x , pour les deux concentrations c et c_1 , sera donc

$$r \equiv \frac{P_x}{P_{1x}} = \frac{p}{p_1} \cdot \frac{k}{k_1} \cdot e^{-(k-k_1)x}. \quad (5)$$

La mesure de r permet de déterminer la valeur de $\frac{p}{p_1}$ et, par suite, de tracer le diagramme de $\frac{p}{p_1}$ en fonction de c_1 , si l'on connaît k et k_1 ⁽²⁾.

Pour certains liquides fluorescents, on connaît avec précision les coefficients d'absorption pour différentes

⁽¹⁾ Certaines recherches récentes, en particulier de M. L. NATANSON (*Zeitschrift für Phys.*, 65, 1930, 75), semblent indiquer que cela n'est pas certain.

⁽²⁾ On pourrait de même faire varier la température, ou ajouter des gaz étrangers, etc.

(6)

concentrations et longueurs d'onde ; c'est le cas en particulier des solutions aqueuses de fluorescéinate de sodium ⁽¹⁾. La méthode indiquée ici pourrait donc s'y appliquer aisément.

4. Dans le cas des gaz et vapeurs (en particulier pour les spectres de résonance) on ne connaît d'habitude pas les valeurs de k . On peut les déterminer en comparant les intensités P_{x_0} et P_{x_1} en deux points x_0 et x_1 d'une même trainée parallèle (méthode Pieńkowski-Jabłoński) :

$$k = \frac{1}{x_1 - x_0} \cdot \log_e \frac{P_{x_0}}{P_{x_1}}. \quad (6)$$

D'ailleurs, dans le cas de fluorescence des vapeurs, les concentrations étant très faibles, on pourra d'habitude appliquer la loi de Beer de proportionnalité du coefficient d'absorption et de la concentration

$$k = A c \text{ (A = constante).}$$

La formule (5) devient alors

$$r = \frac{p}{p_1} \cdot \frac{c}{c_1} \cdot e^{-A(c-c_1)x}. \quad (7)$$

Pour déterminer A, on écrira

$$A = \frac{k}{c} = \frac{1}{c(x_1 - x_0)} \cdot \log_e \frac{P_{x_0}}{P_{x_1}} \quad (8)$$

ou l'on mesurera le rapport r pour deux distances x_0 et x_1

$$A = - \frac{1}{(c - c_1)(x_0 - x_1)} \log_e \frac{r(x_0)}{r(x_1)}.$$

⁽¹⁾ Voir en particulier les très bonnes mesures de S. SZCZECIŃSKI (*Bull. Ac. polonaise*, série A, 1927, pp. 127-174).

5.
les cho
tempé
moyen
la vie
10⁻⁷ ;

Si l
coup p
diffère
thèses
photo.
n'obti
à-dire
excité
de T (

B)
tratio
de pl
comp

En

comp
rant
diffus
quels

D'a
const
très s

C)

cour
excité
état c

5. REMARQUES. — A) Dans le cas des vapeurs pures, les chocs ne pourront avoir une influence que pour les températures et concentrations telles que la durée moyenne entre deux chocs soit de l'ordre de grandeur de la vie d'une molécule dans l'état activé, c'est-à-dire 10^{-7} à 10^{-8} seconde.

Si pour des durées moyennes entre deux chocs, beaucoup plus grandes que 10^{-8} sec., on trouve des valeurs différentes pour p_1 , on devra en déduire qu'une des hypothèses n'est pas valable. On devra donc en conclure qu'en photographiant une zone spectrale de la fluorescence, on n'obtient pas une intensité proportionnelle à I_x , c'est-à-dire que les probabilités de passage d'un état vibratoire excité électroniquement aux états inférieurs dépendent de T et C.

B) Nous avons supposé que, pour la seconde concentration, il arrive pendant le temps τ le même nombre N_0 de photons excitateurs; le problème n'est guère plus compliqué s'il en arrive N'_0 .

En effet, le rapport $\frac{N'_0}{N_0}$ peut aisément se déterminer par comparaison directe des faisceaux (par exemple en comparant photographiquement les intensités des lumières diffusées pendant le même temps, par une petite surface quelconque, voisine de la substance fluorescente).

D'ailleurs, si l'on choisit une source excitatrice bien constante et une durée constante d'exposition, N'_0 sera très sensiblement égal à N_0 .

C) Il y aurait lieu d'étudier les modifications de la courbe $\frac{p}{p_1}$ (C.), suivant l'état de vibration de la molécule excitée. Il est vraisemblable qu'une molécule portée à un état de vibration n'_1 assez grand se désactive plus facile-



ment par choc qu'une molécule portée à un état de vibration n_2' assez bas.

6. PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES. — *A)* Pour éviter l'influence de la réabsorption, il faut photographier de la traînée fluorescente une zone spectrale qui ne tombe pas dans le domaine d'absorption de la substance. C'est parfois très facile, par exemple dans le cas de S_2 , où il suffit de photographier dans le visible (si l'on ne prend pas des pressions et des températures trop élevées).

B) Il faut employer toutes plaques d'une même émulsion et les développer simultanément dans les mêmes conditions. Sur une de ces plaques, on aura photographié

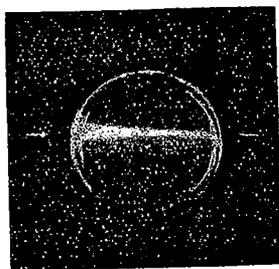


FIG. 1a

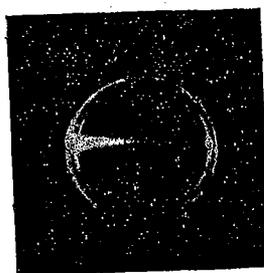


FIG. 1b

une gamme photométrique. Pour cette gamme, la source de lumière doit avoir dans la zone de sensibilité de la plaque environ la même longueur d'onde moyenne que la fluorescence (afin que les courbes de Hurter-Driffield de la gamme et de la fluorescence s'identifient).

Les clichés 1a et 1b sont relatifs à la fluorescence de S_2 excitée par l'étincelle de Mg ; ils se rapportent respectivement à

$T = 600^{\circ}c$, pression = 0,55 mm Hg (cliché 1a)
 $T = 600^{\circ}c$, pression = 32,2 mm Hg (cliché 1b).

Ces
lèles e
bien
trainé
Ils
remer
Je
Mora
de Li
la dis
L'

(²)
de M.

9)

Ces clichés ne correspondent pas à des faisceaux parallèles et servent seulement à illustrer l'exposé ; ils montrent bien la différence de variation d'intensité le long de la traînée fluorescente lorsque la pression change.

Ils ont été obtenus par M. J. Genard, que je tiens à remercier vivement ⁽¹⁾.

Je tiens aussi à remercier bien sincèrement MM. Max Morand et Léon Rosenfeld, chargés de cours à l'Université de Liège, pour les idées qu'ils m'ont suggérées lors de la discussion sur ce sujet.

L'étude expérimentale est en cours.

Observatoire de Cointe, avril 1931.

⁽¹⁾ Pour les détails relatifs à cette fluorescence, voir la note de M. J. GENARD (*Bull. de l'Ac. roy. de Belg.*, février 1931).



— 100 —