



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Maurice CURIE

- 1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PHOTOLUMINESCENCE.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 MAI 1923 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN. Président.
JEAN PERRIN } Examineurs.
DEBIERNE }



PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923

curie A-71-13

SÉRIE A 922

N° D'ORDRE :

1744

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Maurice CURIE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PHOTOLUMINESCENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 MAI 1923 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN. *Président.*

JEAN PERRIN
DEBIERNE } *Examineurs.*



PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Prof. honoraires { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
G. PREVOT.

Professeurs

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Koenigs Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER Chimie organique.
JOANSSIS Chimie (Enseignement P. C. N.)
JANET Electrotechnique générale.
WALLERANT Minéralogie.
ANDOYER Astronomie.
PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG Géologie.
H. LE CHATELIER Chimie générale
Gabriel BERTRAND Chimie biologique
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité
CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. CHARBIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie minérale.
Edile BORREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS Aviation.
JEAN PERRIN Chimie physique
ABRAHAM Physique.
CARTAN Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD Géométrie supérieure.
LAPICQUE Physiologie.
GENTIL Géographie physique.
VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations
COTTON Physique générale.
DRACH Application de l'analyse à la géométrie
C. FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie appliquée et géologie régionale.
DANGEARD Botanique (Enseignement P. C. N.).
LESPIEAU Théories chimiques.
LEDUC Physique théorique et physique céleste
MONTEL Mathématiques générales.
MAURAIN Physique du globe.
VISTREBERT Anatomie et physiologie comparées.
RABAUD Biologie expérimentale.
N. Botanique.

HÉROUARD Zoologie.
RÉMY PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.)
SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
PORTIER Physiologie.
BLAISE Chimie organique.
PÉCHARD Chimie (Enseignement P. C. N.)
AUCER Chimie analytique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
GUILLER Physique.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MARIE, PIERRE et JACQUES CURIE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

RECHERCHES SUR LA PHOTOLUMINESCENCE

INTRODUCTION

Ayant été chargé pendant la guerre de l'étude de la préparation des composés phosphorescents, j'avais été frappé de l'accord existant entre la théorie électronique de la phosphorescence, proposée dès 1909 par Lénard et Sem Seeland ⁽¹⁾, et les hypothèses actuelles sur les émissions de rayonnements électro-magnétiques.

On sait que Lénard et Sem Seeland supposent que, pendant l'insolation, un électron du groupement phosphorogène s'écarte du noyau central positif en absorbant de l'énergie ; le retour de cet électron vers le noyau sera accompagné d'un dégagement d'énergie qui est l'émission de phosphorescence. Suivant ces idées, j'ai cherché à rattacher à ce mécanisme certains phénomènes particuliers de photoluminescence.

Les recherches qui vont être exposées portent sur la classe des substances photoluminescentes minérales formées par un phosphorogène en dilution dans un corps solide mauvais conducteur de l'électricité.

J'ai pensé que certains facteurs physiques, pouvant libérer de nouveaux électrons en les détachant des atomes du diluant, devaient avoir une influence sur l'émission lumineuse.

J'ai été ainsi amené à reprendre l'étude de l'action des radiations rouges et infra-rouges sur ces substances, et, d'autre part, à suivre la variation de l'intensité de la fluorescence avec la température.

Enfin, j'ai tenté de vérifier la loi dite des longueurs d'ondes absolues d'excitation, proposée plus tard par Lénard et son Ecole ; cette loi conduisait à attribuer dans ces théories électroniques un rôle prépondérant à la longueur d'onde, et par là me semblait en désaccord avec les idées actuelles, dans lesquelles la fréquence est fondamentale.

Les expériences ont été faites à l'Institut du Radium de Paris, dans un milieu de travail et d'amitié. J'ai mis à profit les conseils affectueux de M^{me} Curie ; je remercie également M. Debièvre de l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

(¹) Ann. der Physik, 28, 1909, p. 476. Cette théorie n'est d'ailleurs pas en opposition avec l'ancienne théorie dite chimique des phénomènes de photoluminescence. Je reviendrai sur ce point dans le troisième paragraphe de cette publication.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES RADIATIONS ROUGES ET INFRA-ROUGES SUR LES SUBSTANCES PHOTOLUMINESCENTES.

Exposé de la question. Idées actuelles sur le mécanisme du phénomène. — Examen de diverses substances fluorescentes et phosphorescentes. — Absence de vibrations par résonnance des atomes de soufre sous l'action des radiations lumineuses. — Nouvelle explication proposée. — Expériences de conductibilités à l'appui de cette explication. Indications complémentaires et remarques.

Exposé de la question. Idées actuelles sur le mécanisme du phénomène. — L'action extinctrice qu'exerce la partie la moins réfrangible du spectre sur certaines substances phosphorescentes est un phénomène connu depuis longtemps : il a été observé pour la première fois par SEEBECK ⁽¹⁾, sur le sulfure de calcium.

Pour le mettre en évidence, on peut, par exemple, projeter un spectre sur une de ces substances, au préalable fortement insolée à l'aide d'une source riche en radiations de fréquences élevées : on observe que la place où s'étaient les rayons peu réfrangibles est rendue obscure.

On a reproduit dans la fig. 1 de la planche hors texte, l'apparence obtenue avec le sulfure de zinc.

Pour obtenir le cliché de ce positif, on a d'abord insolé la plage de sulfure de zinc à la lumière d'une ampoule électrique ; puis on a fait agir un spectre de forte intensité lumineuse pendant 30 secondes (arc électrique entre charbons, système dispersif flint et crown). Enfin, on a porté la plage au contact d'une plaque photographique pendant 1/2 heure.

On voit que l'action excitatrice de la lumière, qui produit un accroissement de luminosité, s'arrête aux radiations bleues. Aussitôt après, commence l'action antagoniste qui se prolonge au delà du rouge visible ($0\mu,7$), présente un maximum pour $0\mu,9$, ensuite un minimum pour $1\mu,0$ et un deuxième maximum pour $1\mu,3$;

⁽¹⁾ KAYSER, *Handbuch der Spectroscopie*, t. 4, p. 629, 1908. Ce tome, dans sa presque totalité, expose les phénomènes de photoluminescence ; on y trouve une excellente bibliographie de la question. Pour les dernières années, consulter notamment la collection du Journal « Le Radium » et du Journal de Physique.

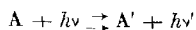
au-delà de $1\mu,5$, on n'observe plus d'action sensible. Ce phénomène d'extinction a été utilisé par E. BECQUEREL pour étudier la partie infra-rouge du spectre solaire. On l'emploie aussi dans les recherches photométriques relatives à l'émission de lumière par phosphorescence et dans la mesure de la luminosité des mélanges commerciaux de sulfure de zinc à base de substances radioactives. Il a retenu l'attention de nombreux expérimentateurs notamment d'Ed. BECQUEREL, DAHMS, LÉNARD, NICHOLS et MERRITT, IVES et LUKIESH, J. PERRIN.

En particulier, il résulte de certaines de ces recherches que les corps phosphorescents, soumis à l'action des radiations rouges ou infra-rouges après excitation de la phosphorescence, montrent un renforcement momentané d'éclat lumineux suivi d'une rapide décroissance; la quantité de lumière restituée pendant l'extinction par ces radiations est bien inférieure à celle restituée lors de l'extinction normale.

IVES et LUKIESH ⁽¹⁾, qui ont donné de nombreuses courbes photométriques de cette variation d'éclat, ont cherché à l'expliquer d'après la théorie électronique de Lénard. Pour ces auteurs, les radiations rouges et infra-rouges mettent en mouvement les atomes de soufre qu'ils supposent devoir être en résonnance avec les radiations lumineuses de faibles fréquences. Ces atomes de soufre viendraient capter les électrons libérés lors de l'excitation de la phosphorescence empêchant ainsi leur retour dans le groupement phosphorogène.

Mais, en réalité, l'extinction obtenue m'apparaît plus complète que ne le laisse entrevoir cette théorie. J. PERRIN a observé, comme je l'ai remarqué de mon côté, que l'on ne peut provoquer une réapparition de luminosité par chauffage; certains échantillons de sulfure de zinc m'ont cependant donné un faible retour de luminosité; mais, à l'examen à la loupe, j'ai constaté la présence de points lumineux montrant qu'il y avait triboluminescence sous l'action de la chaleur.

J. PERRIN, dans son essai d'une théorie générale groupant les réactions chimiques ⁽²⁾ a aussi envisagé les phénomènes de phosphorescences atomiques. Ces phénomènes seraient du type général:



le groupement phosphorogène A se transformerait pendant l'excitation en A', avec un dégagement d'un quantum $h\nu'$ de la lumière de fréquence ν' et absorption d'un quantum $h\nu$ de la lumière de fréquence ν ; les faits inverses se produiraient pendant l'émission de la lumière de phosphorescence. J. PERRIN admet que ces fréquences ν et ν' peuvent correspondre à des bandes.

En ce qui concerne le phénomène de l'extinction par une radiation de faible fréquence, cette fréquence serait précisément égale à ν' ; toutefois pour expliquer la disparition d'une certaine quantité de lumière pendant l'extinction, il faut supposer que le retour de l'état A' vers A se fait par états successifs.

Je signalerai enfin que le spectre de phosphorescence ne semble pas subir de modifications pendant l'action des rayons infra-rouges; mais cette affirmation ne

(1) IVES et LUKIESH, *Astroph. Journ.*, 34, 1911, p. 173-196.

(2) J. PERRIN, *Matière et Lumière. Ann. de Phys.*, avril 1919.

peut être complète car ces spectres sont très étalés. C'est ainsi que pour le sulfure de zinc vert, le spectre de phosphorescence se compose d'une bande continue qui est visible au spectroscopie de $450\ \mu\mu$ à $600\ \mu\mu$ (maximum vers $505\ \mu\mu$)⁽¹⁾.

Examen de diverses substances fluorescentes et phosphorescentes. — J'ai d'abord cherché à examiner un grand nombre de substances fluorescentes et phosphorescentes. Dans le but d'essayer l'action de ces rayonnements à faibles fréquences sur les substances fluorescentes, j'ai employé simultanément des radiations excitatrices et extinctrices; antérieurement, les divers expérimentateurs faisaient agir successivement ces deux sortes de radiations, ce qui ne permettait pas l'étude des substances à courte durée de phosphorescence.

La source excitatrice est une lampe à mercure renfermée dans une boîte percée d'une fenêtre munie d'un verre-filtre à l'oxyde de nickel. Ce verre a deux bandes de transmission, comme le montre le cliché, fig. II, de la planche hors texte.

Le centre de l'une des bandes de transmission coïncide avec la raie du mercure $366\ \mu\mu$ qui est transmise sans grande diminution d'intensité; l'autre bande est dans le rouge, région dans laquelle l'arc au mercure émet peu de rayonnement. Avec une épaisseur de filtre convenable (6 à 7 millimètres), on peut avoir un faisceau excitateur invisible. Cette combinaison du verre à base de nickel avec l'arc au mercure a été préconisée par R-W. Wood, de qui je tiens le filtre qui a servi dans ces essais.

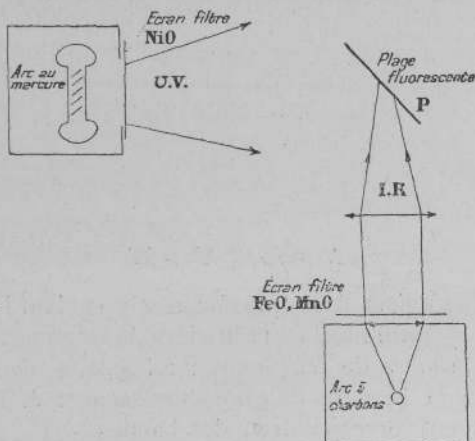


Fig. 1. — Dispositif pour l'examen de l'action simultanée des radiations ultra-violettes et infra-rouges sur les substances photoluminescentes.

La lampe à mercure était une lampe en quartz, de petit encombrement, mais on peut employer une lampe à mercure en verre, car l'ultra-violet dont il s'agit n'est encore que peu absorbé par le verre.

(1) NICHOLS et MERRITT, Phys. Rev., 21, p. 247, 1905. — On trouvera d'autres indications à ce sujet dans l'exposé de la deuxième partie de cette publication.

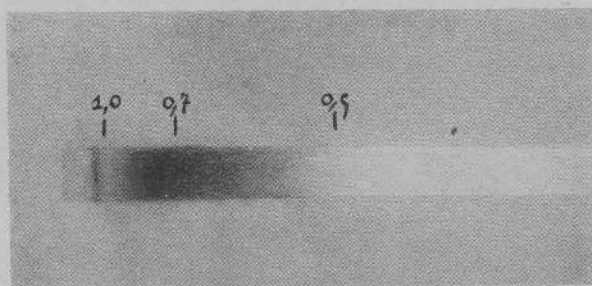


FIG. I. — Action d'un spectre continu sur une plaque de sulfure de zinc insolée au préalable.

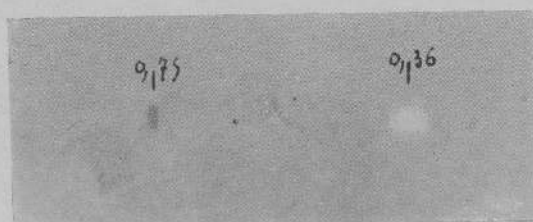


FIG. II. — Bandes de transmission du verre Wood. Une source, émettant un spectre continu (arc électrique entre charbon), est masquée par le verre Wood : les radiations restantes sont reçues après dispersion (prismes flint et crown), sur une plaque de ZnS insolée au préalable.

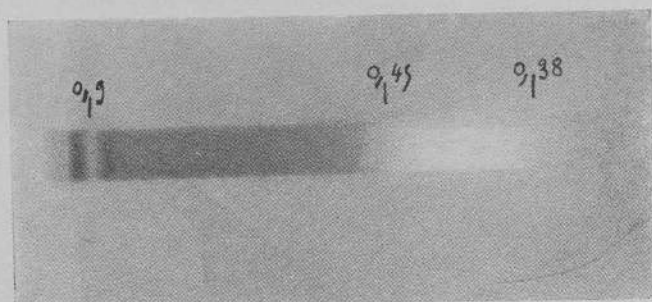
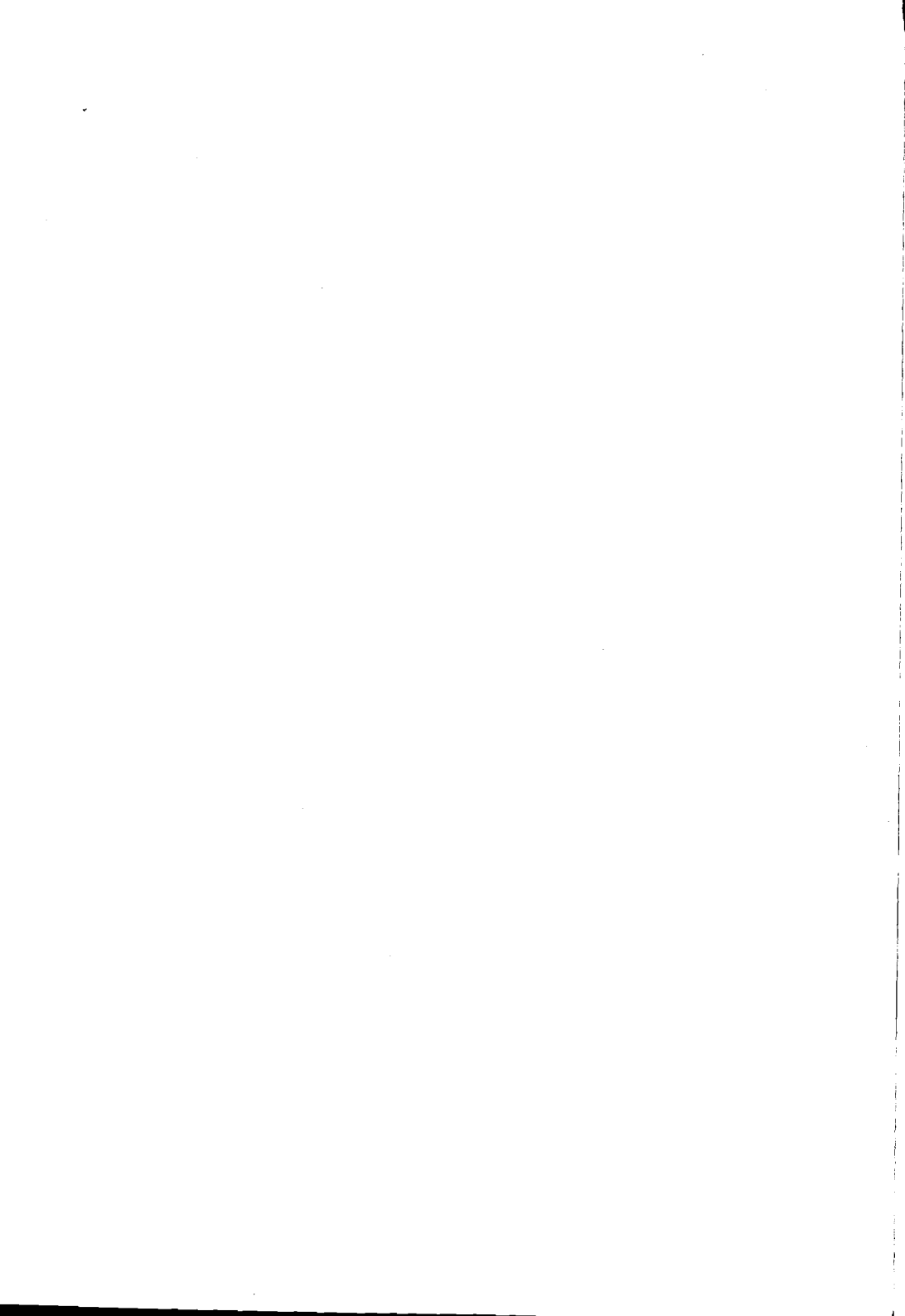


FIG. III. — Action d'un spectre continu (arc entre charbons) sur du CaS insolé. Système dispersif flint -crown.



La source extinctrice est une lampe à arc entre charbons munie d'un verre filtre à base d'oxyde de fer et de manganèse, qui laisse passer les radiations du début de l'infra-rouge et une très faible partie du rouge visible seulement.

Ce rayonnement était concentré en un seul de quelques millimètres de diamètre sur la substance à étudier P.

On réalisait, avec la substance, une plage de luminosité homogène en coulant sur une plaque de verre un mélange de la substance et d'une dissolution de cellulose dans l'acétone et l'acétate d'amyle; pour les substances organiques fluorescentes, on se servait de soie naturelle teinte.

Dans ces conditions :

1° Avec le sulfure de zinc phosphorescent, on observe, à l'endroit où l'on concentre les radiations infra-rouges, une tache noire sur fond d'une très belle luminosité. Ce fait montre nettement que les radiations n'agissent pas uniquement comme accélératrices, mais aussi comme extinctrices.

Si l'on déplace la plage de sulfure, on met en évidence le renforcement d'éclat signalé ci-dessus : il apparaît une tache lumineuse suivie d'une trainée très sombre, après le passage du faisceau de rayons infra-rouges. Ce renforcement de l'éclat varie en intensité et en durée avec la substance phosphorescente : avec un sulfure de zinc à phosphogène cuivre de nuance verte, il était très bref et bien moins intense qu'avec un sulfure de zinc à phosphogène manganèse de nuance jaune. En dehors de ces échantillons de ma préparation, j'ai essayé des sulfures de zinc très lumineux et de teintes très diverses variant entre le rouge et le violet, obtenus par A. GUNTZ. Tous ces sulfures, ainsi que les sulfures alcalino-terreux, donnent les mêmes apparences (¹).

Il est à signaler que le sulfure de zinc violet s'insole parfaitement sous la ra-

(¹) *Préparation des sulfures phosphorescents.* — Voici deux procédés de préparation concernant les deux substances phosphorescentes les plus répandues.

a) ZnS à phosphorescence verte. — ZnS (Ca, Na). — On commence généralement par préparer du ZnS pur par voie humide. Pour cela on attaque, par exemple, du zinc pur par HCl, en maintenant un excès de zinc. On étend la solution et on précipite l'hydrate de zinc par Am; on lave le précipité par décantation puis on le redissout dans Am sans excès. On fait passer quelques bulles de H₂S, on rejette le précipité par filtration; puis on précipite entièrement le ZnS que l'on lave et sépare par décantation ou mieux par centrifugation.

Le ZnS est séché à l'étuve puis finement pulvérisé. On ajoute alors le phosphogène cuivre Cu dans une proportion inférieure à 1/10.000^e du poids de ZnS, par exemple 1/30.000^e, en humectant le ZnS avec une solution très diluée de SO₄Cu. On sèche, on pulvérise et on calcine entre 1100 et 1350°, le temps de calcination dépend de la température; employer de préférence un creuset de quartz que l'on recouvre d'un simple couvercle. Ne pas repulvériser après calcination (baisse de luminosité que j'attribue surtout à une diminution de la transparence des cristaux). Il est bon aussi d'ajouter un fondant au moment de la calcination (1 % de NaCl, par exemple).

Un tel sulfure phosphorescent est habituellement noté : ZnS (Ca, Na).

b) CaS à phosphorescence violette — CaS (Bi, Na). — Il faut opérer par voie sèche. On prépare, par exemple, un mélange intime de 50 grammes de carbonate de calcium contenant le phosphogène Bismuth avec 25 grammes de soufre purifié auquel on ajoute 1 % de CO₂Na₂ comme fondant. Chauffer vers 900° pendant 1/2 heure environ.

L'addition du sel du métal phosphogène peut se faire au moment de la précipitation du carbonate alcalino-terreux, le bismuth Bi étant présent dans une proportion un peu inférieure au 1/1000 du poids du carbonate alcalino-terreux.

diation de longueur d'onde $366 \mu\mu$, alors que le sulfure de calcium violet s'insole fort mal dans ces conditions ; d'autre part, bien que la durée de la phosphorescence de ce composé soit très brève (si l'on cesse l'excitation, sa luminosité devient invisible en une courte fraction de secondes), ce sulfure de zinc est très sensible à l'action des rayons infra-rouges.

2° Avec les substances organiques fluorescentes et avec certains composés minéraux spéciaux (absence probable d'impuretés phosphorogènes) comme les sels d'urane et le platino-cyanure de baryum ⁽¹⁾, on n'observe aucune tache ni variation d'éclat à l'endroit où sont concentrés les rayons infra-rouges. Les essais ont porté sur de la soie teinte avec de l'esculine, les rhodamines B et 6G, la fluorescéine ainsi que sur des plages de celluloid chargé en nitrate d'urane, sulfate double d'urane et de potasse, platino-cyanure de baryum.

3° J'ai de plus examiné un oxyde de zinc fluorescent à phosphorogène cuivre, que j'avais spécialement préparé, différents échantillons de fluorines, du tungstate de calcium et de la willémité (silicate de zinc.)

Je n'ai observé aucun effet avec le dispositif décrit.

Cependant, le tungstate de calcium, préalablement excité aux rayons X, semble légèrement affaibli après avoir été soumis à l'action d'un faisceau de lumière blanche très puissant ; malgré la longue durée de la phosphorescence, l'action est certainement faible. De plus, on ne peut dire si la quantité de lumière restituée a baissé.

La même remarque est à faire à propos de l'expérience de Dahnms ⁽²⁾ portant sur la faible émission de phosphorescence d'une fluorine. Cet expérimentateur excitait à la lumière de l'arc électrique une plage de fluorine pulvérisée, puis faisait agir le spectre de l'arc ; portant ensuite au contact d'une plaque photographique, il observait un affaiblissement sensiblement régulier sur tout le spectre, de l'infra-rouge au violet.

D'autre part, de même que les sulfures alcalino-terreux phosphorescents, les sélénures alcalino-terreux phosphorescents sont sensibles à l'action des rayons infra-rouges ; d'une manière générale, la sensibilité est cependant moindre ⁽³⁾.

Il résulte de ces essais que l'action extinctrice des rayons rouges et infra-rouges est surtout sensible sur les sulfures et sur les sélénures. Ce fait étant particulièrement en accord avec la théorie d'Ives et Lukiesh, basée sur l'agitation par résonnance des atomes de soufre, je me suis proposé de rechercher si ce dernier phénomène pouvait être mis en évidence.

Etude de l'action possible des radiations rouges et infra-rouges sur la position des atomes de soufre dans un cristal. — L'agitation thermique des atomes dans un cristal a été mise directement en évidence par l'étude de la variation avec la température de l'intensité d'un faisceau de rayons X réfléchi par le cristal. On

⁽¹⁾ M. HAUDEPIN, qui a préparé des échantillons de ce dernier sel d'une belle fluorescence, pense cependant qu'il contient aussi un phosphorogène (cuivre).

⁽²⁾ A. DAHMMS, *Drude's Ann.*, 13, 1904.

⁽³⁾ PAULI, *Ann. der Physik*, 38, 1912, p. 879.

peut concevoir en effet une diminution de l'effet de réflexion pour les fortes agitations thermiques.

La question a été traitée théoriquement par DEBIJE ⁽¹⁾, qui trouve que l'influence de la température est représentée par le facteur :

$$\exp. \left[\frac{-6h^2}{\mu k \tau} \frac{\Phi(x)}{x} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right]$$

dans lequel : $x = \frac{c}{T}$; T, température absolue ; τ , température caractéristique du cristal, en relation déterminée avec sa chaleur spécifique et les dimensions moléculaires. Pour le chlorure de sodium, $\tau = 240^\circ$ absolus, pour la sylvine (KCl) $\tau = 249^\circ$, pour la fluorine $\tau = 474^\circ$, pour le diamant $\tau = 1830^\circ$. Les faibles valeurs de τ correspondent aux grandes capacités calorifiques et aux fortes agitations thermiques.

$\Phi(x)$ est une certaine fonction de x donnée par DEBIJE.

θ le complément de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur le cristal. μ masse de l'atome, h constante de Planck $6,5 \cdot 10^{-27}$ $h =$ constante des gaz $4,35 \cdot 10^{-16}$.

Cette formule montre, qu'en général, l'effet de la température croît avec l'angle θ et avec la température, tandis qu'il décroît avec la longueur d'onde et la température caractéristique.

L'étude expérimentale a été faite par W. H. BRAGG ⁽²⁾, en disposant le cristal dans un petit four électrique portant des fenêtres de mica. On employait un tube à anticathode de rhodium. On recevait le faisceau de rayons réfléchis dans une chambre d'ionisation ; le spectre de rayons X présentait principalement un doublet très serré. Voici les résultats obtenus avec un cristal de chlorure de sodium.

Spectre observé	Sinus θ	Rapports des valeurs de l'intensité à 15° et de l'intensité à 370° cent.	
		Observés	(form. DEBIJE) Calculés
Face (100) — 1 ^{er} ordre.....	$1 \times 0,1097$	1,07	1,075
(110) — "	$2 \sqrt{2} \times "$	1,20	1,16
(100) — 2 ^e ordre	$2 \times "$	1,26	1,35
(110) — "	$2 \sqrt{2} \times "$	2,07	1,90
(100) — 3 ^e ordre.....	$3 \times "$	1,94	1,92

Avec le chlorure de potassium, les variations sont un peu moins importantes, supérieures d'ailleurs aux valeurs calculées. Avec la fluorine, on ne trouve que de très faibles variations d'intensité, en accord avec la valeur élevée de τ . Pour le diamant, l'expérience n'a pas encore été tentée.

On ne saurait donc douter de l'existence du phénomène d'agitation thermique des atomes dans un cristal ; pour certains cristaux, l'intensité du faisceau réfléchi de rayons X est très réduite pour les valeurs élevées de θ .

⁽¹⁾ DEBIJE, Ann. der Physik, 1914, p. 49.

⁽²⁾ W. H. BRAGG, Phil. Mag., mai 1914, p. 891.

J'ai cherché à appliquer la même méthode expérimentale pour contrôler s'il y avait agitation des atomes de soufre sous l'action des radiations rouges et infra-rouges.

J'ai fait transformer à cet effet un goniomètre de Babinet en spectromètre à rayons X.

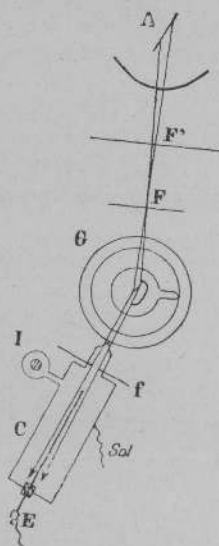


Fig. 2. — Spectromètre à rayons X.

La chambre d'ionisation C était remplie de vapeurs saturantes d'iodure de méthyle 1; l'électrode axiale E, isolée, était en relation avec un électroscope de faible capacité. La source de rayonnement employée était un tube Coolidge à radiateur et anticathode de tungstène. Le régime de marche fut le suivant: tension sinusoïdale ($N = 50$), tension maxima 45 K. volts, fournie par un transformateur à régulateur. Intensité du courant traversant le tube: $1^{m\alpha},5$, l'émission électronique du filament étant obtenue par un circuit de chauffage à accumulateurs isolés. Ces conditions assurent un rayonnement bien constant.

La relation du quantum $h\nu = eV$ donne pour la plus courte longueur d'onde du rayonnement émis par le tube, dans ces conditions de marche:

$$\lambda^{\text{angst.}} = \frac{12,3}{V^{\text{kv}}} \quad \lambda = 0,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

On n'atteint donc point l'excitation du rayonnement caractéristique K du tungstène (deux doublets rapprochés dont les longueurs d'onde sont voisines de $\lambda = 0,20 \cdot 10^{-8}$); on a une émission d'un spectre continu.

On utilisait un cristal dont les plans réticulaires renfermaient des atomes de soufre, et l'on établissait la courbe d'énergie spectrale, d'abord dans une demi-

obscurité, puis en inondant le cristal d'un puissant rayonnement infra-rouge. Celui-ci était obtenu avec une lampe à arc entre charbons munie d'un verre-filtre chargé en oxydes de fer et de manganèse. Plusieurs essais furent faits avec des radiations rouges (verre-filtre à l'oxyde de cuivre) et aussi avec toute la lumière de l'arc.

a) *Blende*. — Je me suis servi d'un cristal de blende cubique très transparente, de Santander, qui était allongé suivant les faces du dodécaèdre. Une de ces faces apparaissait parfaite à l'œil.

Il résulte des travaux de M. Bragg que les plans 110 de la blende contiennent des atomes de soufre et des atomes de zinc; une agitation des atomes de soufre ne serait donc traduite par une diminution dans l'intensité du rayonnement réfléchi.

Dans cette série d'essais l'incidence a varié de 36° à 65°. Pour chaque variation de 1° on faisait plusieurs mesures, d'abord dans une demi-obscurité, puis sous l'action des rayonnements rouges et infra-rouges ou de la lumière blanche. Aucune variation dans l'intensité du rayonnement réfléchi n'a été constatée.

Par exemple, sous l'incidence de 70° , peu rasante donc favorable à l'observation du phénomène supposé, le nombre de divisions parcourues par la feuille de l'électroscope en 60 secondes était de :

Sans rayonnement infra-rouge.....	39	42	40	39	40	Moyenne.....	40,0
Avec " "	40	40	38	40	41	Moyenne.....	39,8
Avec lumière blanche.....	41	42	39	39	39	Moyenne.....	40,0

Correction faite de la fuite de l'électroscope, le cristal étant supprimé (6 divisions par minute).

Remarque I. — La courbe d'énergie spectrale avait la forme suivante :

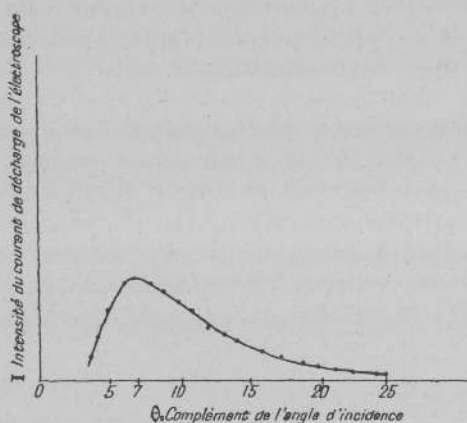


Fig. 3.

Le maximum de cette courbe spectrale expérimentale correspond à $\Theta = 7^\circ$ environ. Si l'on se reporte aux données de MM. Bragg, on voit que pour la face 110 de la blende, le spectre du premier ordre de la raie du rhodium $\lambda = 0,6 \cdot 10^{-8}$ cm.

correspond à $\Theta = 9^\circ$ environ. Appliquant la relation fondamentale $\lambda = 2d \sin \Theta$ on trouve, pour la longueur d'onde correspondant au minimum de la courbe ci-dessus :

$$\lambda = \frac{0,6 \cdot 10^{-8}}{\sin 9^\circ} \cdot \sin 7^\circ \quad \lambda = 0,4 \text{ à } 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

en accord avec les courbes données par DAUVILLIER⁽¹⁾. Il faudrait d'ailleurs tenir compte dans ma courbe de l'irrégularité d'absorption de l'iode, dont la discontinuité d'absorption K est voisine de $0,37 \cdot 10^{-8}$ cm.

Remarque II. — Le sulfure de zinc phosphorescent appartient habituellement au système hexagonal; mais A. GUNTZ⁽²⁾ a pu préparer des cristaux de blende cubique très phosphorescents qui présentent, au même degré, la sensibilité aux rayons infra-rouges.

b) *Soufre.* — J'ai employé un cristal transparent de soufre natif orthorhombique, de Coesana, dont une des faces 111 avait un aspect parfait; quelques essais furent aussi effectués par réflexion sur une des faces 001, bien moins régulière.

On opéra successivement sous 4 angles d'incidences différents: 85, 80, 75 et 70°. Les mesures ne révélèrent encore aucun changement dans l'intensité du faisceau de rayons X réfléchi, par illumination du cristal.

Par exemple, sous l'incidence de 85°, le nombre de divisions parcourues par la feuille de l'électroscope en 60 secondes était sans rayonnement rouge: 200, 204, 203, 202, 200; Moyenne: 201,8; avec rayonnement rouge: 201, 199, 199, 204, 201; Moyenne: 200,8.

Ces résultats ne sont donc pas favorables à l'idée d'une agitation par résonance de certains atomes sous l'action de radiations dont les fréquences correspondent au spectre visible et au début de l'infra-rouge⁽³⁾. En particulier, ils ne sont pas en accord avec l'hypothèse envisagée pour expliquer l'action des rayons rouges et infra-rouges sur les composés phosphorescents.

Nouvelle explication proposée pour le phénomène d'extinction. — Les corps phosphorescents sont constitués par une solution étendue d'un phosphorogène dans un diluant solide parfait isolant électrique. Si l'on admet que l'émission de lumière se rattache à un déplacement d'électrons du phosphorogène, il est naturel de supposer que toute cause amenant une augmentation de la conductibilité du milieu, puisse avoir une répercussion sur cette émission.

Cette remarque est à rapprocher du fait établi que le phénomène en question

(1) DAUVILLIER, Thèse, p. 73.

(2) A. GUNTZ, C. R., mai 1922.

(3) L'étude des « rayons restants » après réflexions multiples sur des cristaux de fluorine, de sel gemme, de sylvine, a permis à RUMENS de mesurer les fréquences de vibrations des atomes chargés constituant ces composés; ces fréquences sont de l'ordre $6 \cdot 10^{12}$ alors que les fréquences des radiations rouges sont voisines de $400 \cdot 10^{12}$. De même, pour le soufre, les formules théoriques d'Einstein sur les chaleurs spécifiques et de Lindemann sur les températures de fusion, conduisent à attribuer au résonateur formé par cet atome chargé une fréquence de vibrations voisine de $4 \cdot 10^{12}$.

est surtout sensible sur les composés renfermant des atomes de soufre et de sélénium. L'explication suivante me paraît alors préférable aux explications déjà envisagées :

L'action des rayons rouges et infra-rouges consisterait à rendre le milieu conducteur par détachement d'électrons des atomes de soufre ou de sélénium.

On peut chercher à se représenter par une image simplifiée ce mode d'action, probablement très complexe. Le sulfure de zinc phosphorescent, par exemple, renferme un petit nombre de groupements phosphorogènes contenant du cuivre, noyés dans un grand nombre de molécules de sulfure de zinc. Adoptant une hypothèse électronique, on peut supposer, avec LÉNARD et SEM SEELAND, que pendant l'insolation un électron e_1 d'un groupement phosphorogène s'écarte du noyau positif en absorbant de l'énergie d'insolation. Le retour de cet électron e_1 vers sa région d'équilibre sera accompagné d'un dégagement d'énergie qui est l'émission de phosphorescence. Cette hypothèse, émise dès 1909 ⁽¹⁾, s'appuie sur des expériences remarquables montrant qu'il existe un rapport étroit entre l'effet photoélectrique et la phosphorescence ; elle est bien en accord avec les conceptions de Rutherford et de Bohr.

Mais si l'on suppose que, par l'action d'un rayonnement de faible fréquence, on puisse détacher de l'atome de soufre un nouvel électron e_2 plus rapproché du centre positif du groupement phosphorogène que l'électron e_1 , cet électron e_2 viendra remplacer e_1 dans sa région d'équilibre en émettant une quantité d'énergie moindre par exemple une radiation de fréquence moins élevée, infra-rouge si l'on veut ⁽²⁾. Le phénomène d'extinction s'en suivra. Cette conception est encore facilitée en admettant que e_2 reste soumis à une certaine attraction de l'atome de soufre qui a perdu un électron ⁽³⁾.

La distance moyenne des centres des atomes de soufre dans le sulfure de zinc est de l'ordre de 3.10^{-8} cm. d'après les travaux de M. W.-H. BRAGG. D'autre part, même pour le cas relativement simple d'un atome de cuivre phosphorogène conçu suivant les idées de Rutherford Bohr, on ne peut calculer la distance de l'électron détaché. Mais, on peut considérer que : 1° le diamètre de la première orbite de l'hydrogène est égal à $1.1.10^{-8}$ cm. d'après la théorie de Bohr, élément auquel cette théorie s'applique d'une façon parfaite. 2° Il s'agit ici d'électrons très superficiels comparables sans doute aux électrons de valence. Or ceux-ci interviennent dans l'établissement des formes cristallines ⁽⁴⁾.

Il semble donc bien que l'éloignement de e_1 de son centre positif puisse être supérieur à 3.10^{-8} cm. et, à plus forte raison, supérieur à la distance de e_2 à ce centre.

⁽¹⁾ LÉNARD et SEM SEELAND, Ann. der Physik, 28, 1909, p. 476.

⁽²⁾ Je ne pense pas que l'on puisse considérer l'électron détaché e_1 comme étant pratiquement à une distance infinie du centre phosphorogène.

⁽³⁾ On peut même envisager la rentrée de l'électron e_1 avec une fréquence d'émission affaiblie ; l'électron e_1 , pendant son retour vers le centre phosphorogène, serait soumis à l'attraction d'un atome de soufre voisin privé d'un électron e_2 .

⁽⁴⁾ J'ai incidemment observé que la fluorescence du nitrate d'uranyle disparaît lorsqu'on fond ce sel dans son eau de cristallisation (vers 50°) ; elle réapparaît par recristallisation.

Expériences de conductibilités à l'appui de cette explication. — L'augmentation de conductibilité du soufre sous l'action de la lumière a été signalée par BATES⁽¹⁾, qui a simplement observé une augmentation de la décharge spontanée d'un électroscope à isolant de soufre lorsqu'on le place dans une vive lumière solaire. Ne connaissant aucune autre publication à ce sujet, j'ai d'abord effectué quelques mesures pour voir l'ordre de grandeur de cette conductibilité et savoir si les radiations rouges pouvaient être actives.

Le soufre finement pulvérisé, puis séché, était tamisé en une couche de 0 mm. 5 d'épaisseur environ, sur un plateau de métal M porté à un potentiel élevé à l'aide d'une batterie de petits accumulateurs. Un disque annulaire de métal relié au sol reposait sur le soufre et était maintenu par de petites cales isolantes C. L'intérieur du disque était occupé par une grille circulaire métallique G, en relation avec un électromètre, portée par 2 cales d'ambre C' vissées sur le disque annulaire formant anneau de garde; la grille de 45 mm. de diamètre, pouvait être appliquée fortement contre le soufre. Ce dispositif était placé dans une boîte opaque en présence d'anhydride phosphorique. Cette boîte portait, au-dessus de la grille, une fenêtre munie d'une vitre.

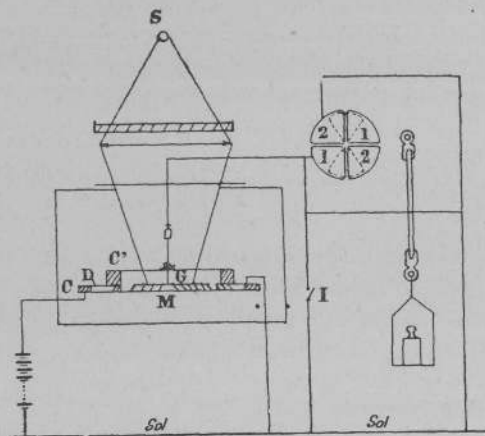


Fig. 4. — Dispositif pour mesures de conductibilités.

L'éclairage se faisait à travers la fenêtre et la grille au moyen d'une lampe tungstène-azote S de 300 bougies, à trois courtes spires très resserrées. On employait un condenseur optique et l'on plaçait une cuve à eau sur le trajet des

(1) BATES, Journal *Le Radium*, 1911.

(2) La température du filament atteint environ 3.300° absolus (température déterminée par le constructeur par des mesures de résistances). Or, LANGMUIR (Phys. Rev., 1915-1916) a montré qu'à 3.000° absolus le rayonnement du tungstène est comparable au rayonnement du corps noir considéré à 3.080°. De même, à T tungstène = 3.200° correspond T corps noir = 3.285°. En interpolant on voit que le rayonnement émis par le filament de la lampe était comparable au rayonnement du corps noir considéré à 3.385° absolus, ce qui donne un $\lambda_m = 0^{\mu},88$.

rayons. Les mesures électrométriques se faisaient par une méthode de zéro, la compensation étant obtenue à l'aide d'un quartz piezoélectrique pour lequel une charge de 1 kilog correspondait à 8,7 U. E. S.

Soufre. — Les résultats obtenus avec le soufre sont les suivants (tension 50 volts ; les intensités des courants sont toutes exprimées en prenant pour unité ampère $\times 10^{-12}$) :

Courant spontané (dans l'obscurité) : $I = 0,10$ (ampère $\times 10^{-12}$).

Eclairage sans écran, la tension restant constamment établie ; les temps sont omptés à partir du début de l'éclairnement :

Min.		Min.	
$t = 0,5$	$I = 88,7$	$t = 4$	$I = 14,9$
1	23,4	3	13,6
2	18,2	10	10,1
3	16,8	15	8,7

Arrêt de l'éclairnement, mesure presque immédiate :

$$I = 0,9.$$

La baisse de conductibilité semble due à une polarisation ⁽¹⁾.

Si l'on intercale des écrans colorés suffisamment épais pour délimiter une certaine région du spectre, l'effet baisse notablement. Mesure effectuée pendant l'éclairage et après une minute d'éclairnement, tension constamment établie :

Ecran ne transmettant que l'infra-rouge....		effet nul	
(2) Ecran rouge, courant spontané	$I = 0,10$	avec lumière	$I = 0,36$
Ecran vert, » »	0,34	»	2,40
Ecran jaune » »	0,29	»	5,01
Ecran bleu » »	0,26	»	4,90

Le courant augmente d'ailleurs si on élève la tension.

Sulfure de zinc. — a) J'ai comparé ensuite ces nombres avec l'accroissement de conductibilité du sulfure de zinc sous l'action de la lumière rouge, l'étude étant faite dans les mêmes conditions. Après deux jours d'extinction dans l'obscurité, les temps étant comptés à partir de la mise de la tension :

	Min.		Min.
Courant spontané :	$t = 0,5$	$I = 55,1$	$t = 5$
	2,5	16,0	25
			$I = 10,5$
			5,9

En faisant à ce moment agir la lumière rouge, la conductibilité remonte fortement, bien que le sulfure de zinc ne présente pas de phosphorescence :

Min.		
$t = 26,5$	$(.5 + 1,5)$	$I = 104,1$
28,5		78,1

⁽¹⁾ Je pense entreprendre l'étude des variations de la conductibilité et de la constante diélectrique du soufre soumis à un éclairnement intense en cherchant à éviter ce phénomène de polarisation.

⁽²⁾ Cet écran était constitué par un verre à l'oxyde de cuivre peu transparent ; il ne présentait dans le spectre visible qu'une bande de transmission assez étroite dans le rouge. Les autres écrans étaient bien moins satisfaisants.

Si l'on arrête l'éclairement :

$$\begin{array}{c} \text{Min} \\ t = 28,75 \text{ (} 28,5 + 0,25 \text{)} \end{array} \quad I = 29,0$$

L'accroissement de conductibilité du sulfure de zinc non insolé sous l'action de la lumière rouge est donc bien plus considérable que pour le soufre ; il est cependant possible qu'il soit dû au détachement d'électrons des atomes de soufre qui, dans le cas du soufre pur, se détacheraient ou se déplaceraient avec une plus grande difficulté que dans le sulfure de zinc.

b) J'ai aussi cherché à comparer ces nombres à l'accroissement de conductibilité que présente le sulfure de zinc lorsqu'on le rend phosphorescent ⁽¹⁾ ; mais, malgré l'essai de nombreux échantillons, je n'ai pu avoir de sulfure de zinc ayant une conductibilité propre assez faible pour mettre en évidence, avec une précision suffisante, l'effet d'augmentation de conductibilité dû à une insolation préalable. Voici cependant quelques-uns des résultats obtenus avec un échantillon très phosphorescent, préalablement desséché dans le vide à 450°, les mesures étant toujours faites dans une boîte opaque en présence d'anhydride phosphorique. Mêmes conditions expérimentales ; après chaque expérience, on enlevait la tension et laissait au repos une journée entière (polarisation).

Mesures pendant l'éclairement, sans écran :

$$I \text{ est de l'ordre de } 3.000.$$

2 minutes d'éclairement sans écran, mise de la tension, mesure 0^{mm},5 après :

$$I = 145,5.$$

2 minutes d'éclairement sans écran, 1^{mm},5 de repos dans l'obscurité, mise de la tension mesure 0^{mm},5 après :

$$I = 78,5 \text{ (très lumineux encore)}$$

Courant spontané dans l'obscurité, 0^{mm},5 après la mise de la tension :

$$I = 52,5.$$

Ces mesures me paraissent établir la possibilité de l'explication proposée, surtout si l'on tient compte de ce que l'extinction de la phosphorescence par la lumière rouge demande un certain temps pour être obtenue.

⁽¹⁾ GUDDEN et POUL (ZnS) *Zeitsch. für Phys.*, 1920-21.

Je n'ai pu faire aucune détermination avec le sulfure de calcium par suite de sa conductibilité propre très grande. Ceci n'est pas d'ailleurs en contradiction avec l'idée du diluant parfait isolant électrique, car il faut considérer que certaines régions internes des grains peuvent être non conductrices, les régions externes étant chargées d'eau et plus ou moins sulfatées. Je reviendrai d'ailleurs sur la complexité du sulfure de calcium dans les dernières pages de cette publication.

Indications complémentaires. — On peut alors interpréter les apparences décrites au début de cette étude et obtenues par l'action simultanée des deux rayonnements ultra-violet et infra-rouge, comme un état d'équilibre obtenu par deux effets contraires.

Le rayonnement ultra-violet détache, selon son intensité, des quantités plus ou moins grandes d'électrons des centres phosphorogènes, dont le retour produira le phénomène de luminescence. Le rayonnement infra-rouge libère, par effet photo-électrique sur les atomes de soufre, d'autres électrons qui tendront à occuper les niveaux libres de départ des électrons de photoluminescence.

Cette considération d'équilibre montre clairement que l'action extinctrice ne doit pas être limitée aux rayons rouges et infra-rouges qui, comme on l'a vu, ne sont pas les seuls actifs sur les atomes de soufre. L'action extinctrice cesse lorsque l'action excitatrice devient prépondérante ⁽¹⁾ (voir planche hors texte, figure I).

Pour rendre compte du renforcement momentané d'éclat qui se produit au début de l'action des rayons infra-rouges sur une substance préalablement insolée, il faut admettre que le retour des électrons de phosphorescence puisse être facilité. Je pense que ce qui répond le mieux aux apparences est de supposer que ces électrons de phosphorescence sont attardés par attraction dans les niveaux superficiels des atomes de diluant. Ils pourraient en être extraits par absorption de cette radiation infra-rouge. Cette explication du renforcement momentané d'éclat serait en accord avec la théorie de J. Perrin ; elle sera reprise dans la deuxième partie de ce travail.

Enfin, il semble nécessaire d'admettre que les électrons détachés des atomes de soufre appartenant au groupement phosphorogène ou immédiatement voisins, puissent seuls agir en remplacement des électrons de photoluminescence. En effet, le maximum du spectre de phosphorescence n'est pas sensiblement déplacé vers les grandes longueurs d'onde pendant l'extinction ; il faut donc que le retour à l'état stable se fasse avec émission d'un rayonnement de quantum nettement inférieur à celui correspondant aux radiations visibles. Les photoélectrons des atomes de soufre éloignés ne rentreraient donc qu'en faible minorité dans les groupements phosphorogènes et resteraient soumis aux actions des atomes de soufre de départ (voir la remarque III, page 16).

Le mécanisme électronique décrit conduit à une extinction complète. Or, l'expérience montre bien qu'il n'y a pas de réapparition de luminosité, même par chauffage (voir début). De plus, dans les recherches photométriques sur les émissions de phosphorescence, on obtient un point de départ bien constant par l'action des radiations rouges et infra-rouges ; l'extinction est bien préférable à celle obtenue par un séjour prolongé dans l'obscurité.

Remarque I. — La figure III de la planche hors texte reproduit un positif

⁽¹⁾ D'après les mesures de conductibilité que j'ai faites avec le soufre on aurait pu s'attendre à un maximum d'extinction dans le jaune mais il faut considérer : 1° que les radiations rouges suffisent à écarter un électron de l'atome de S, 2° que le maximum d'énergie du spectre de l'arc est dans l'infra-rouge, 3° que le spectre d'absorption des atomes de S dans le ZnS n'est pas le même que dans le S pur.

photographique montrant l'action d'un spectre continu sur une plaque de sulfure de calcium violet (Bi, Na) insolée au préalable.

Comparant au positif reproduit fig. I de la planche hors texte relatif au sulfure de zinc vert (Cu, Na), on voit que l'extinction se poursuit ici plus loin vers les courtes longueurs d'onde, jusque dans le bleu-violet où débute l'excitation.

De plus, on constate l'existence sur les deux clichés d'un minimum d'extinction aux environ de 4μ . Bien que les minima ne coïncident pas exactement pour le sulfure de zinc et le sulfure de calcium, ce fait est très favorable à toute explication basée sur l'action des atomes de soufre ⁽¹⁾; les spectres d'absorption peuvent être un peu décalés. D'ailleurs on retrouve, avec les différentes variétés de sulfure de zinc, le même minimum sans changement net de position (même lorsqu'on emploie le manganèse comme phosphorogène au lieu du cuivre).

Avec un système dispersif en quartz, LÉNARD a constaté pour les sulfures alcalino-terreux des bandes d'extinction dans l'ultra-violet. Cette extinction pourrait de même s'expliquer par une action photoélectrique sur les électrons appartenant aux molécules des sulfures alcalino-terreux. WALTER ⁽²⁾ a, en effet montré que les sulfures alcalino-terreux sont à absorption sélective dans l'ultra-violet, avec bandes nettes.

On peut encore noter sur le cliché, l'accord avec la faible excitation du sulfure de calcium par les rayons traversant un verre de Wood ($0\mu, 366$).

Remarque II. — J'ai cherché, mais sans succès, à préparer des sélénures phosphorescents. Je pense que le sélénium que j'employais, bien que purifié par précipitation de l'acide sélénieux par le gaz sulfureux, contenait des impuretés nuisibles.

Adoptant l'explication proposée sur l'action des rayons infra-rouges, on pourrait s'attendre à une sensibilité exagérée de ces sélénures. PAULI ⁽³⁾, qui a préparé ces produits, a trouvé que leur sensibilité est voisine de celle des sulfures. Toutefois, il faut se rappeler que, pour le sélénium métal, seule la variété grise cristalline est très sensible à l'action de la lumière, alors que le sélénium vitreux l'est habituellement bien moins.

Remarque III. — J'ai effectué quelques essais d'action des rayons infra-rouges à la température de l'air liquide qui reçoivent une explication très directe par le mécanisme électronique proposé.

En insolant du sulfure de zinc dans l'air liquide (à l'aide d'une lampe à mercure munie d'un filtre à l'oxyde de nickel, et à travers un vase Dewar non argenté), ce sulfure garde une belle fluorescence; mais, si l'on masque la lumière

⁽¹⁾ CORLENTZ (Physical Rev., 1904) a montré qu'un cristal de soufre est à absorption sélective dans l'infra-rouge, malheureusement ses mesures ne débutent qu'à 1μ ; toutefois, l'allure de la courbe d'absorption laisse pressentir un minimum dans cette région. Aucun résultat numérique n'a été donné pour l'absorption des radiations visibles par le soufre.

⁽²⁾ WALTER, Phys. Zeit., 1912, p. 6. — Je reprendrai cette remarque à propos des « longueurs d'onde absolues d'excitation ».

⁽³⁾ PAULI, loc. cit.

excitatrice, on n'observe pas de phosphorescence. Si on sort le sulfure de l'air liquide, qu'on le laisse réchauffer (sans réinsolation), il y a une émission lumineuse intense ⁽¹⁾, c'est un phénomène de thermoluminescence. Tout se passe, aux basses températures, comme si les électrons de photoluminescence de courte durée pouvaient seuls revenir sur leurs niveaux de départ.

Action des rayons infra-rouges, a = ZnS vert (Cu, Na). Une plage de Sulfure de zinc vert fut d'abord insolée aux rayons ultra-violetes dans l'air liquide, puis on supprima la lumière excitatrice ; on fit ensuite agir, à cette température, les rayons infra-rouges sur une partie seulement de la plage, en couvrant l'autre partie d'un cache opaque. Dans ces conditions, on « éteint » après un fort renforcement d'éclat : après réchauffement, la partie réservée par la cache paraît seule lumineuse.

D'autre part, on plaçait dans l'air liquide une plage de ce même sulfure ; puis, réservant une partie de la plage par un cache, on fit d'abord agir les rayons infra-rouges. Enlevant ensuite le cache, on insola très légèrement aux rayons ultra-violetes. Pendant cette insolation de même qu'après réchauffement, on ne constate aucune différence dans les émissions lumineuses des deux parties. Avec l'explication proposée, les électrons photoélectriques du soufre resteraient fortement attirés vers leurs niveaux de départ, ce qui est conforme aux indications données plus haut.

b = ZnS violet ⁽²⁾. Je rappelle que la durée de photoluminescence de ce composé n'est que d'une courte fraction de seconde, à la température ordinaire.

Si l'on insole dans l'air liquide (à l'aide de la lampe à mercure munie du filtre à l'oxyde de nickel), ce sulfure garde une belle luminosité violette. Si on laisse réchauffer, à l'abri de la lumière excitatrice, on observe une thermoluminescence violette intense puis une belle thermoluminescence verte, provenant sans doute de centres phosphorogènes non transformés par la calcination.

D'autre part, j'insole, dans l'air liquide, ce sulfure (lampe à mercure, filtre à oxyde de nickel). Puis, supprimant cette insolation, je fais agir pendant quelques secondes et toujours dans l'air liquide, le faisceau d'un arc entre charbons ayant traversé un épais condenseur de verre. Laissant réchauffer, on constate qu'il n'y a plus de thermoluminescence violette tandis que la thermoluminescence verte subsiste. Ici, en ce qui concerne les centres à photoluminescence violette, l'action excitatrice du faisceau lumineux émis par l'arc est faible (loi de Stokes), tandis que l'action extinctrice est prépondérante et s'opère par toutes les radiations visibles. Il n'en est pas de même pour les centres à photoluminescence verte.

⁽¹⁾ Le Roux, C. R., 140, p. 84, 239-1905.

⁽²⁾ Ce sulfure peut s'obtenir par calcination prolongée à 1300-1400° du sulfure de zinc vert (Cu, Na). En plus des centres à photoluminescence violette, il subsiste un certain nombre de centres à photoluminescence verte.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'INTENSITÉ DE LA FLUORESCENCE DE DIVERS COMPOSÉS MINÉRAUX A ADDITIONS PHOSPHOROGÈNES.

Exposé de la question. — Courbes de variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la température (fluorine, sulfures et oxyde de zinc, sulfures alcalino-terreux, willémite, rubis). — Examen des courbes. — Diverses explications possibles de la baisse de fluorescence par l'élévation de température. — Mesures de conductibilités à diverses températures et choix d'une explication. — Remarque.

Exposé de la question. — Les premières observations faites à ce sujet proviennent d'un essai bien connu d'Ed. BECQUEREL ⁽¹⁾. Ce physicien avait préparé un échantillon de sulfure de strontium, pour lequel la composition de la lumière émise variait d'une façon frappante avec la température. A -20° , la teinte était violet-sombre, l'éclat intense; à $+20^{\circ}$, bleu-violet; à $+40^{\circ}$, bleu-clair; à $+70^{\circ}$, vert; à $+90^{\circ}$, vert-jaune; à $+100^{\circ}$, jaune; à $+200^{\circ}$, orangé, éclat très faible. Après refroidissement, on pouvait renouveler l'expérience. Ed. BECQUEREL et d'autres observateurs dans la suite, donnèrent de nouveaux exemples, moins frappants.

L'étude de ce phénomène resta sans progresser jusqu'au travail de LÉNARD et KLATT ⁽²⁾. Ces auteurs ont étudié uniquement la phosphorescence des sulfures alcalino-terreux; mais leurs observations ont porté sur de nombreuses préparations, contenant des phosphorogènes divers (Bi, Cu, Mn, Pb, etc...) Opérant à quelques températures bien déterminées (-180° — 45° , $+17^{\circ}$, $+100^{\circ}$, $+200^{\circ}$, $+300^{\circ}$, $+400^{\circ}$), ils ont établi que la position de chaque bande d'émission est sensiblement indépendante de la température, mais non l'intensité relative des bandes ni par conséquent la couleur de la phosphorescence pour un corps possédant plusieurs bandes de phosphorescence. Pour ces auteurs, il y a pour chaque bande, une « limite supérieure d'inductibilité » qui est souvent assez élevée mais qui tombe à 100° pour certaines bandes (BaS-Pb ou BaS-Bi).

⁽¹⁾ Ed. BECQUEREL, *La lumière*, T. I, p. 386, 1867.

⁽²⁾ LÉNARD et KLATT, *Drude's Ann.*, 15, 1904.

Plus récemment, NICHOLS et MERRITT ⁽¹⁾, dans une de leurs nombreuses séries de mesures de photoluminescence, ont tracé des courbes des variations, avec la température, des intensités des différentes régions d'une même bande de fluorescence. Ces expérimentateurs ont opéré entre + 20° et — 180°, sur le sulfure de zinc, le sulfure de baryum (Bi, K), le sulfure de strontium (Bi, Na) et la willémitte naturelle (silicate de zinc). Ils ont obtenu des courbes complexes qui diffèrent pour les diverses régions de la même bande mais qui ne se traduisent, pour les longueurs d'onde des maxima des bandes, que par de légers déplacements de l'ordre de quelques $\mu\mu$. Ces déplacements apparaissent surtout aux basses températures.

Dans un travail analogue au précédent, PIERCE, opérant entre + 20° et + 120°, ne trouva pas de déplacement du maximum pour la bande verte de fluorescence du sulfure de zinc ⁽²⁾. Dans ces deux publications, on ne donne pas de chiffres concernant l'intensité totale de la lumière émise pour chaque bande.

LE ROUX ⁽³⁾ a montré que, pour certains sulfures phosphorescents alcalino-terreux, l'éclairement dans l'air liquide n'éveille pas de photoluminescence, mais qu'il s'en manifeste par réchauffement dans l'obscurité. On a déjà rencontré ce phénomène dans la première partie de ce travail.

Je rappellerai enfin le remarquable effet de rétrécissement de certaines bandes floues de phosphorescence, observé aux basses températures par H. et J. BECQUEREL, et KAMERLING ONNES, principalement sur les sels d'uranyle ; il y a, en même temps, un léger déplacement vers les petites longueurs d'onde. Les mêmes faits se retrouvent, pour les spectres d'absorption des sels d'uranyle. Ce rétrécissement n'est pas observable sur les larges bandes d'émission de phosphorescence comme celles des sulfures, mais on le retrouve avec certains composés minéraux tels que la Chlorophane (pour les bandes étroites rouges et vertes).

Etude expérimentale de la variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la température. — Je me suis d'abord proposé de tracer les courbes des variations avec la température des intensités de fluorescence de divers composés. J'opérais sur une bande unique et sur la totalité de la lumière émise par cette bande.

J'ai utilisé un dispositif photométrique sans écran diffusant, qui avait été appliqué pendant la guerre par MM. BUISSON et FABRY pour des contrôles de luminosité de sulfures de zinc radifères. Ce dispositif offre notamment le grand avantage de ne pas gaspiller la lumière. J'ai employé l'appareil définitif tel qu'il a été construit par MM. Jobin et Yvon.

⁽¹⁾ NICHOLS et MERRITT, Phys. Rev., 1910, p. 510.

⁽²⁾ PIERCE, Phys. Rev., 1911, p. 115-152. — Je ferai remarquer que l'on pourrait expliquer un léger déplacement du maximum par l'influence de la température sur l'énergie cinétique de l'électron libéré. Entre 180° et 0°, on pourrait concevoir ainsi un déplacement $\Delta\nu$ tel que

$$h \cdot \Delta\nu = \frac{3}{2} R (T_1 - T_2) \quad \text{d'où} \quad \Delta\nu = 0,05 \cdot 10^{14}$$

qui correspond bien à un déplacement de longueur d'onde de quelques $\mu\mu$. Toutefois, il est probable que le phénomène est plus complexe.

⁽³⁾ LE ROUX, C. R., p. 84, 239, 1905.

Les variations de température étaient toujours assez lentes (généralement voisines du degré par minute) pour permettre l'égalisation ; dans divers essais, en déplaçant le niveau du réservoir du thermomètre de 1 centimètre, on observa une variation moyenne de 2°.5. La température peut être considérée comme déterminée avec cette précision moyenne de quelques degrés.

Aux basses températures, on plaçait la limaille dans un vase Dewar non argenté, la substance S_1 étant contre la paroi inférieure ; l'observation se faisait au travers des parois du vase, le refroidissement était obtenu par l'air liquide et l'on se servait d'un thermomètre au pentane. Aux températures élevées, on utilisait un vase cylindrique de laiton, portant une fenêtre en mica mince, et chauffé à l'aide d'un petit brûleur ; on se servait d'un thermomètre à mercure à atmosphère d'azote pouvant aller jusqu'à 450°, température qu'il n'a pas été nécessaire d'atteindre.

La substance S_1 présentait une face plane de 1 centimètre carré environ. Dans le cas de poudres, on employait une petite capsule métallique à couvercle de mica mince.

Aucune difficulté particulière ne fut rencontrée. Il fallait ne commencer les mesures qu'après au moins une demi-heure de repos de l'œil dans l'obscurité. On évitait toute lumière étrangère ; en particulier, on a dû teindre en noir le coton qui présente sans cela une vive fluorescence violette, même à la température ordinaire. Aux basses températures, on s'opposait au dépôt de neige sur les parois externes du vase Dewar par des lavages à l'alcool.

La précision des mesures de luminosité est variable ; elle est moins bonne dans l'évaluation des très faibles luminosités, surtout pour les radiations rouges et violettes, à la limite de la sensibilité de l'œil. Cependant, on peut se faire une idée de cette précision en considérant les mesures faites dans la région de l'angle moyen de croisement des nicols, 45°. On trouve expérimentalement que diverses mesures successives sont comprises dans une intervalle de 2°. De la relation

$$I = I_0 \cos^2 \alpha$$

on tire

$$\frac{dI}{I} = \frac{-2I_0 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha}{I_0 \cos^2 \alpha} = -2 \operatorname{tg} \alpha d\alpha$$

pour

$$\alpha = 45^\circ \qquad \operatorname{tg} \alpha = 1 \qquad \frac{dI}{I} = -2d\alpha$$

L'écart d'une valeur expérimentale extrême avec la valeur moyenne est donc :

$$2 \times 1 \times \frac{2\pi}{360} < \frac{4}{100}.$$

Chaque point des différentes courbes correspond à la moyenne de 4 ou 5 lectures.

Fluorines. — A la température ordinaire, sous l'excitation par les rayons lumineux traversant le filtre à l'oxyde de nickel (0,36 environ), certaines variétés

sont fluorescentes, d'autres ne le sont point. Parmi les premières, j'ai rencontré des échantillons de fluorines de couleur violette de Durham (Angleterre) et d'Auvergne, des fluorines de couleur verte plus ou moins foncée provenant de différentes régions de l'Auvergne ; une fluorine jaune de Freiberg (Saxe) ne présentait qu'une fluorescence très faible. Au contraire, divers échantillons de fluorines incolores, une fluorine rose du Saint-Gothard, n'étaient pas fluorescentes.

À l'examen spectroscopique, les variétés fluorescentes ne présentaient à la température ordinaire, qu'une seule bande violette. La largeur apparente de cette bande dépend de la puissance de l'excitation ; elle s'étendait jusque dans le début du vert lorsqu'on poussait momentanément la lampe à mercure.

Mais, à l'examen aux basses températures (inférieures à -100°), j'ai vu apparaître dans toutes les fluorines examinées, sans exception, une nouvelle large bande généralement très intense, qui s'étend du rouge jusque dans le vert. Cette bande était nettement séparée de la bande violette, dans les conditions ordinaires d'excitation ; son apparition n'est pas liée à une diminution de l'intensité de la bande violette, ainsi qu'il résulte notamment des courbes qui vont être données.

Cette bande unique rouge-verte est distincte du système de bandes étroites situées dans le rouge et dans le vert et observées par Ed. BECQUEREL ⁽¹⁾, à la température ordinaire, sur certaines fluorines. Ces bandes étroites ont été attribuées dans la suite, d'après les recherches de G. URBAIN ⁽²⁾, principalement au samarium. Elles apparaissent dans le phosphoroscope pour les grandes vitesses de rotation, alors que la bande violette apparaît pour des vitesses bien moindres. J'ai pu observer les fluorines d'Ed. Becquerel au laboratoire de Physique du Muséum ; elles ne donnent pas à la température ordinaire ces bandes étroites sous l'excitation par les rayons ayant traversé un filtre à l'oxyde de nickel. Au contraire, avec certaines fluorines, donnant aux basses températures une bande unique rouge-verte particulièrement intense, on n'observe pas à l'examen au phosphoroscope à la température ordinaire, d'émission dans le rouge et dans le vert. De plus, la bande rouge-verte unique ne semble présenter aucune résolution à l'examen au moyen d'un spectroscopie très dispersif.

Je pense donc, en accord avec une remarque déjà faite par Ed. BECQUEREL, que c'est la partie moyenne du spectre qui excite spécialement le système de bandes étroites. Ce système de bandes n'intervient pas dans mes mesures et la bande unique rouge-verte que j'ai signalée n'est observable qu'aux basses températures.

J'ai voulu rechercher les phosphorogènes producteurs de la bande violette et de la bande rouge-verte. J'ai dans ce but essayé de préparer des fluorines photoluminescentes synthétiques, mais elles ne présentaient qu'une fluorescence très faible. J'ai abandonné ces essais après avoir constaté qu'une fluorine naturelle d'une belle luminescence violette, chauffée quelques instants à haute température dans un creuset de platine ne donna plus qu'une fluorescence verte faible.

Je pense toutefois que la bande violette provient du manganèse. Quant à la

(¹) Ed. BECQUEREL, *La Lumière*, Tome I, p. 360. — Becquerel notait comme les plus intenses une bande dans le rouge et 2 bandes dans le vert.

(²) G. URBAIN, *Le Radium*, 1906-1907.

bande rouge-verte, il faut l'attribuer à un corps de propriétés chimiques assez voisines du calcium, puisque cette bande se retrouve avec toutes les fluorines. On est, ainsi conduit à l'attribuer avec vraisemblance à une terre rare, bien que les spectrogrammes d'excitation par les rayons cathodiques, obtenus par G. URBAIN soient composés de lignes ou de bandes fines. Il est vrai que cette bande rouge-verte provient sans doute d'un électron appartenant à une région particulièrement extérieure de l'atome, étant donné la grande sensibilité de l'émission à l'élévation de température.

La fluorine se prête particulièrement bien au tracé des courbes des variations avec la température des intensités de fluorescences à cause de l'intensité et de la sensibilité à l'élévation de température de ses bandes de fluorescence, et du fait que sa phosphorescence est négligeable dans les conditions d'excitation utilisées.

C'est pourquoi j'ai choisi la fluorine pour voir si les courbes correspondant à des échantillons de diverses origines sont superposables. On verra, d'après le tracé des courbes, que les différences semblent dépasser les erreurs expérimentales.

Pour tous les échantillons étudiés, la thermoluminescence était détruite par une chauffe préalable.

a) Bande violette.

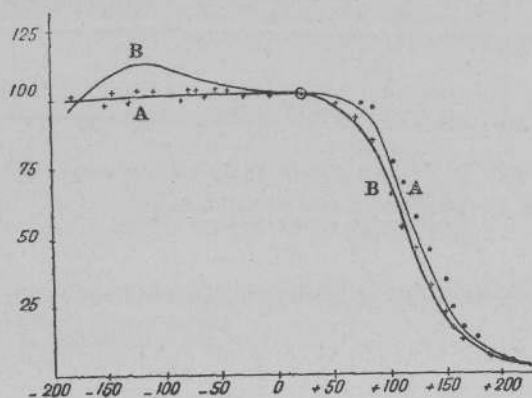


Fig. 6. — Fluorines. Bandes de fluorescence violette.

A/Fluorine violette (Durham)

B/Fluorine verte (Auvergne).

Les points et les croix sont tous relatifs à la fluorine A.

Les croix correspondent à l'échauffement, les points au refroidissement ; on ne peut pas pratiquement noter les points pendant le refroidissement aux basses températures. Le tracé des courbes, aux températures supérieures à la température ordinaire, est fait en utilisant tous les points de chauffe et de refroidissement.

Aux basses températures, étant donné l'apparition de la bande rouge-verte, le faisceau d'émission de fluorescence était filtré à travers une solution de violet de

méthyle; cette solution, bien qu'ayant une bande étroite de transmission dans l'extrême rouge, absorbe entièrement la bande d'émission rouge-verte pour une épaisseur et une concentration ramenant approximativement à moitié l'intensité de la bande violette.

D'une manière générale, il ne s'agit dans mes mesures que de suivre la variation de l'intensité lumineuse avec la température. On a pris ici pour point commun aux deux courbes le point correspondant à la température ordinaire. Ce point servait aussi de raccord, chaque courbe étant faite en deux parties, l'une relative aux basses températures, l'autre aux températures élevées.

b) Bande rouge-verte.

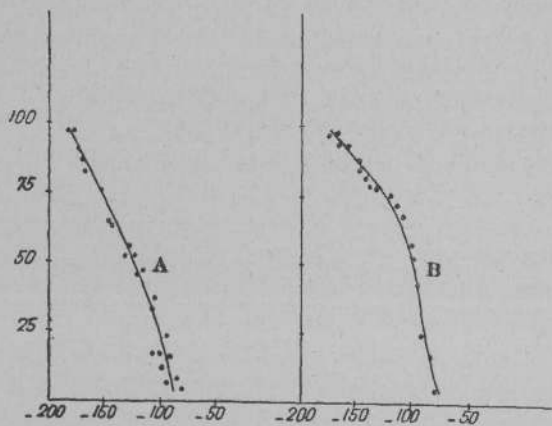


Fig. 7. — Fluorines. Bandes de fluorescence rouge-verte.

A/Fluorine rose (St-Gothard).
B/Fluorine verte (Auvergne).

La fluorine A n'émettait pas la bande violette; la bande rouge-verte était assez intense.

La fluorine B émettait la bande violette, ce qui a rendu nécessaire l'interposition d'une solution-filtre de bichromate de potasse. La bande rouge-verte était particulièrement intense. Cependant on a donné sur les deux courbes les mêmes valeurs aux intensités de fluorescence des deux fluorines à la température la plus basse étudiée.

La source étalon était un échantillon de la fluorine rose placé dans un vase Dewar non argenté, à même dans l'air liquide. Les bandes d'absorption de l'air liquide ne gênaient en rien les comparaisons, car elles ne modifiaient pas la teinte générale de la lumière émise.

Remarques: Avant de donner les courbes relatives à d'autres composés, je ferai ici deux remarques importantes sur les phénomènes de thermoluminescence, présentés notamment par les fluorines.

On sait que, lorsqu'on chauffe progressivement une fluorine, particulièrement

certaines variétés vertes (chlorophane) ou violettes, on commence à noter une très faible luminosité qui apparaît généralement vers 50° ; la luminosité croît ensuite peu à peu, elle passe par un maximum puis s'abaisse. Le maximum est souvent ainsi atteint pour une température dépassant 200° (on peut insoler la fluorine par des rayons ultra-violet traversant le filtre à l'oxyde de nickel sans obtenir de renforcement d'éclat sensible).

Une fois l'émission de thermoluminescence terminée, on peut observer que la fluorine est décolorée. Par refroidissement, elle reprend ses propriétés photoluminescentes.

Si l'on observe le spectre de thermoluminescence, on peut, comme Ed. BECQUEREL, noter le système de bandes étroites placé dans le rouge et le vert, et la bande violette; cette dernière bande disparaît d'ailleurs après les premières. On n'observe pas la large bande unique rouge-verte, ce qui ne doit pas surprendre étant donné que ses propriétés photoluminescentes cessent dès -80° . Le fait que l'émission de thermoluminescence a le même spectre complexe que l'émission de photo-luminescence, montre qu'il s'agit des mêmes modifications. Or, la thermoluminescence est encore très intense à des températures auxquelles la photoluminescence est presque nulle. Ce dernier point apparaît d'une manière frappante dans l'essai suivant sur la thermoluminescence verdâtre des verres colorés en brun ou en violet par l'action des sels de radium (cette thermoluminescence ne devient visible que pour des températures dépassant 200°):

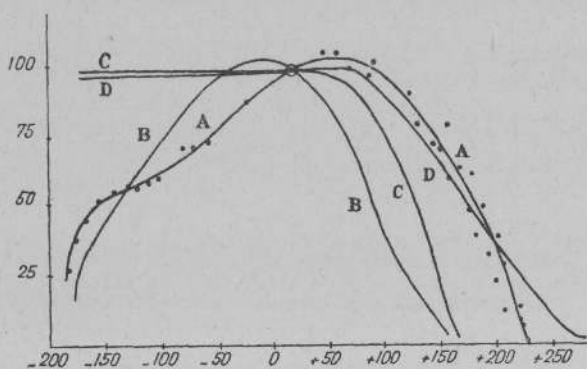


Fig. 8.

A/	Sulfures de zinc (Cu, Na), phosphorescence verte
B/	» » » » violette
C/	» » » » jaune
D/	» » » » rouge-orangé.

Un tube de verre ainsi coloré, tenu à la main par un bout, est chauffé à l'autre bout au rouge-sombre dans un brûleur. Je porte ensuite le tube devant la source de rayons ultra-violet. J'observe le long du tube que la fluorescence, verdâtre aussi, devient insensible à l'endroit où la thermoluminescence est le plus intense.

J'essaierai plus loin de rendre compte de certaines des particularités des phé-

Les sulfures C et D se différencient des sulfures A et B par une baisse de luminosité bien moins rapide aux basses températures. Leur préparation est spéciale et non décrite.

L'oxyde de zinc que j'ai préparé n'était pas phosphorescent ; sa fluorescence était assez belle quoique bien inférieure à celle des sulfures de zinc. A l'examen spectral, cette lumière présentait une bande unique rouge-verte.

Le sulfure de zinc B' était remarquablement triboluminescent.

Sulfures alcalino-terreux. — Pour le sulfure de calcium, la luminosité observée pendant l'élévation de température a été inférieure à la luminosité pendant le refroidissement. Ce fait n'a pas été retrouvé pour l'échantillon de sulfure de baryum.

L'examen au spectroscope de la lumière de fluorescence émise par le sulfure de calcium pouvait faire supposer la présence de 2 bandes d'émission ; l'une ayant un maximum dans le vert et l'autre dans le violet, ces deux bandes empiétant l'une sur l'autre dans la région bleue. Mais les intensités de fluorescence de ces deux bandes semblaient varier parallèlement car aucun changement de teinte ne fut observé par élévation de température.

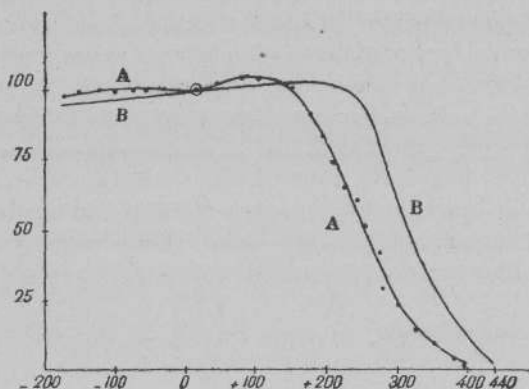


Fig. 11. — Willémitte et rubis

A/Willémitte (Silicate de zinc naturel), fluorescence verte
B/Rubis artificiel, fluorescence rouge,

Willémitte et rubis. — Le phosphorogène de la willémitte n'est pas connu, mais c'est probablement le cuivre. L'émission de fluorescence se compose d'une seule bande verte diffuse. La willémitte cristallise dans le système rhomboédrique et, comme l'on emploie un cristal unique, la lumière de fluorescence doit être partiellement polarisée⁽¹⁾. L'observation est ici peu commode à cause de la diffusion de la bande. Toutefois, par sécurité, j'ai renoncé à employer, comme source d'étalon dans cette série de mesures un deuxième morceau de willémitte : le nicol tournant N, étant, dans l'appareil utilisé, placé de suite après la source étalon il est évi-

⁽¹⁾ Voir notamment à ce sujet H. BECQUEREL, C. R., 1907, et STEFAN MEYER, Phys. Zeit., 1909.

dent que la lumière émise par celle-ci ne doit pas être polarisée ; une polarisation partielle entraînerait une erreur. Je me suis servi de sulfure de zinc vert.

Le rubis artificiel contenait 0,5 parties d'oxyde de chrome pour 100 parties d'alumine. Aux rayons ultra-violet, c'était l'échantillon donnant le plus vif éclat parmi une série de rubis dont les teneurs en oxyde de chrome variaient entre 0.1 et 10 % d'alumine ⁽¹⁾. L'examen spectral montrait une raie rouge très lumineuse et une bande floue rouge bien moins intense, peut-être complexe de longueur d'onde légèrement inférieure à celle de la raie. Etant donné la faible luminosité de cette bande et le fait qu'elle semblait suivre les variations de la raie lumineuse, j'ai admis que les mesures se rapportent à une seule émission. Les conditions des mesures sont moins bonnes pour le rubis que pour les autres corps ; cela provient de ce que l'œil est peu sensible dans le rouge extrême, que les températures sont relativement élevées et que vers 430°, l'émission thermique rouge commence à devenir visible.

Examen des courbes. — La forme extrêmement diverse de ces courbes frappe au premier abord et rend incertaines les conclusions.

On peut cependant remarquer qu'aux basses températures la luminosité des substances phosphorescentes (pendant l'excitation par les rayons ultra-violet) éprouve généralement une baisse. Les substances dites fluorescentes n'éprouvent pas de baisse nette, toutefois, si certaines augmentent rapidement de luminosité d'autres restent sensiblement constantes ; mais la luminosité de certaines substances phosphorescentes reste constante, l'une d'elles BaS (Bi, Na) augmente.

On ne peut donc chercher à différencier ainsi, d'une manière simple ces deux catégories de substances. D'ailleurs, aux basses températures, le sulfure de zinc vert bien que très lumineux encore pendant l'excitation, n'a plus qu'une phosphorescence très brève ⁽²⁾.

Au point de vue général de mon travail, la disparition de la luminosité quand la température croît est le point à examiner le plus attentivement.

Cette disparition a lieu pour des températures assez peu élevées. Si l'on considère les températures auxquelles pratiquement on n'observait plus de fluorescence on ne peut faire aucun groupement de substances entre la température de l'air liquide et + 400°. Pour un même diluant, il peut y avoir un écart de plusieurs centaines de degrés pour différentes bandes. C'est le rubis dont la fluorescence subsiste à la plus haute température, ensuite viennent la willémite et le sulfure du calcium. La bande rouge-verte de la fluorine disparaît à très basse température ; c'est, je crois, le seul composé minéral à phosphorogène, dont la fluorescence ait déjà disparu à la température ordinaire.

La vitesse de la baisse de luminosité est généralement très grande ; si on examine différentes substances, cette vitesse ne paraît pas décroître quand la température moyenne de la région de baisse augmente.

⁽¹⁾ Je remercie M. Rossignol de m'avoir fourni ces échantillons, qu'il avait fait préparer pour un autre travail sur la fluorescence.

⁽²⁾ Voir première partie, remarque III.

J'ai d'autre part tracé les courbes donnant le logarithme de l'intensité de la fluorescence en fonction de la température. Elles présentent, pour la région des températures élevées, une forme convexe. Seule la courbe logarithmique relative à la bande violette de la fluorine est rectiligne ; la variation de l'intensité de fluorescence peut donc se traduire dans ce cas particulier par l'exponentielle :

$$I = ae^{-bT}.$$

Enfin, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, il paraît y avoir des différences dépassant les erreurs expérimentales entre les tracés des courbes correspondant à des échantillons de diverses origines pour un même diluant et un même phosphorogène (fluorines).

Diverses explications possibles de la baisse de fluorescence par élévation de température. —

A) La première explication qui vient à l'esprit est d'admettre la destruction du complexe phosphorogène lorsque la température croît.

Dans cette hypothèse, il est bien évident que l'on ne peut pas admettre que tous les groupes complexes sont dans le même état, car ils devraient tous se décomposer à la même température. Or, cela n'a pas lieu.

Il faut donc considérer des groupes actifs et des groupes neutres, les groupes actifs se trouvant dans un état proche de l'état critique de décomposition. Le même problème se retrouve dans l'étude de la cinétique et de l'équilibre dans les réactions chimiques (VAN'T HOFF).

On sait que VAN'T HOFF a déduit des principes de la thermodynamique la formule du déplacement de l'équilibre par variation de température. Si l'on désigne par U la variation d'énergie interne et par k la constante de l'équilibre isotherme, on a la relation :

$$\frac{d \log k}{dT} = - \frac{U}{RT^2}$$

relative aux systèmes homogènes gazeux à volume constant ou avec solutions étendues. Dans le cas où U ne varie sensiblement pas avec T (faibles écarts de température) on en déduit :

$$\log k = \frac{U}{RT} + \log C \quad k = C \frac{e^{\frac{U}{RT}}}{RT}.$$

GIBBS a montré que l'on peut déduire les relations de la thermodynamique classique du théorème de Boltzmann qui répond à la question suivante : Un système de n molécules se trouvant dans des conditions physiques bien déterminées, combien s'en trouve-t-il dont l'état présente un certain écart avec l'état moyen ?

Ce théorème est une généralisation d'un théorème de Maxwell qui assimile simplement les molécules à des points matériels et donne les écarts avec la vitesse moyenne ; mais, Boltzmann considère la molécule non plus comme un simple point matériel, mais comme un ensemble aussi complexe que l'on veut.

R. MARCELIN notamment (*Annales de Physique*, 1915) a montré que l'on retrouve aisément la forme de l'expression de VAN'T HOFF en se servant de l'expression donnée par Gibbs de la règle de Boltzmann ⁽¹⁾.

L'hypothèse A conduit ainsi à rechercher si la loi de distribution du complexe phosphorogène peut être mise sous une forme analogue, en considérant que le complexe phosphorogène forme avec le sulfure de zinc par exemple, un système homogène dilué. On devrait aussi retrouver la même loi de variation en considérant un simple atome phosphorogène dont un électron atteindrait un certain niveau critique par élévation de température.

La loi de disparition de la fluorescence serait donc probablement de la forme :

$$I = ae^{\frac{b}{T}}$$

La courbe :

$$\text{Log } I = c + \frac{b}{T}$$

serait du genre hyperbole à asymptote parallèle à l'axe des températures. Or, on a vu qu'aucune des courbes donnant le logarithme de l'intensité de fluorescence en fonction de la température n'a cette allure.

De plus, l'hypothèse A explique mal que l'augmentation de conductibilité sous l'action de la lumière ne semble pas disparaître lorsque la température croît, comme on le verra plus loin.

Elle ne rend pas compte du fait déjà signalé que la thermoluminescence peut être forte à des températures auxquelles la fluorescence est presque nulle, l'identité de certains spectres complexes de fluorescence et de thermoluminescence montrant qu'il s'agit bien là cependant des mêmes modifications. On ne peut concevoir que le complexe se reforme à une température où il est instable.

Toutefois, cette hypothèse expliquerait très simplement pourquoi différentes bandes de fluorescence d'un même diluant peuvent disparaître à des températures différentes : elles appartiendraient à des complexes de stabilités différentes.

⁽¹⁾ BOLTZMANN exprime que les molécules sont en nombre d'autant plus petit qu'elles se trouvent dans un état plus éloigné de l'état moyen.

La forme donnée par Gibbs pour le nombre n de molécules à l'intérieur d'une « extension en phase » de dimension finie Ω est :

$$n = \int_{\Omega} \exp. \left(-\frac{A}{RT} - \frac{N\varepsilon}{RT} \right) dw$$

où dw est la dimension d'un élément d'extension en phase, A l'affinité selon Gibbs (énergie utilisable ; voir J. PERRIN, *Les Principes*), R la constante des gaz, N le nombre d'Avogadro, ε l'énergie de la molécule dans l'élément considéré.

M. MARCELIN fait remarquer que l'expression $\exp. \left(-\frac{A}{RT} \right)$ n'étant fonction que de l'état global du système, on peut la faire sortir de l'intégrale — d'où la forme :

$$n = \exp. \left(-\frac{A}{RT} \right) \int_{\Omega} \exp. \left(-\frac{N\varepsilon}{RT} \right) dw.$$

B) On peut aussi supposer, avec LÉNARD, « une limite supérieure d'inductibilité » c'est-à-dire admettre que le détachement de l'électron ne s'effectuerait plus lorsque la température croît. Cette explication serait très claire s'il y avait parallèlement un déplacement ou une disparition de la bande d'absorption correspondant à l'excitation. Il est difficile de caractériser ces bandes dans l'absorption des corps étudiés mais on sait qu'en général les déplacements des bandes d'absorption des corps solides, pour des écarts de température d'une centaine de degrés, sont faibles.

Un fort déplacement de cette bande d'absorption étant improbable, il faut imaginer que l'absorption ne produit plus l'expulsion lointaine de l'électron. On peut, par exemple, admettre que les atomes du diluant, par leur rapprochement, s'opposent à cette sortie ; ce fait a été évoqué dernièrement par BOHR pour expliquer certaines particularités du spectre de l'hydrogène, mais, dans ce dernier cas, il s'agit d'atomes tous identiques.

L'hypothèse B rend cependant bien compte du phénomène de thermoluminescence rappelé ci-dessus ; elle répond aussi à l'objection relative aux différentes bandes d'un même diluant.

Les courbes de luminosité que j'ai tracées ne permettent pas de contrôler cette explication ; j'ai cherché à la contrôler par des mesures de conductibilité. L'hypothèse est difficile à concilier avec le fait que l'augmentation de conductibilité sous l'action de la lumière persiste et semble même s'accroître lorsque la température s'élève. Je lui préfère l'explication suivante, qui est plus simple :

C) Cette troisième explication suppose que, lorsque la température croît, il se produit des phénomènes liés à une augmentation de conductibilité et analogues à ceux produits par la lumière rouge dans les sulfures.

On sait que la plupart des substances dites isolantes perdent cette propriété lorsque la température s'élève. Je reproduis à ce sujet quelques données concernant les substances diluantes considérées dans ce travail :

	Résistivités ω/cm	
	—	
Fluorine incolore (1).....	20°	∞
	100°	400 . 10 ¹¹
	150°	0,7 . 10 ¹¹

Sulfures. — GUINCHANT (2) a montré que la plupart des sulfures synthétiques ou naturels ont une résistance rapidement décroissante avec la température. Ainsi, pour le sulfure d'étain :

Résistivités ω/cm	963	696	362	123	65	18,4	5,8	1,7
Températures	15°	50	100	190	240	321	414	550

(1) J. CURIE, voir Recueil des Constantes (Soc. de Phys.), p. 593.

(2) GUINCHANT, C. R., 1902.

Verre et quartz fondu (*).

Températures	Résistivités ω/cm quartz fondu	Résistivités ω/cm verre
150	2.10^{14}	5.10^{14}
200	2.10^{14}	5.10^9
230	$1.8.10^{14}$	1.10^3
260	1.10^{14}	2.10^7
350	7.10^{13}	très faible
450	5.10^{10}	*

La willémite est un silicate comme le verre. Le rubis (diluant ; alumine fondue) peut être comparé au quartz fondu. Je n'ai pu réunir pour l'alumine elle-même que les chiffres concernant la résistance d'une plaque de corindon incolore (*) perpendiculaire à l'axe, dimensions $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$, et entre 830° et 1305° seulement :

Température	Résistance ω corindon pp. à l'axe	Résistance ω quartz pp. à l'axe plaque identique
830°	275.000	323.000
1305°	3.300	1.860

Aucun type de formule générale satisfaisant n'a été donné pour traduire ces augmentations de conductibilité.

Le mécanisme électronique de l'explication proposée C consisterait encore à faire intervenir en remplacement de l'électron de fluorescence un électron du diluant plus rapproché du centre fluorogène, ce dernier électron étant soumis à une certaine attraction de la molécule du diluant dont il provient (voir la première partie de cette publication).

Il est certain qu'une émission électronique intense étrangère doit avoir une répercussion sur l'émission électronique de fluorescence, en admettant que cette dernière subsiste lorsque la température croît ; les mesures de conductibilité que je vais exposer sont favorables à cette manière de voir. De plus, je ferai remarquer ici que la substance dont la luminosité disparaît à la plus haute température est le rubis, alors que l'alumine est précisément un des meilleurs isolants aux hautes températures.

L'objection des domaines de températures différents pour les différentes bandes d'un même diluant se traduirait par le fait que les bandes « froides » seraient dues à des électrons particulièrement faciles à remplacer (électrons du fluorogène très écartés du centre, par exemple).

Pour expliquer que la thermoluminescence puisse être forte à des températures auxquelles la fluorescence est presque nulle (*), il faut admettre ici que la thermoluminescence provient de quelques rentrées électroniques favorables parmi un grand

(*) HAWEY CURTISS, Publ. Bureau of Standards U. S. A.

(*) DOELTER, Tab. Ann. de Constantes, 1910, p. 588.

(*) Pour les bandes violettes de la fluorine, les courbes de fluorescence sont asymptotiques à l'axe des températures ; pour les verres, la fluorescence était trop faible pour en faire l'étude mais il doit en être de même si l'on en juge d'après la courbe de la willémite.

nombre qui ne sont pas accompagnés d'émission lumineuse ; cela semble possible étant donné la forte coloration des substances considérées et la brièveté de leur émission de thermoluminescence.

Mesures de conductibilités à différentes températures et choix d'une explication. — J'ai opéré avec le sulfure de zinc vert, déjà utilisé, dont la fluorescence était particulièrement remarquable. Le dispositif des mesures fut celui décrit au début de ce travail (v. p. 19), mais l'élévation de température ne permit pas de conserver l'isolement à l'ombre. On posait simplement sur le plateau M trois petites plaquettes de mica de 1 centimètre de large et de 1/2 millimètre d'épaisseur ; le tout était recouvert d'une couche de sulfure de zinc de 1 mm. 5 d'épaisseur et la tension employée fut de 180 volts seulement ; les bords de la grille G, simplement posée sur le sulfure, étaient chargés par des petits poids. On réalisa ainsi une stabilité suffisante pour faire les connexions ; mais, il s'ensuit que la valeur de la conductibilité sous l'action de la lumière était assez faible à la température ordinaire, ce qui était d'ailleurs nécessaire car cette conductibilité croissait fortement avec la température.

L'ensemble formé par le plateau M, le disque D et la grille G fut placé dans une petite étuve en carton d'amiante, d'un volume de 1 litre environ, portant à sa partie supérieure une fenêtre de mica. Un thermomètre à réservoir de mercure excessivement petit était placé parallèlement à la grille et à environ 1 millimètre au-dessus.

Je donne ci-dessous une des séries de résultats (unité ampère $\times 10^{-12}$) : à chaque température, la conductibilité propre était mesurée 30 secondes après la mise de la tension puis, de suite après, on mesurait la conductibilité sous l'action de la lumière.

Températures	Intensité du courant de conductibilité propre	Intensité du courant de conductibilité sous l'action de la lumière	Différences
—	—	—	—
50°	133	330	198
65	59	155	96
90	68	142	73
115	102	185	83
140	122	208	86
165	110	281	171
190	132	297	265
215	450	928	478
230	485	1 120	635
Refroidissement			
135	16	89	63
60	6	56	50

Dans une expérience où le plateau portant le sulfure était chauffé directement, on a pu atteindre des températures plus élevées (300°? températures non mesurées) :

20°	60	224	164
300	1 610	4 130	2 520

Il est probable que les baisses des conductibilités observées au début du chauffage sont dues au départ de l'humidité ; le même fait explique, au moins en partie,

les nombres obtenus pendant le refroidissement. J. CURIE ⁽¹⁾ a montré toute l'importance des traces d'humidité internes dans les études de conductibilité des cristaux (blende, fluorine, quartz, etc.); bien que j'aie au préalable soigneusement desséché le sulfure de zinc, il a pu reprendre rapidement de l'humidité pendant l'étendage, l'hygroscopicité étant accentuée par l'extrême finesse du grain. C'est pourquoi je pense que les mesures ne sont probantes qu'à partir de 100°, où une grande partie de l'humidité doit être éliminée.

Si l'on se reporte à la courbe de fluorescence en fonction de la température de ce sulfure de zinc vert, on voit que la baisse a lieu entre 100° et 230°. Or, dans le même écart de température, l'intensité du courant de conductibilité propre est à peu près quintuplée. De plus l'augmentation de conductibilité sous l'action de la lumière ne décroît pas, bien au contraire, elle devient 7 ou 8 fois plus forte.

Ce dernier point est particulièrement remarquable ⁽²⁾. L'expérience a été répétée plusieurs fois; l'augmentation par élévation de température de la conductibilité sous l'action de la lumière, très nette au-dessus de 100°, s'observait toujours avant l'augmentation de la conductibilité proprement dite. Il est probable que cette augmentation est due à un accroissement d'effet photo-électrique, pouvant provenir d'ailleurs d'atomes non fluorogènes ⁽³⁾. Dans ce cas il faut considérer que la conductibilité du diluant a faire intervenir dans la baisse de luminosité, a plus que décuplé; enfin, il faut noter qu'avec les phénomènes de polarisation les augmentations de conductibilité sont en partie dissimulées.

Ces résultats sont un appui sérieux en faveur de l'explication que j'ai proposée en dernier lieu pour la baisse de luminosité lorsque la température croît; cette baisse serait liée à l'augmentation de conductibilité du milieu. C'est, je crois, un mécanisme électronique analogue à celui que j'ai indiqué qui produit en grande partie la baisse de luminosité.

Remarque. — Pour les sulfures, on pourrait s'attendre à ce que la température pour laquelle il y a extinction atteigne celle correspondant à une émission thermique assez forte de radiations infra-rouges de 12,5 environ. Le pouvoir émissif du sulfure ne peut dépasser celui du corps noir pour aucune radiation; or, d'après la loi

⁽¹⁾ J. CURIE, *Thèse*, 1888.

⁽²⁾ Dans des expériences en cours, je reprends ces mesures en cherchant à éviter autant que possible la polarisation du milieu et les traces d'humidité. Je pense vérifier s'il y a variation de l'effet photoélectrique avec la température pour ces substances faiblement conductrices. J'ai, tout dernièrement, appris que CASE et MERRITT (*Phys. Rev.*, 1921) ont constaté un effet photo-thermo-ionique sur un filament d'audion recouvert d'oxydes.

⁽³⁾ L'augmentation de conductibilité sous l'action de la lumière aux températures peu élevées, semble bien en relation avec l'émission de photoluminescence. LÉNARD (*Ann. der Phys.*, 1909) a, comme on l'a vu, montré qu'il existe un rapport étroit entre l'effet photoélectrique et la phosphorescence; ce physicien a notamment préparé un échantillon de sulfure de calcium très pur, exempt de phosphorogène, pour lequel l'effet photoélectrique était très faible à la température ordinaire. Il est donc probable que la majeure partie de l'augmentation de conductibilité des substances est due au phosphorogène, tout au moins pour des températures voisines de la température ordinaire.

de Wien, à 500° absolu le maximum pour l'émission du corps noir correspondrait à :

$$\lambda_m = \frac{3000}{500} = 6\mu$$

mais à cette température (227° c.) la fluorescence, pour la plupart des sulfures que j'ai étudiés, a disparu ou est fortement affaiblie. Ce nombre 6 μ est trop grand mais il faut considérer que la courbe d'émission thermique est très étendue ; c'est ainsi qu'expérimentalement LANGLEY a pu suivre le rayonnement thermique jusqu'à 1 μ à 178° c. et jusqu'à 2 μ à 0° c. De plus, ces radiations infra-rouges, produites même en petites quantités à l'intérieur du sulfure, peuvent être particulièrement actives.

Mais d'ailleurs, l'intervention des radiations infra-rouges n'est pas nécessaire à *priori*. On peut tout aussi bien concevoir la libération d'électrons nouveaux par le fait, déjà signalé, qu'un certain nombre de molécules du diluant sont écartées de l'état moyen et que certains de leurs électrons peuvent alors franchir le seuil de détachement.

CHAPITRE III

INDICATIONS SUR UN MÉCANISME ÉLECTRONIQUE COMMUN A LA FLUORESCENCE, A LA PHOSPHORESCENCE ET A LA THERMOLUMINESCENCE

L'idée de pénétration de l'électron détaché du groupement phosphorogène dans la molécule du diluant, déjà émise antérieurement par LÉNARD (centres polarisés), permet actuellement une interprétation un peu plus précise des diverses variétés de photoluminescence.

En absorbant l'énergie d'excitation, l'électron se détache du groupement phosphorogène ; certains électrons ainsi libérés pénètrent dans un atome électro-négatif du diluant (S, O, F, etc.) grâce à la tendance qu'ont ces éléments à compléter leurs niveaux électroniques (le soufre, particulièrement).

Suivant les circonstances, plus ou moins favorables, de la mise en présence de l'électron et de l'atome électro-négatif, la pénétration est plus ou moins profonde, l'électron se plaçant sur un des niveaux d'énergie externes de l'atome électro-négatif.

Selon cette position, le retour sera plus ou moins aisé, et l'on observera les phénomènes successifs de fluorescence, de phosphorescence, de thermoluminescence qui traduisent la restitution de l'énergie par l'électron retombant sur le niveau d'énergie de départ du centre phosphorogène. On peut concevoir par exemple que pour les électrons les plus difficiles à détacher (électrons de thermo-luminescence) l'électron avait atteint la ceinture électronique externe de l'atome électro-négatif ⁽¹⁾.

(1) La pénétration plus ou moins profonde de l'électron dans l'atome de soufre neutre semble admissible, car l'attraction par un atome neutre doit être relativement faible. On pourrait cependant admettre que l'électron se fixe toujours sur le même niveau de l'atome de soufre. Le retour n'aurait lieu que lorsque l'atome de soufre envisagé atteindrait un certain état critique ; la probabilité de rentrée d'un électron dans le groupement phosphorogène dépendrait ainsi du nombre d'électrons détachés et de la température.

Toutefois, je pense que les électrons de thermoluminescence doivent être particulièrement fixés dans les atomes électro-négatifs car, dans certaines fluorines fortement colorées, les centres luminogènes privés d'électrons sont certainement nombreux et l'on ne constate cependant pas d'émission lumineuse spontanée à la température ordinaire.

Le retour des électrons à fluorescence s'effectuera sensiblement comme si ces électrons étaient libres. On doit donc s'attendre à une décroissance de l'intensité selon une loi proche de la forme donnée par NICHOLS et MERRITT :

$$I = \frac{1}{(a + bt)^2}.$$

En effet, si l'on suppose un nombre d'électrons libres égal à n à l'instant t , on a

$$I = -K \frac{dn}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$$

d'où

$$I = K\alpha n^2 \quad \text{et} \quad \frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha t.$$

Par suite :

$$I = \frac{K\alpha}{\left(\frac{1}{n_0} + \alpha t\right)^2}.$$

NICHOLS et MERRITT ⁽¹⁾ ont en effet vérifié un bon accord de leur formule avec l'expérience, pendant les premières secondes de décroissance après l'excitation ; mais ces expérimentateurs ont observé qu'après une dizaine de secondes, la décroissance est plus lente que celle calculée. C'est qu'alors les électrons restants ne sont plus libres ; il faut tout d'abord qu'ils se détachent de l'atome électro-négatif du diluant.

Ce dernier fait peut se concevoir soit en considérant encore, avec VAN'r HOFF l'écartement de l'état de certain de ces atomes avec l'état moyen, soit en faisant intervenir des radiations, infra-rouges par exemple. Si l'on considère les radiations infra rouges actives du spectre thermique à la température considérée, on retrouve les considérations de J. PERRIN ⁽²⁾ qui se traduisent alors de la manière suivante :

Les électrons qui se sont fixés sur des niveaux d'énergie assez profonds de l'atome électro-négatif (électrons de phosphorescence et thermoluminescence), ont dégagé en même temps un excès d'énergie sous forme d'un rayonnement, probablement infra-rouge. Pour permettre à ces électrons de revenir sur le groupement phosphorogène, il faut les sortir de ces niveaux par l'action d'un rayonnement, que l'on peut admettre infra-rouge d'après les mesures de conductibilité du soufre ⁽³⁾ : mais, on conçoit que le quantum $h\nu$ correspondant à ce deuxième rayonnement ne sera pas nécessairement le même que pour le premier rayonnement infra-rouge.

On retrouve alors l'explication simple de J. PERRIN sur l'action accélératrice de la température sur les émissions de phosphorescence et de thermoluminescence :

⁽¹⁾ NICHOLS et MERRITT, Phys. Rev., 1905, Tome 21.

⁽²⁾ J. PERRIN, Ann. de Phys., avril 1919.

⁽³⁾ Voir la première partie de cette publication. L'augmentation de conductibilité du soufre ne s'observe pas dans l'infra-rouge, mais débute dans l'extrême-rouge ; les électrons additifs doivent être plus faciles à détacher.

l'énergie du rayonnement thermique ν varie avec la température selon la formule de PLANCK :

$$U_\nu = K \frac{\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{T}} - 1}.$$

Note I. — Les deux caractéristiques principales d'une émission de photoluminescence sont : 1° l'étalement des bandes d'émission, 2° la dépendance de la loi de STOKES ⁽¹⁾.

Pour les spectres continus d'émission qui apparaissent sous certaines conditions dans les gaz, BOHR a proposé l'explication suivante (voir le traité de SOMMERFELD, 3^e Ed.) : l'électron primitivement libre se trouve à une distance pour ainsi dire infinie de l'atome. Son énergie E peut prendre toutes les valeurs positives. Lorsque l'électron est rattaché à l'atome, il est astreint à graviter sur une orbite quantique déterminée. Soit, We l'énergie d'extraction de cette orbite, la fréquence d'émission sera :

$$\nu = \frac{We}{h} + \frac{E}{h}$$

la fréquence la plus petite $\frac{We}{h}$ est émise lorsque un électron possédant une énergie cinétique infiniment petite est absorbé par le complexe atomique. On a $\nu > \frac{We}{h}$ si l'électron possède avant sa capture une certaine vitesse.

De même le spectre d'absorption doit être continu ; la fréquence doit être supérieure à $\frac{We}{h}$ et alors l'électron est libéré avec une énergie cinétique E .

L'application de cette théorie au cas des spectres de photoluminescence rencontre plusieurs objections, dont voici les principales : 1° la loi de STOKES demande que la fréquence minima d'excitation soit supérieure à la fréquence maxima d'émission ; 2° l'étalement des bandes d'émissions de photoluminescence est considérable, une même bande peut occuper presque tout le spectre visible. De nombreuses bandes ne se rétrécissent pas sensiblement aux basses températures ; pour les bandes qui se rétrécissent (bandes relativement peu diffuses à la température ordinaire), on observe souvent un déplacement aux basses températures vers les petites longueurs d'ondes. La largeur de la bande est indépendante de la fréquence de la lumière excitatrice (NICHOLS et MERRITT), 3° il n'est pas probable que l'on puisse considérer l'électron détaché comme étant à une distance pratiquement infinie du groupement phosphorogène.

Je pense que l'étalement de la bande d'émission doit être en relation avec la loi de STOKES, et que les faits suivants doivent intervenir :

⁽¹⁾ Cette loi semble la plupart du temps vérifiée. Les divergences, d'après une suggestion d'Einstein, pourraient provenir d'un emprunt d'énergie de l'électron libéré au mouvement d'agitation thermique moléculaire. KOWALSKI (Jour. *Le Radium*, 1910) a montré que ces divergences s'atténuent fortement aux basses températures.

Par suite de leur faible vitesse ⁽¹⁾, les électrons détachés du phosphorogène sont déviés ou arrêtés par leur passage dans le diluant et tendent à se rapprocher des noyaux atomiques électro-négatifs du diluant. Ces arrêts et ces déviations sont accompagnés d'une certaine perte de force vive. Par suite, la quantité d'énergie dégagée par le retour de l'électron sur le niveau d'énergie de départ (énergie de photoluminescence) pourra être plus petite que l'énergie d'excitation minima, conformément à la loi de Stokes.

Comme tous les arrêts ne se produisent pas dans les mêmes conditions, il pourra en résulter une bande d'émission étalée et d'apparence sensiblement continue, surtout en tenant compte d'un certain emprunt d'énergie par l'électron au mouvement d'agitation thermique. D'une manière générale, les électrons seraient donc arrêtés par les atomes électro-négatifs du diluant à des distances variables du groupement phosphorogène de départ. D'autre part, une fois détachés de l'atome électro-négatif du diluant, ces électrons seraient soumis, pendant leur retour vers le groupement phosphorogène à des pertes d'énergie variables; ils seraient placés dans des champs de forces non identiques et leur force vive dépendrait, dans une certaine mesure, du mouvement d'agitation thermique. On ne peut guère développer par le calcul cette manière de voir; l'atmosphère électronique est très complexe et inconnue.

Pour toute tentative d'explication des spectres de bandes de photoluminescence, je rappelle ici l'intérêt des mesures spectrométriques de NICHOLS et MERRITT ⁽²⁾. Les mesures ont porté sur le sulfure de zinc à photoluminescence verte; on a constaté, pendant l'excitation, un spectre étalé de 0,44 μ à 0,62 μ avec un maximum unique très accentué à 0,50 μ environ ⁽³⁾. Après arrêt de l'excitation l'étalement reste sensiblement constant (les mesures portent sur les deux premières secondes seulement); le maximum ne se déplace pas sensiblement.

D'après ces mesures, la longueur d'onde minima d'excitation doit être voisine de 0,44 μ , ce qui est en accord avec les photographies d'action du spectre sur le sulfure de zinc vert. Dans l'hypothèse que j'ai considérée, pour expliquer l'émission 0,62 μ , on voit qu'il faudrait admettre une perte de force vive qui, à supposer qu'elle se fit en un seul choc, se traduirait par une émission de longueur d'onde :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{0,44} - \frac{1}{0,62} \qquad \lambda = 1^{\mu},5.$$

Note II. — Les émissions de thermoluminescence semblent bien résulter des mêmes modifications que les émissions de photoluminescence. Ce fait est appuyé par l'identité des spectres, notamment de certains spectres complexes (fluorines). On doit donc considérer la thermoluminescence comme une phosphorescence très lente. On sait d'ailleurs que l'on peut reproduire des phénomènes de thermolumi-

⁽¹⁾ Du même ordre de grandeur que pour les métaux (2 volts).

⁽²⁾ NICHOLS et MERRITT, Phys. Rev., 1905, tome 21.

⁽³⁾ J'ai examiné pour un sulfure de zinc vert analogue, le spectre de photoluminescence à l'aide d'un réseau très dispersif et je n'ai pu noter aucune apparence de résolution.

nescence en laissant revenir à la température ordinaire des sulfures excités aux basses températures.

Les phénomènes de « fatigue » des corps photoluminescents s'expliquent simplement par la fixation d'électrons détachés du centre phosphorogène par l'atome électro-négatif du diluant, lors de certaines mises en présence particulièrement favorables.

Note III. — Les phénomènes de photoluminescence et de thermoluminescence ont été souvent rapprochés avec succès des phénomènes chimiques. Les considérations de cinétique chimique permettent des représentations claires des principaux faits observés. On admet aujourd'hui que les réactions chimiques sont liées à des changements de positions de certains électrons superficiels (électrons de valence). Les théories chimique et électronique de la photoluminescence ne sont donc pas en opposition.

ED. BECQUEREL attribuait l'émission de phosphorescence à une recombinaison des éléments d'un composé chimique instable qui aurait été dissocié sous l'influence de la lumière excitatrice. A. DEBIERNE ⁽¹⁾ par une étude de la thermoluminescence des fluorines, a développé cette théorie de la substance dissociable et lui a donné une forme générale pouvant expliquer les différents cas d'émission de photoluminescence.

M^{me} CURIE ⁽²⁾, dans son *Traité de Radioactivité*, a mis en évidence les points de vue généraux suivants, en relation avec les effets des substances radioactives sur les substances photoluminescentes : 1° on doit considérer que ces effets sont les mêmes pour les radiations excitatrices corpusculaires ou autres. 2° Aussi bien la fluorescence que la phosphorescence sont accompagnées de transformations, souvent mises en évidence par un changement de coloration très important (verre coloré, sulfure de zinc, platino-cyanure de baryum) ; la luminosité s'affaiblit en même temps. 3° Certaines de ces transformations sont susceptibles de rétrograder sous l'influence d'une élévation de température avec émission lumineuse. Ainsi, le verre coloré se décolore par la chaleur avec émission de lumière. La thermoluminescence de certains composés naturels est un phénomène tout à fait comparable aux précédents, puisqu'il a été prouvé que l'exposition à l'action des rayons du radium régénère la faculté de l'émission de thermoluminescence dans une matière qui en avait été dépourvue par la chauffe. 4° Les phénomènes de colorations sous l'action du radium et de décolorations par chauffage sont considérés comme des transformations de nature chimique et sont souvent accompagnées d'émission de lumière.

M^{me} CURIE fait, de plus, remarquer que si les échanges chimiques qui ont lieu à l'intérieur ne font point intervenir de substances étrangères, il est difficile de les déceler par l'analyse chimique car la dissolution par exemple les ramène à l'état primitif. On ne peut déceler l'altération que par des méthodes physiques. Si, au

⁽¹⁾ A. DEBIERNE, C. R., 1906.

⁽²⁾ M^{me} CURIE, *Traité de Radioactivité*, Tome II, chap. 10.

contraire, la transformation fait intervenir des molécules extérieures (air, par exemple), elle pourra être étudiée par les méthodes de la chimie.

Note IV. — Les considérations relatives à la pénétration des électrons dans le noyau électro-négatif du diluant et à leur arrachement par l'action de la température, permettent d'expliquer certaines particularités des courbes que j'ai tracées.

Aux basses températures, les électrons qui ont pénétré dans le noyau électro-négatif du diluant y restent fixés. D'où la baisse de luminosité constatée dans certains cas aux basses températures.

Aux températures plus élevées, les électrons restent moins longtemps fixés dans les noyaux électro-négatifs du diluant et rentrent plus rapidement dans le groupement phosphorogène. Il s'ensuit que la baisse de luminosité débute souvent lentement pour les substances phosphorescentes.

CHAPITRE IV

SUR LES INDICES DE RÉFRACTION DES SULFURES PHOSPHORESSENTS ET LA LOI DITE DES « LONGUEURS D'ONDE ABSOLUES D'EXCITATION »

Les phénomènes que je viens d'exposer reçoivent donc une explication conforme à nos idées actuelles avec l'hypothèse électronique émise en premier lieu par LÉNARD. Par de nombreuses recherches effectuées dans la suite, ce physicien et ses collaborateurs se sont préoccupés de préciser le mécanisme de cette émission de lumière.

Dans un travail déjà ancien ⁽¹⁾, LÉNARD a montré, en projetant un spectre sur des surfaces enduites de sulfure phosphorescent, qu'il existe des bandes d'excitation établissant une phosphorescence de longue durée ; chaque bande présente une région étroite particulièrement active. Pour un même phosphorogène (cuivre par exemple), dilué dans les trois différents sulfures alcalino-terreux (sulfures de calcium, de baryum et de strontium), les rapports $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$ des longueurs d'onde des bandes correspondantes d'excitation aux racines carrées des constantes diélectriques, sont égaux. LÉNARD en déduit que la longueur d'onde d'excitation λ_0 du métal phosphorogène est constante ; elle serait la même dans le sulfure et dans le vide, $\frac{\lambda}{\sqrt{K}} = \lambda_0$.

Ce travail a été développé récemment par F. SCHMIDT ⁽²⁾ qui a déterminé les constantes diélectriques de ces sulfures pulvérulents en utilisant des mélanges liquides de mêmes constantes diélectriques : la capacité d'un condensateur ne doit pas varier par l'introduction du sulfure dans le liquide. La constance du rapport $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$ est en outre vérifiée dans le cas des oxydes et des sélénures alcalino-terreux phosphorescents. SCHMIDT reprend l'interprétation de LÉNARD concernant les longueurs d'onde « absolues » λ_0 d'excitation dans le vide ; les longueurs d'ondes

⁽¹⁾ P. LÉNARD, *Sur l'émission de lumière et son excitation*. Ann. der Phys., 1910.

⁽²⁾ F. SCHMIDT, *Sur les constantes diélectriques des phosphores*. Ann. der Phys., 1921.

absolues des différentes bandes successives d'excitation dans une même substance phosphorescente, peuvent être rattachées suivant une formule du type de celle de Balmer.

Cette interprétation de la constance du rapport $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$ suppose que la longueur d'onde joue, dans ce mécanisme d'émission lumineuse, un rôle prépondérant ; actuellement, on est accoutumé à réserver ce rôle à la fréquence de la vibration. De plus, l'on se base sur la relation $K = n^2$ qui n'est souvent qu'approximativement vérifiée, même pour des longueurs d'onde bien plus grandes que celles envisagées ici, généralement comprises entre 400 et 250 $\mu\mu$.

Déterminations d'indices. — J'ai cherché à obtenir directement les indices de réfraction de différents sulfures phosphorescents. La difficulté provient de la finesse très grande du grain et de l'indice élevé de ces substances.

J'ai employé la méthode consistant à examiner au microscope des grains de la substance immergés successivement dans des milieux transparents et homogènes d'indices croissants ⁽¹⁾. On éclaire fortement en lumière convergente les préparations (lampe à filament de tungstène). La mise au point étant faite, si en soulevant très légèrement le tube du microscope, la partie intérieure du grain paraît s'éclairer fortement, c'est que l'indice du grain est supérieur à l'indice du milieu ; si cet éclaircissement s'obtient au contraire en abaissant le tube, c'est que l'indice du grain est inférieur à celui du milieu. Une représentation simplifiée de ces faits s'obtient en assimilant le grain à une petite lentille convexe.

On arrive ainsi à déterminer le milieu dont l'indice supposé connu, est égal à celui du cristal.

Les mélanges fondus de soufre et de sélénium conviennent pour les déterminations d'indices compris entre 2,0 et 2,7 ⁽²⁾ ; par solidification, on peut obtenir des mélanges restant amorphes pendant un temps suffisant aux déterminations.

J'ai utilisé du soufre cristallisé dans le sulfure de carbone et du sélénium purifié par voie chimique. Je préparais 2 à 3 grammes seulement de chaque mélange, qui permettent de nombreux essais. On pesait les quantités voulues des constituants on mélangeait intimement au mortier ; puis, on portait jusqu'à fusion dans un tube à essais très court que l'on chauffait dans la flamme basse d'un bec, en mélangeant avec un agitateur.

Pour les déterminations au microscope, on chauffait un petit fragment du mélange jusqu'à fusion, sur une lame de verre porte-objet on ajoutait alors le sulfure pulvérulent et l'on pressait par dessus un verre couvre-objet de façon à bien enrober les cristaux et à réaliser une lame mince transparente. Il n'y a pas sensiblement de soufre ni de sélénium vaporisé.

Voici un tableau extrait du travail de MM. MERWIN et LARSEN (L désigne la longueur d'onde moyenne de la lumière traversant le mélange).

⁽¹⁾ Voir notamment le *Traité de Pétrographie* de DUPARC.

⁽²⁾ MERWIN et LARSEN, *Am. J. of. Sc.*, 1912.

‰ de Sélénium dans le mélange	Indices $\lambda = 671 \mu\mu$ (lithium)	Indices $\lambda = 589 \mu\mu$ (sodium)	L
0,0	1,978	1,998	ca. 589
9,0	2,000	2,022	>
17,6	2,025	2,050	>
25,0	2,050	2,078	>
31,8	2,075	2,107	>
37,5	2,100	2,134	>
43,2	2,125	2,163	580
48,2	2,150	2,193	605
53,0	2,175	2,220	615
57,0	2,200	2,248	620
64,0	2,250	2,307	630
70,0	2,300	2,365	633
75,0	2,350	2,423	636
80,0	2,400	2,490	640
87,7	2,500	2,624	645
93,8	2,600	2,755	652
99,2	2,700	2,90	662
100,0	2,716	2,92	665

Ayant souvent besoin d'un éclairage particulièrement intense, je n'ai pas opéré avec un illuminateur monochromatique ; mes déterminations correspondent donc à la longueur d'onde L indiquée dans le tableau, les indices correspondants étant obtenus par interpolation.

a) *Blende transparente naturelle*. — J'ai d'abord fait une vérification du bon emploi de la méthode sur de la blende transparente naturelle.

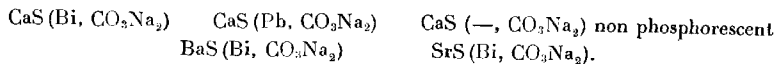
L'indice trouvé

$$n = 2,35 \quad (\lambda = 630 \mu\mu \text{ environ})$$

est en bon accord avec la valeur admise ⁽¹⁾ 2,3695 ($\lambda = 589 \mu\mu$) et permet de se rendre compte de la précision satisfaisante des mesures.

b) *Sulfures alcalino-terreux phosphorescents*. — J'ai ensuite examiné divers échantillons de sulfures de calcium, de baryum et de strontium phosphorescents. La plupart de ces échantillons étaient de ma préparation. Je précipitais par le carbonate d'ammoniaque une solution d'un sel alcalino-terreux bien purifié, en ajoutant le phosphorogène au moment de la précipitation. La dose de métal phosphorogène employée était un peu inférieure au 1/1.000^e du poids du sel. On mélangeait au mortier 50 grammes de carbonate alcalino-terreux et 25 grammes de soufre purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone, puis fondu et pulvérisé ; on ajoutait 1 0/0 de carbonate de soude comme fondant. Puis, on calcinaient vers 900° dans un four à moufle pendant une demi-heure environ.

J'ai préparé ainsi :



J'ai de plus examiné deux sulfures de calcium à phosphorescence violette achetés dans le commerce ; le phosphorogène était probablement le bismuth.

Les déterminations sont délicates par suite de finesse extrême des grains et de

⁽¹⁾ Recueil de Constantes de la Société de Physique.

leur mauvaise transparence ; il faut un objectif et un oculaire très puissants et un éclairage intense. Une autre difficulté provient de ce que les mélanges à employer sont ceux à faible teneur en sélénium ; l'état amorphe cesse un peu trop rapidement, les grains de sulfure servant de départ à la cristallisation du mélange.

Les indices des différents grains ne sont pas les mêmes. Quel que soit le sulfure alcalino-terreux ou le phosphorogène, la plus grande partie des grains a un indice compris entre :

$$2,10 \quad \text{et} \quad 2,15 \quad (\lambda = \text{ca. } 589 \mu\mu).$$

Mais une fraction notable des grains a des indices inférieurs ; cette irrégularité est probablement due à une oxydation plus ou moins profonde ; certains grains plus volumineux et plus transparents ont donné des nombres voisins de 1,6 (détermination dans l'aniline), le sulfure étant alors entièrement transformé en sulfate (*). Pour aucun grain, l'indice n'a atteint 2,20.

c) *Sulfures de zinc phosphorescents*. — Les déterminations sont plus faciles, les grains étant très transparents et plus volumineux (diamètre moyen : 10 à 15 μ). Je réduisais même l'éclairement en diaphragmant le condenseur et j'employais des grossissements plus faibles.

La forme cristalline de la majeure partie des grains est hexagonale ; la dispersion faible ; en examinant en lumière naturelle différents grains, on a l'indice moyen.

Tous les échantillons observés, dont la couleur de phosphorescence variait entre le violet et le rouge ont donné un indice voisin.

$$2,35 \quad (\lambda = \text{ca. } 630 \mu\mu)$$

les variétés orangé et rouge ayant un indice légèrement supérieur pouvant atteindre 2,38 pour la variété rouge. Dans tous ces produits, le phosphorogène était le cuivre sauf un des échantillons à phosphorescence jaune qui était à base de manganèse.

J'ai vérifié sur un de ces sulfures que les cristaux ne sont pas attaqués par le mélange soufre-sélénium ; le fait était d'ailleurs peu probable étant donné l'aspect très net des bords des cristaux enrobés. Pour cela, j'ai laissé ce sulfure dans un mélange fondu (à faible teneur en sélénium) pendant plusieurs minutes ; j'ai ensuite dissous le soufre dans du sulfure de carbone et j'ai constaté que la phosphorescence des cristaux n'était sensiblement pas diminuée.

Conclusions. — Les déterminations de K utilisées dans les travaux de Lénard et de Schmidt correspondent aux valeurs moyennes suivantes pour $\sqrt{K}$

Sulfure phosphorescent	$\sqrt{K}$ (Lénard)	$\sqrt{K}$ (Schmidt)
CaS	2,84	2,77
SrS	2,91	2,94
BaS	3,16	2,92
ZnS	2,84	2,70

(*) A. GUNTZ a montré, par l'analyse chimique, l'existence d'une proportion notable de sulfate dans le sulfure de calcium phosphorescent (Comm. à la Soc. de Phys., 1922).

Ces nombres dépassent beaucoup les valeurs des indices que j'ai obtenues directement. Pour les sulfures alcalino-terreux phosphorescents en particulier, les indices sont sensiblement les mêmes et leur valeur pour la lumière jaune est inférieure à 2,20. Si l'on admet que le rapport $\frac{\Delta n}{\Delta \lambda}$ est voisin de celui de la blende 0,0005, l'indice correspondant à 400 $\mu\mu$ doit être inférieur à 2,30 pour les sulfures phosphorescents alcalino-terreux et à 2,50 pour le sulfure de zinc.

L'interprétation de LÉNARD concernant la constance du rapport $\frac{\lambda}{\sqrt{K}}$ ne semble donc pas pouvoir être admise.

Pour expliquer ces bandes d'excitation de longue durée, il vaudrait peut-être mieux chercher à faire intervenir l'absorption propre du diluant. WALTER ⁽¹⁾ a, en effet, montré que les sulfures alcalino-terreux sont à absorption sélective présentant des bandes nettes précisément dans les régions envisagées. Si l'on admet que les bandes d'absorption sont dues à des perturbations électroniques, on peut, par exemple, concevoir une opposition à l'établissement de la phosphorescence de longue durée : reprenant une représentation que j'ai déjà exposée, on peut admettre que les électrons de photoluminescence ne se fixent plus dans les atomes du diluant.

(1) WALTER, Phys. Zeit., 1912, p. 6-11. — Je ferai remarquer que les atomes du phosphogène pourraient influencer sur l'absorption des molécules immédiatement voisines du diluant.

RÉSUMÉ ET PROJETS

Les recherches exposées dans ce mémoire, portent sur les corps photoluminescents minéraux formés par un phosphorogène en dilution dans un corps isolant solide. J'ai montré l'importance de la variation de conductibilité du diluant dans l'explication de certains faits connus. J'ai cherché à préciser le mécanisme électronique de ces faits par la considération des différents niveaux d'énergie des atomes du phosphorogène et du diluant. J'ai enfin tenté d'appliquer les notions ainsi acquises aux phénomènes de photoluminescences en général.

J'ai été ainsi conduit à reprendre l'étude de l'action des rayons rouges et infra-rouges sur ces substances et, d'autre part, à suivre la variation de l'intensité de la fluorescence avec la température. Voici les principaux résultats expérimentaux obtenus :

a) Action des radiations rouges et infra-rouges.

1° Je me suis servi d'un nouveau dispositif expérimental permettant notamment l'examen de l'action de la lumière infra-rouge sur les substances fluorescentes. J'ai établi que les seuls composés pour lesquels il y a une perte appréciable de luminosité sont des sulfures ou des séléniures.

2° J'ai montré, par des mesures de réflexion des rayons X sur des cristaux de sulfure de zinc et de soufre, que le phénomène n'était pas lié à une agitation par résonnance des atomes du soufre.

3° J'ai fait des mesures sur l'augmentation de la conductibilité du soufre et du sulfure de zinc sous l'action de diverses radiations. La conductibilité du sulfure de zinc soumis à l'action des radiations rouges augmente fortement, bien que le sulfure de zinc ne présente alors aucune fluorescence.

b) Variations de l'intensité de fluorescence avec la température.

4° J'ai tracé les courbes de ces variations pour de nombreuses substances.

5° J'ai étudié la variation de conductibilité du sulfure de zinc non insolé en fonction de la température. Cette conductibilité augmente très rapidement dans l'intervalle de température où l'intensité de la fluorescence baisse.

6° L'augmentation de conductibilité du sulfure de zinc sous l'action de la lumière blanche ne diminue pas quand la température s'élève. Elle semble même croître fortement.

c) J'ai mesuré les indices de réfraction de différents sulfures phosphorescents pulvérulents, dans le but de vérifier la loi dite des « longueurs d'onde absolues d'excitation » ; les nombres obtenus ne sont pas en accord avec la relation $K = n^2$, sur laquelle reposait cette loi. J'ai indiqué une explication possible de l'existence de radiations pouvant provoquer la fluorescence mais qui, d'autre part, s'opposerait à l'établissement d'une phosphorescence durable ; ce fait serait dû à une action de ces mêmes radiations sur les électrons des atomes du diluant.

Dans des essais en cours de réalisation, je me propose d'étudier plus en détail la variation avec la température de l'augmentation de conductibilité du sulfure de zinc sous l'action de la lumière. J'emploie un dispositif de mesures utilisant un champ électrique alternatif de façon à éviter autant que possible les phénomènes de polarisation dans le sulfure de zinc. Je pense aussi reprendre l'étude de l'augmentation de la conductibilité du soufre sous l'action de diverses radiations.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LE PLOMB, TERME ULTIME DES SÉRIES RADIOACTIVES

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 16 mars 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.



1312

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
I. Action des radiations rouges et infra-rouges sur les substances photoluminescentes	2
II. Influence de la température sur l'intensité de la fluorescence	18
III. Indications sur un mécanisme électronique commun à la fluorescence, à la phosphorescence et à la thermoluminescence	36
IV. Sur les indices de réfraction des sulfures phosphorescents et la loi dite des « longueurs d'onde absolues d'excitation »	42
Résumé et projets	47



