



HAL
open science

Polarisation de la lumière de fluorescence. Vie moyenne des molécules dans l'état excité

Francis Perrin

► **To cite this version:**

Francis Perrin. Polarisation de la lumière de fluorescence. Vie moyenne des molécules dans l'état excité. Journal de Physique et le Radium, 1926, 7 (12), pp.390-401. 10.1051/jphys-rad:01926007012039000 . jpa-00205273

HAL Id: jpa-00205273

<https://hal.science/jpa-00205273>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

POLARISATION DE LA LUMIÈRE DE FLUORESCENCE. VIE MOYENNE DES MOLÉCULES DANS L'ÉTAT EXCITÉ

par M. FRANCIS PERRIN.

Sommaire — La lumière réémise par les solutions fluorescentes est, en général, partiellement polarisée. En admettant que la fluorescence est liée au passage des molécules par un état excité dans lequel elles subsistent en moyenne un temps τ (probabilité de retour en $e^{-t/\tau}$), on peut calculer exactement, en utilisant les lois du mouvement brownien de rotation, quelle doit être l'influence de la viscosité η du solvant sur le taux de polarisation p de la fluorescence. On trouve :

$$p = p_0 \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{3} p_0\right) \frac{RT}{V\eta} \tau}$$

V étant le volume total de N molécules du corps fluorescent, et p_0 , la valeur qu'aurait la polarisation si les molécules ne tournaient pas. Cette formule permet de déduire, des mesures de polarisation, la valeur de la vie moyenne τ dans l'état excité. Elle est bien vérifiée par les solutions de fluorescéine dans des mélanges d'eau et de glycérine ($p_0 = 0,44$; $\tau = 0,43 \cdot 10^{-8}$ s). On montre que la vie moyenne réelle ainsi déterminée doit être reliée au rendement lumineux ρ de la fluorescence par la formule $\tau = \rho\tau_0$, τ_0 étant la valeur qu'aurait la vie moyenne si les causes de retour sans émission n'existaient pas, valeur que l'on peut déterminer indirectement en mesurant l'intensité de la bande d'absorption correspondant à la fluorescence ($\tau_0 = 0,65 \cdot 10^{-8}$ s pour la fluorescéine dans l'eau).

1. Introduction. — Les solutions fluorescentes cessent de luire aussitôt qu'on cesse de les éclairer. Cependant, une certaine analogie avec la phosphorescence a fait supposer depuis longtemps que la fluorescence n'est pas un phénomène instantané, que la réémission de lumière dure peut-être un temps très court après l'excitation. Les tentatives faites, au moyen de phosphoscopes très rapides, pour observer directement une persistance d'émission, dans le cas de solutions fluorescentes typiques, n'ont rien donné et ont simplement montré que si une telle persistance existe, sa durée est inférieure à $1/50\,000$ seconde⁽¹⁾.

La découverte⁽²⁾ d'une polarisation partielle de la lumière réémise par les solutions fluorescentes est venue jeter un jour nouveau sur cette question, en prouvant que, conformément à certaines suggestions théoriques, la durée de luminescence était inférieure à 10^{-7} s., probablement même à 10^{-8} , sans être nulle cependant. Je me propose de montrer ici comment l'étude quantitative de cette polarisation et de ses variations, notamment en fonction de la viscosité, permet de déterminer exactement la durée d'émission de la lumière de fluorescence, et de contrôler, sur plusieurs points importants, les lois de cette émission.

2. Conception actuelle de la fluorescence. — Les recherches récentes, en relation avec la théorie des quanta, ont conduit à penser que la fluorescence est un phénomène discontinu, lié à des transformations moléculaires momentanées d'activation et désactivation⁽³⁾. D'une façon plus précise, on se représente ainsi le mécanisme de la fluorescence :

Les molécules éclairées par une lumière susceptible de les exciter ont, à tout instant, une certaine probabilité de passer brusquement, en absorbant un quantum de rayonnement, dans un nouvel état stationnaire, dit état excité, d'énergie interne supérieure à celle de l'état stationnaire normal. Une molécule ainsi transformée n'est pratiquement plus

⁽¹⁾ Il semble que la méthode d'Abraham-Lemoine permette d'atteindre les durées d'émission des corps fluorescents. Elle a été utilisée par F. Gotting [*Phys. Rev.*, t. 27 (1923), p. 566], dont les conclusions paraissent contestables, et par E. Gaviola [*Zts. f. Phys.*, t. 35 (1926), p. 748], qui a obtenu pour ces durées des valeurs de l'ordre de 10^{-8} seconde, mais encore assez incertaines, la discussion des résultats étant très délicate.

⁽²⁾ F. WEIGERT, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, t. 23 (1920), p. 100.

⁽³⁾ J. PERRIN, *Ann. de Phys.*, t. 10 (1918), p. 433 et *C. R.*, t. 177 (1923), p. 612. — N. BOHR, *Zts. f. Phys.*, t. 2 (1920), p. 437.

influencée par le rayonnement incident, mais peut, à un instant quelconque, revenir spontanément à son état normal en émettant un quantum de lumière, et c'est l'ensemble de telles émissions qui constitue la fluorescence.

Si toutes les molécules de la substance fluorescente étaient identiques et ne possédaient que deux états stationnaires parfaitement définis, les lumières absorbée et réémise devraient être identiques, et toutes deux monochromatiques. d'après la loi fondamentale qui relie la fréquence aux variations d'énergie. Il en est bien ainsi dans le cas de la résonance optique des vapeurs métalliques monoatomiques; mais, dans le cas des solutions fluorescentes, l'absorption et l'émission s'étendent sur d'assez larges intervalles de fréquence, et la bande d'émission, quoique toujours voisine de la bande d'absorption, correspond en moyenne à des fréquences plus faibles (règle de Stokes). Pour expliquer ces caractères, on peut supposer que les molécules fluorescentes absorbent, en plus de l'énergie nécessaire à une activation électronique déterminée, une certaine quantité d'énergie variable, servant à augmenter leur activité de rotation et d'oscillation, les mouvements correspondants étant d'ailleurs mal définis par suite de l'entraînement possible des molécules voisines du solvant; une molécule ainsi excitée subirait aussitôt une évolution très rapide lui faisant reprendre une activité de rotation et d'oscillation en équilibre avec l'agitation thermique du milieu, l'excès d'énergie correspondant se transformant en chaleur, si bien qu'au moment du retour à l'état normal, l'énergie disponible serait un peu inférieure à l'énergie initialement absorbée. De plus, les molécules fluorescentes dissoutes sont certainement déformées de façon irrégulière par les molécules de solvant qui les entourent (effets Stark intenses), ce qui peut aussi contribuer à l'étalement des bandes d'absorption et d'émission. Quoi qu'il en soit, les molécules absorbant et émettant dans des états distincts, on peut comprendre qu'il existe une certaine différence de fréquence entre la lumière absorbée et la lumière réémise, tandis que la conception classique d'un résonateur électrique avait été impuissante à rendre compte de cette différence.

Le caractère essentiel de l'état moléculaire excité correspondant à une fluorescence est la possibilité de retour spontané à l'état normal avec émission de lumière ⁽¹⁾. Il ne faut pas en conclure pourtant que toute régénération soit nécessairement accompagnée d'une émission lumineuse. S'il en était ainsi, le nombre de quanta de lumière réemis serait toujours égal au nombre de ceux qui ont été absorbés, or il est souvent beaucoup plus petit. Le retour à l'état normal peut donc, en général, se produire aussi sans qu'il y ait rayonnement, l'énergie libérée se transformant alors en énergie cinétique et finalement en chaleur.

Nous admettrons que les deux modes de retour, avec ou sans émission d'un quantum de lumière, d'une molécule excitée vers l'état normal, sont des phénomènes de hasard, dont les probabilités $A dt$ et $B dt$, relatives à un intervalle de temps infiniment petit dt , sont indépendantes l'une de l'autre, et ne dépendent pas du temps écoulé depuis l'excitation. La quantité A , qui correspond au pouvoir émissif de l'électromagnétisme classique, doit dépendre assez peu des conditions extérieures, mais la quantité B en dépend, au contraire, beaucoup; en particulier, la présence, dans le voisinage de la molécule excitée, de molécules de même espèce dans l'état normal, l'augmente considérablement. Pour que B soit constant et ait, comme A , la même valeur pour toutes les molécules excitées, il faut donc que la solution fluorescente soit très diluée. S'il en est ainsi, un raisonnement analogue à celui qui donne la loi de destruction des corps radioactifs montre que la probabilité pour qu'une molécule excitée à un certain instant le soit encore un temps t après, est

$$e^{-(A+B)t} = e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{1}{A+B}, \quad (1)$$

⁽¹⁾ Les phosphorescences, au contraire correspondent soit à une ionisation complète suivie de recombinaison, soit au passage par un état activé métastable, d'où le retour à l'état normal ne peut se produire que par suite d'une action extérieure telle qu'un choc (ortho et parhélium), ce qui explique leur grande sensibilité vis-à-vis de la température. La thermoluminescence, bien plus que la durée, caractérise les phosphorescences (Jean Perrin).

τ désignant la vie moyenne des molécules dans l'état excité. Le rendement de la fluorescence, mesuré en nombre de quanta de lumière, ayant d'ailleurs pour valeur ⁽¹⁾

$$\rho = \frac{A}{A + B},$$

on voit que l'on a

$$\tau = \rho \tau_0, \quad (2)$$

$\tau_0 = \frac{1}{A}$ étant la durée qu'aurait la vie moyenne dans l'état excité si les causes de retour sans émission lumineuse n'existaient pas.

Dans le cas d'une solution concentrée, la quantité B sera augmentée, d'une façon variable, par la présence, au voisinage de chaque molécule excitée, de molécules non excitées, situées à des distances continuellement changeantes par suite de la diffusion thermique; la loi exponentielle (1) ne sera plus alors applicable, mais on voit facilement que la relation (2) restera, elle, parfaitement valable, si, comme il semble probable à l'heure actuelle, la quantité A n'est pas modifiée par le voisinage des molécules de même espèce.

Dans ce qui suit, nous considérons seulement des cas des solutions très diluées.

3. Emission de lumière. Structure des ondes. — Même dans la théorie quantique du rayonnement, il semble qu'on soit obligé, pour rendre compte des phénomènes d'interférence, de considérer, associé à toute émission de lumière, un train d'ondes sphérique continu, analogue comme structure aux trains d'ondes de l'optique classique, et qui suit les mêmes lois. Ces ondes, qualifiées quelquefois de virtuelles, car elles ne représentent directement aucune énergie, peuvent être considérées, par exemple, comme déterminant les trajectoires possibles des photons ou quanta de lumière (Einstein). Les raisonnements que nous exposerons, notamment au paragraphe 6, bien qu'ils s'appuient sur les propriétés des ondes continues, sont donc tout aussi valables du point de vue de la théorie des quanta que de celui de l'électromagnétisme classique.

Toute onde sphérique élémentaire périodique est nécessairement polarisée, la polarisation, elliptique en général, dépendant de la direction et étant déterminée en chaque point de l'onde par la projection sur le plan tangent d'une certaine ellipse de vibration située au centre d'émission ⁽²⁾. Dans la théorie électromagnétique, cette ellipse de vibration pouvait être la trajectoire de l'électron, dont les accélérations étaient considérées comme la cause du rayonnement. On ne peut plus envisager une telle relation directe entre les mouvements des électrons et la nature de l'onde émise; aussi admettrons-nous seulement, sans supposer qu'il existe dans la molécule un oscillateur matériel, que *l'ellipse de vibration de l'onde a une orientation déterminée à chaque instant par celle de l'édifice moléculaire émetteur, qu'elle suit ainsi dans ses rotations.*

Pour achever de caractériser un train d'ondes, il faut donner, outre la fréquence et la polarisation, les intensités des ondes successives qui le constituent. En électromagnétisme classique, le train d'ondes émis par un oscillateur libre serait exponentiellement amorti. On pourrait, par analogie, supposer, en théorie des quanta, qu'un train d'ondes d'intensité exponentiellement décroissante est émis à partir de l'instant d'excitation; mais une telle émission, variable pendant que la molécule se trouve dans son état excité stationnaire, et se prolongeant après le retour à l'état normal, ne paraît pas admissible. Il semble beaucoup plus raisonnable de penser (Bohr) qu'un train d'ondes d'intensité constante est émis tant que la molécule subsiste dans son état excité, depuis l'instant de l'excitation jusqu'à celui du retour à l'état normal, l'émission cessant alors brusquement ⁽³⁾. Ces deux hypothèses sont d'ailleurs équivalentes, en moyenne, pour un ensemble d'un grand nombre de molécules, et ne pourraient être distinguées que par l'étude individuelle des émissions ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Le rendement ainsi évalué est un peu supérieur au rendement énergétique que l'on considère d'habitude, à cause de la petite perte de fréquence qui se produit dans la fluorescence.

⁽²⁾ Voir, par exemple, le Chapitre V, § 1, du traité de Sommerfeld.

⁽³⁾ C'est au moment de ce retour que pourrait être émis le photon emportant l'énergie et la quantité de mouvement.

⁽⁴⁾ Il n'en est pas de même de l'hypothèse, qui a été proposée, selon laquelle un train d'ondes exponen-

4. Polarisation de la fluorescence. — La lumière émise par une solution fluorescente excitée par un rayonnement dirigé (polarisé ou non) est, en général, partiellement polarisée. Cette polarisation est très faible dans le cas des matières fluorescentes brillantes dissoutes dans un solvant peu visqueux (fluorescéine dans l'eau), ce qui explique qu'on ait pu l'ignorer très longtemps, mais elle est, au contraire, importante pour les solutions peu fluorescentes (érythrosine dans l'eau) et pour toutes les solutions fluorescentes très visqueuses (fluorescéine dans la glycérine) (1).

L'existence d'une telle polarisation peut facilement se comprendre. En effet, de même que l'énergie communiquée à un oscillateur électrique, la probabilité d'excitation d'une molécule doit dépendre de son orientation par rapport au rayonnement incident. Les molécules du corps fluorescent qui passent à un instant quelconque dans l'état excité doivent avoir, par suite, des orientations distribuées autour d'une direction privilégiée et non pas au hasard. Pour que la lumière de fluorescence, constituée par l'ensemble des ondes individuellement polarisées qu'émettent les molécules excitées, soit partiellement polarisée, il suffit évidemment que cette anisotropie initiale ne soit pas détruite trop rapidement, relativement à la vie moyenne, par l'agitation thermique. Dans un milieu solide, les molécules ne tournant pas, l'anisotropie subsistera entièrement pendant toute la durée de l'émission et la polarisation aura la plus grande valeur possible. Mais dans un solvant liquide, les molécules subissent un mouvement brownien de rotation d'autant plus intense que la viscosité est plus faible, et qui tend à rétablir l'isotropie; la polarisation diminuera donc avec la viscosité, et tendra vers zéro en même temps qu'elle. On conçoit qu'en étudiant cette variation, on puisse déterminer la durée moyenne de l'état excité, malgré sa petitesse, à cause de la très grande rapidité des rotations subies par une molécule dissoute.

Cette interprétation qualitative est déjà partiellement indiquée dans le second mémoire de S.-J. Wawilow et W.-L. Lewschin sur la polarisation de la fluorescence (*loc. cit.*). Elle est la base des théories qui ont été développées depuis par W.-L. Lewschin (2) et par moi-même (3). Dans ces théories interviennent naturellement les lois du mouvement brownien de rotation. W.-L. Lewschin utilise simplement la formule qu'Einstein a donnée pour en caractériser l'intensité. Mais cette formule n'est valable que pour les petites rotations; pour avoir des résultats exacts, notamment dans le cas des solvants peu visqueux, il fallait d'abord obtenir des formules permettant de connaître la rotation probable d'une molécule au bout d'un temps quelconque. J'ai montré comment on peut déduire de telles formules de celle d'Einstein; je me bornerai à les donner ici sans démonstration.

5. Formules générales relatives au mouvement brownien de rotation. — Considérons une petite sphère solide S de rayon r immergée librement dans un liquide de viscosité η et de température T . Par suite de l'agitation thermique, cette sphère tourne sans cesse d'une façon parfaitement irrégulière. En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique et la loi de Stokes donnant le couple de frottement subi par une sphère tournant dans un liquide visqueux, Einstein a établi que le carré moyen de l'angle α dont a tourné la sphère S au bout d'un temps Δt , autour d'un axe quelconque, est

$$\overline{\alpha^2} = \left(\frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi r^3 \eta} \right) \Delta t = 2\overline{\omega} \Delta t, \quad (3)$$

à condition que l'intervalle de temps Δt soit assez petit pour que les rotations α soient elles-mêmes très petites (R est la constante des gaz; N , le nombre d'Avogadro).

Par suite du mouvement brownien de rotation ainsi déterminé, une direction liée à la sphère S fera, au bout d'un temps t , un angle ω avec sa position initiale. J'ai démontré (4) que la valeur moyenne du carré du sinus de cet angle d'écart est donnée en fonction du

tiellement amorti serait émis à partir du moment où la molécule quitte l'état excité après y avoir subsisté un certain temps. Nous verrons que cette hypothèse doit être rejetée.

(1) Voir notamment S.-J. WAWILOW et W.-L. LEWSCHIN, *Zts. f. Phys.*, t. 16 (1923), p. 133.

(2) *Zts. f. Phys.*, t. 32 (1923), p. 307.

(3) *C. R.*, t. 180 (1925), p. 581 et t. 182 (1926), p. 219.

(4) *C. R.*, t. 181 (1925), p. 314.

temps par la formule

$$\overline{\sin^2 \omega} = \frac{2}{3} (1 - e^{-6 \mathcal{R} t}),$$

qui est équivalente à celle d'Einstein lorsque t est infiniment petit, et reste valable quel que soit t . Plus généralement, si l'on considère un trièdre lié à la particule sphérique, sa position à un instant quelconque sera définie par rapport à sa position initiale par neuf cosinus α_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$), et l'on déduit facilement de la formule précédente que les valeurs moyennes, au temps t , des carrés et doubles produits de ces quantités sont

$$\left. \begin{aligned} \overline{\alpha_{ii}^2} &= \frac{1}{3} (1 + 2 e^{-6 \mathcal{R} t}), & \overline{\alpha_{ik}^2} &= \frac{1}{3} (1 - e^{-6 \mathcal{R} t}), & (i = k) \\ \overline{\alpha_{ik} \alpha_{jk}} &= 0, & (i \neq j). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

C'est sous cette forme que nous appliquerons les lois du mouvement brownien de rotation aux molécules des corps fluorescents, en admettant qu'au point de vue agitation thermique, ces molécules peuvent être assimilées à des sphères solides suivant encore les lois de frottement de Stokes, malgré la petitesse de leurs dimensions. Il ne semble pas que cette approximation, la seule que nous aurons à faire, puisse être une cause d'erreur importante, car les molécules considérées, qui comprennent un assez grand nombre d'atomes constituant le plus souvent des chaînes fermées, ont sans doute une forme ramassée et sont toujours très grosses par rapport aux molécules des solvants dans lesquels on les dissout (¹).

Il se peut cependant que des molécules du solvant s'adsorbent sur les molécules dissoutes et augmentent le rayon effectif du système rigide qui subit le mouvement brownien de rotation. Aussi, dans l'expression de la constante \mathcal{R} , qui peut s'écrire

$$\mathcal{R} = \frac{1}{6} \frac{RT}{V \eta}, \quad (5)$$

où

$$V = N \frac{4}{3} \pi r^3$$

est le volume total de N molécules du corps fluorescent, ne faut-il pas faire figurer le volume moléculaire de ce corps pris à l'état solide, mais le volume V déterminé pour chaque solvant, par des mesures de viscosité, en utilisant la formule

$$\frac{\eta' - \eta}{\eta} = \frac{5}{2} \frac{V}{M} c, \quad (6)$$

dans laquelle η' est la viscosité d'une solution de concentration c g:cm³ du corps considéré de poids moléculaire M , dans le solvant de viscosité η (Einstein).

6. Théorie quantitative de l'influence du mouvement brownien de rotation sur la polarisation de la fluorescence. — D'après les hypothèses faites au paragraphe 3, si l'on considère un trièdre $Oxyz$ lié à une molécule fluorescente, l'onde émise pendant la durée de l'état excité sera caractérisée, au point de vue polarisation et intensité, par trois composantes de vibration suivant les axes Ox , Oy , Oz ,

$$\left. \begin{aligned} a_x &= A_x \sin(2\pi\nu t + \varphi_1), \\ a_y &= A_y \sin(2\pi\nu t + \varphi_2), \\ a_z &= A_z \sin(2\pi\nu t + \varphi_3), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

représentant son ellipse de vibration.

Ceci posé, supposons qu'on observe à l'instant 0 la solution fluorescente éclairée depuis

(¹) On sait d'ailleurs que les lois du mouvement brownien de translation sont applicables aux grosses molécules dissoutes. (Détermination de la constante d'Avogadro par Einstein à partir de mesures de coefficients de diffusion).

un temps notable (pratiquement illimité) par un faisceau de lumière polarisée de direction OY ayant son vecteur électrique parallèle à OZ , et cherchons à calculer la polarisation de la lumière de fluorescence émise dans la direction OX perpendiculaire à OY et OZ .

Pour cela, considérons d'abord une seule molécule M ayant été excitée à l'instant $- \theta$ et se trouvant encore à l'instant 0 dans l'état excité. Nous prendrons, comme trièdre de référence $Oxyz$ lié à cette molécule, celui qui, à l'instant de l'excitation, coïncidait avec le trièdre fixe $OXYZ$. Par suite du mouvement brownien de rotation de la molécule, ce trièdre $Oxyz$ a pris une orientation différente à l'instant d'observation, et nous désignerons par α_{ik} , ($i, k = 1, 2, 3$) les neuf cosinus qui déterminent alors sa position par rapport au trièdre fixe $OXYZ$, c'est-à-dire par rapport à sa position initiale. L'ellipse de vibration de l'onde émise par la molécule M au voisinage de l'instant 0 a pour composantes, suivant les axes OX, OY, OZ ,

$$\begin{cases} a_x = a_x \alpha_{11} + a_y \alpha_{12} + a_z \alpha_{13}, \\ a_y = a_x \alpha_{21} + a_y \alpha_{22} + a_z \alpha_{23}, \\ a_z = a_x \alpha_{31} + a_y \alpha_{32} + a_z \alpha_{33}, \end{cases}$$

les composantes a_x, a_y, a_z relatives au trièdre $Oxyz$ étant données par les formules (7). On a ainsi, par exemple,

$$a_x = A_x \alpha_{11} \sin(2\pi\nu t + \varphi_1) + A_y \alpha_{12} \sin(2\pi\nu t + \varphi_2) + A_z \alpha_{13} \sin(2\pi\nu t + \varphi_3)$$

et l'intensité correspondante est proportionnelle à

$$A_x^2 \alpha_{11}^2 + A_y^2 \alpha_{12}^2 + A_z^2 \alpha_{13}^2 + 2 \Sigma A_y A_z \alpha_{12} \alpha_{13} \cos(\varphi_2 - \varphi_3), \quad (8)$$

les intensités suivant les axes OY et OZ ayant des expressions analogues.

Considérons maintenant toutes les molécules qui ont été excitées dans les mêmes conditions que la molécule M (mêmes valeurs des A et des φ), à peu près au même moment $- \theta$, mais qui ont subi, entre les instants d'excitation et d'observation, des rotations différentes. Les phases des vibrations correspondant à ces molécules étant indépendantes, nous devons faire la somme de leurs intensités, ou, ce qui revient au même (à un facteur près), prendre les valeurs moyennes de ces intensités. La probabilité pour qu'une molécule excitée à l'instant $- \theta$ le soit encore à l'instant 0 étant $e^{-\theta/\tau}$ (paragraphe 2), on obtient ainsi, comme intensité suivant l'axe OX ,

$$e^{-\theta/\tau} [A_x^2 \overline{\alpha_{11}^2} + A_y^2 \overline{\alpha_{12}^2} + A_z^2 \overline{\alpha_{13}^2} + 2 \Sigma A_y A_z \cos(\varphi_2 - \varphi_3) \overline{\alpha_{12} \alpha_{13}}], \quad (9)$$

le trait qui surmonte les carrés et doubles produits des cosinus α_{ik} indiquant qu'on doit prendre les valeurs moyennes de ces quantités pour toutes les rotations possibles dues au mouvement brownien. Ces valeurs moyennes sont précisément données par les formules (4) du paragraphe 5 en y faisant $t = \theta$; la valeur de l'expression précédente est, par suite,

$$\frac{1}{3} e^{-\theta/\tau} [A_x^2 (1 + 2 e^{-\theta/\mathcal{R}^{\theta}}) + (A_y^2 + A_z^2) (1 - e^{-\theta/\mathcal{R}^{\theta}})]. \quad (10)$$

Pour achever de tenir compte de toutes les molécules qui ont été excitées à l'instant $- \theta$, il faut remplacer, dans cette expression, les carrés A^2 des amplitudes par leurs valeurs moyennes $\overline{A^2}$, prises en tenant compte des probabilités a priori d'orientation des molécules et des probabilités d'excitation par la lumière incidente pour chaque orientation, ce qui donne

$$\frac{1}{3} e^{-\theta/\tau} [\overline{A_x^2} (1 + 2 e^{-\theta/\mathcal{R}^{\theta}}) + (\overline{A_y^2} + \overline{A_z^2}) (1 - e^{-\theta/\mathcal{R}^{\theta}})]. \quad (11)$$

On obtiendra enfin l'intensité totale I_x de la vibration suivant OX de la lumière de fluorescence, en multipliant cette quantité par le nombre $C d\theta$ des molécules qui sont excitées pen-

dant l'intervalle de temps $d\theta$, puis en intégrant de 0 à ∞ , de façon à tenir compte de toutes les molécules qui peuvent contribuer à l'émission de lumière à l'instant 0 :

$$I_X = \frac{C}{3} \int_0^\infty [(\overline{A_x^2} + \overline{A_y^2} + \overline{A_z^2}) e^{-\theta/\tau} + (2\overline{A_x^2} - \overline{A_y^2} - \overline{A_z^2}) e^{-\frac{1+6\mathcal{R}\tau}{\tau}\theta}] d\theta.$$

Les $\overline{A^2}$ ne dépendant pas de θ , l'intégration, qui porte seulement sur des exponentielles, s'effectue immédiatement et donne

$$I_X = \frac{C\tau}{1 + 6\mathcal{R}\tau} [\overline{A_x^2} + 2\mathcal{R}\tau (\overline{A_x^2} + \overline{A_y^2} + \overline{A_z^2})].$$

On obtiendrait de même :

$$\left. \begin{aligned} I_Y &= \frac{C\tau}{1 + 6\mathcal{R}\tau} [\overline{A_y^2} + 2\mathcal{R}\tau (\overline{A_x^2} + \overline{A_y^2} + \overline{A_z^2})], \\ I_Z &= \frac{C\tau}{1 + 6\mathcal{R}\tau} [\overline{A_z^2} + 2\mathcal{R}\tau (\overline{A_x^2} + \overline{A_y^2} + \overline{A_z^2})]. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Le taux de polarisation cherché de la lumière de fluorescence émise dans la direction d'observation OX , c'est-à-dire, par définition, le rapport

$$p = \frac{I_Z - I_Y}{I_Z + I_Y}$$

aura donc pour valeur, d'après les formules que nous venons d'obtenir,

$$p = \frac{\overline{A_z^2} - \overline{A_y^2}}{\overline{A_z^2} + \overline{A_y^2} + 4\mathcal{R}\tau (\overline{A_x^2} + \overline{A_y^2} + \overline{A_z^2})}. \quad (13)$$

Le terme en $\mathcal{R}\tau$ qui figure au dénominateur exprime la diminution de polarisation due au mouvement brownien de rotation. La polarisation qu'on observerait dans les mêmes conditions et, toutes choses égales d'ailleurs, si ce mouvement brownien n'existait pas ($\mathcal{R} = 0$, viscosité infinie, par exemple), serait

$$p_0 = \frac{\overline{A_z^2} - \overline{A_y^2}}{\overline{A_z^2} + \overline{A_y^2}}. \quad (14)$$

D'autre part, d'après le principe de correspondance, les probabilités d'excitation des molécules doivent dépendre seulement de leurs orientations par rapport à la direction OZ du vecteur électrique de l'onde incidente, et par suite, on doit avoir

$$\overline{A_x^2} = \overline{A_y^2}. \quad (15)$$

Cette hypothèse est d'ailleurs imposée expérimentalement par l'absence totale de polarisation de la lumière de fluorescence émise dans la direction OZ .

Les relations (14) et (15) permettent d'éliminer les rapports des quantités inconnues $\overline{A^2}$ de la formule (13), en n'y laissant figurer que la polarisation limite p_0 ; on obtient ainsi

$$p = p_0 \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{3} p_0\right) 6\mathcal{R}\tau}$$

ou, en remplaçant la constante \mathcal{R} par sa valeur,

$$p = p_0 \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{3} p_0\right) \frac{RT}{V\eta}\tau}. \quad (16)$$

Pour obtenir cette formule, nous avons supposé que l'ellipse de vibration correspondait au train d'ondes émis pendant la durée de l'état excité était invariable et liée rigidement à la

molécule. La démonstration subsiste cependant si cette ellipse de vibration se modifie et oscille d'une façon périodique (ou quasi-périodique) autour d'une forme et d'une position moyenne, qui soit liée rigidement à la molécule, à condition que la période de ces oscillations, tout en étant grande par rapport à la période d'émission, soit petite par rapport à la vie moyenne τ et à la constante de temps du mouvement brownien de rotation $\frac{1}{6\mathcal{R}}$ (1). Il suffit,

en effet, de remplacer, dans l'expression (10), les A^2 par leurs valeurs moyennes dans le temps pour la molécule considérée. On peut également admettre que la fréquence d'émission varie rapidement autour d'une valeur moyenne, ce qui permet de rendre compte de l'étalement spectral de la lumière de fluorescence.

De même, il n'est pas nécessaire que toutes les molécules fluorescentes correspondent à des ellipses de vibration identiques ; il suffit qu'elles aient même vie moyenne τ et même constante de mouvement brownien \mathcal{R} (c'est-à-dire même rayon). On devra seulement tenir compte des proportions des molécules de différentes espèces (ou des probabilités pour une molécule de correspondre à une ellipse de vibration donnée) en calculant les moyennes \bar{A}^2 dans l'expression (10).

En résumé, le raisonnement très général qui conduit d'une façon rigoureuse à la formule (16) repose essentiellement sur :

Les lois exactes du mouvement brownien de rotation.

La décroissance exponentielle de l'intensité de la lumière émise par un ensemble de molécules excitées au même instant.

C'est seulement pour calculer la polarisation limite p_0 qu'il devient nécessaire de faire des hypothèses particulières, et d'appliquer quantitativement le principe de correspondance, pour déterminer les probabilités d'excitation d'une molécule suivant son orientation. Je signalerai ici seulement qu'on trouve ainsi, dans l'hypothèse d'oscillateurs elliptiques d'excentricité ε liés aux molécules, une polarisation limite

$$p_0 = \frac{1 - \varepsilon^2 + \varepsilon^4}{7(1 - \varepsilon^2) + 2\varepsilon^4},$$

qui varie de $1/7$ ($\varepsilon = 0$, oscillateur circulaire) à $1/2$ ($\varepsilon = 1$, oscillateur rectiligne) (2).

7. Vérification expérimentale. Détermination de la vie moyenne. — La formule générale à laquelle nous sommes arrivés dans le paragraphe précédent peut s'écrire :

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \tau \frac{RT}{V\eta}. \quad (17)$$

Elle exprime donc que si, pour des solvants de viscosités différentes, la polarisation limite p_0 et la vie moyenne τ sont les mêmes, l'inverse de la polarisation de la lumière de fluorescence sera une fonction linéaire de l'inverse de la viscosité. Réciproquement, si des mesures faites sur une série de solutions d'une même substance, ayant des viscosités échelonnées sur un grand intervalle, vérifient cette loi, on peut en conclure raisonnablement que, pour les solvants utilisés, les quantités p_0 et τ sont invariables. S'il en est ainsi, les points obtenus en portant en abscisses les valeurs de $x = \frac{RT}{V\eta}$ et en ordonnées celles de $y = 1/p$ devront se placer, d'après la formule (17), sur une ligne droite dont l'ordonnée à l'origine sera l'inverse de la polarisation limite p_0 et qui coupera la droite $y = 1/3$ en un point ayant une abscisse négative égale, en valeur absolue, à l'inverse de la vie moyenne τ , qui sera ainsi très aisément déduite des mesures.

Les données expérimentales systématiques sont encore assez peu nombreuses. J'indiquerai seulement ici, comme vérification et comme exemple de détermination de la vie

(1) Par exemple, dans l'hypothèse faite par W.-L. Lewschin d'une vibration linéaire subissant un mouvement de nutation rapide autour d'un axe lié à la molécule.

(2) Ces valeurs extrêmes ont été données pour la première fois par S.-J. Wawilow et W.-L. Lewschin (*loc. cit.*).

moienne, les résultats que j'ai obtenus avec des solutions de fluorescéine dans des mélanges d'eau et de glycérine ⁽¹⁾.

Les mesures de polarisation ont été faites au moyen d'un polariscope à franges de Savart précédé d'un compensateur d'Arago à quatre glaces ⁽²⁾ (couvre-objet), ou d'un polarimètre de Cornu (seulement pour les fortes polarisations). La lumière excitatrice était polarisée et filtrée par un écran vert ($0,48\mu < \lambda < 0,52\mu$), et l'observation était faite à travers un écran jaune ($\lambda > 0,55\mu$). Les solutions dans des mélanges en proportions diverses d'eau et de glycérine contenaient toutes 0,02 gramme de soude et $2,5 \cdot 10^{-6}$ gramme de fluorescéine acide par centimètre cube; elles étaient étudiées à la température de 20,0° C.

TABLEAU I.

SOLVANT ⁽¹⁾	τ	V	ρ (observé)	ρ (calculé)
G	3,82	538	0,421	0,420
100 G + 25 eau	0,348	489	0,292	0,292
100 G + 50 eau	0,137	517	0,192	0,192
100 G + 100 eau	0,0545	549	0,105	0,103
100 G + 200 eau	0,0326	453	0,059	0,068
100 G + 500 eau	0,0179	478	0,030	0,041
Eau	0,0105	481	0,017	0,025

⁽¹⁾ Composition en volume. G désigne une glycérine commerciale contenant environ 3 pour 100 d'eau.

Le tableau I donne les valeurs mesurées ⁽³⁾ de τ , V et ρ , ainsi que les valeurs de ρ calculées au moyen de la formule (17) en y faisant $p_0 = 0,44$, $\tau = 0,427 \cdot 10^{-8}$, et en adoptant pour V , qui ne semble pas varier de façon systématique, la valeur moyenne 500.

Sur le graphique de la figure 1, les valeurs de $\frac{RT}{V\tau}$ sont portées en abscisses, et celles de $1/\rho$, en ordonnées. On voit que la loi linéaire est très bien suivie depuis la viscosité de la glycérine jusqu'à une viscosité cent fois plus faible, pour laquelle la polarisation est tombée environ au cinquième de sa valeur maximum. La droite ainsi déterminée donne, pour la polarisation limite, la valeur

$$p_0 = 0,44,$$

et pour la vie moyenne

$$\tau = 0,43 \cdot 10^{-8} \text{ seconde.}$$

La vérification de la formule (17) est, par ailleurs, une bonne confirmation de la loi de décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse émise par un ensemble de molécules excitées au même instant, car on peut montrer que toute autre loi de décroissance donnerait une ligne incurvée et non une droite sur le graphique en $\left(\frac{RT}{V\tau}, \frac{1}{\rho}\right)$.

Pour les viscosités faibles, cependant, les polarisations observées sont un peu trop petites. Cela peut tenir à une variation de la vie moyenne, corrélative d'une augmentation du rendement de la fluorescence, quand la proportion d'eau devient grande: en admettant

⁽¹⁾ Un tel mélange peut être considéré comme un solvant homogène pour les molécules des matières colorantes qui sont beaucoup plus grosses que les molécules d'eau et de glycérine, et l'on peut faire figurer, dans la formule du mouvement brownien de rotation, la valeur de la viscosité déterminée macroscopiquement. Il n'en est pas de même quand on augmente la viscosité du solvant en y introduisant des micelles colloïdales (gélatine, etc...).

⁽²⁾ Le taux de polarisation correspondant à une inclinaison i de la pile de glaces peut être calculé, en tenant compte de toutes les réflexions, au moyen des formules de Fresnel. L'accord avec l'étalonnage empirique est excellent jusqu'à $i = 55^\circ$ ($p = 0,40$).

⁽³⁾ Les mesures de viscosité et les déterminations de V ont été faites par M. Marinisco [C. R., t. 182 (1926), p. 1449].

que p_0 garde la même valeur, on trouve que la polarisation observée dans l'eau correspond à la valeur $\tau = 0,62 \cdot 10^{-8}$ s pour la vie moyenne. Si les mesures de pouvoir fluorescent ne confirment pas cette hypothèse, on devra admettre que la légère courbure vers le haut correspond à un petit écart par rapport à la loi exponentielle. On obtient, par exemple, une telle courbure en admettant qu'un intervalle de temps de l'ordre du cinquième de la vie moyenne τ sépare l'excitation du début de l'émission (1).

La formule (17) est également bien vérifiée (2) par les mesures de W.-L. Lewschin (3) rela-

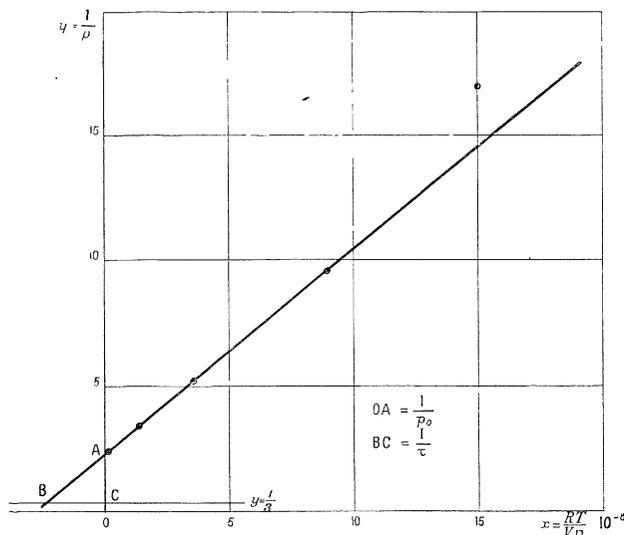


Fig. 1.

tives à des solutions, dans une série d'alcools, d'érythrosine ($p_0 = 0,25$; $\tau = 0,16 \cdot 10^{-8}$, en prenant (4) $V = 2000$) et de rose bengale ($p_0 = 0,25$; $\tau = 0,14 \cdot 10^{-8}$, en prenant (4) $V = 2200$). Mais il faut remarquer que, pour ces deux substances fluorescentes, le rendement ρ et, par suite, la vie moyenne τ , semblent dépendre du pouvoir diélectrique du solvant, et que, d'autre part, le volume V croît, dans les alcools, avec le volume moléculaire du solvant, ce dont il faudrait tenir compte : les valeurs de p_0 et τ relatives à ces solutions sont donc un peu incertaines.

8. Variation de la vie moyenne, en relation avec celle du rendement lumineux.

— Nous avons montré, au paragraphe 2, que la vie moyenne des molécules fluorescentes excitées doit être reliée au rendement lumineux (mesuré en nombre de quanta) par la formule

$$\tau = \rho \tau_0.$$

Le pouvoir émissif d'une molécule excitée et, par suite, la vie moyenne maximum théorique τ dépendant probablement assez peu du solvant, la vie moyenne effective τ doit être, pour une même substance et, sans doute, pour des substances analogues, sensiblement proportionnelle au rendement ρ de la fluorescence. Cette relation, qui précise plusieurs remarques qualitatives faites par W.-L. Lewschin, permet notamment de comprendre pourquoi, dans les solvants peu visqueux, les fluorescences faibles sont seules fortement polarisées. Par exemple, le rendement de la fluorescence est beaucoup plus petit pour l'érythrosine (tétraiodofluorescéine) en solution dans l'eau que pour l'érythrosine en solution dans l'alcool, ou que pour la fluorescéine en solution dans l'eau; aussi, la polarisation de la fluorescence est-elle

(1) Un tel intervalle obscur, précédant une émission amortie exponentiellement, a été observé récemment par S.-J. Wawilow et W.-L. Lewschin [*Zts. f. Phys.*, t. 35 (1926), p. 920] dans le cas de la fluorescence beaucoup plus longue des sels d'uranyle (τ de l'ordre d'un millième de seconde). Ces retards à l'émission correspondent, sans doute, à la durée de la transformation de la molécule excitée corrélative de la différence de fréquence entre la lumière absorbée et la lumière réémise.

(2) F. PERRIN, *C. R.*, t. 180 (1925), p. 581.

(3) *Zts. f. Phys.*, t. 26 (1924), p. 274.

(4) D'après les mesures de M. Marinisco.

beaucoup plus forte pour les solutions aqueuses d'érythrosine que pour les solutions alcooliques d'érythrosine, ou que pour les solutions aqueuses de fluorescéine.

Un autre cas remarquable de variation corrélatrice du rendement lumineux et de la polarisation est donné par l'action de certains sels (iodures, sulfures, etc...) sur la fluorescence des matières colorantes. Par exemple, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'iodure de potassium à une solution de fluorescéine dans l'eau, la fluorescence diminue progressivement et tend vers zéro pour les très fortes concentrations en iodure, sans que la courbe d'absorption soit sensiblement modifiée, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de transformation chimique de la matière colorante⁽¹⁾. En même temps, on observe que la polarisation de la fluorescence augmente d'abord rapidement, puis tend vers une limite, ce qui correspond bien à une diminution progressive jusqu'à zéro de la vie moyenne. La limite ainsi atteinte doit évidemment être égale à la polarisation limite p_0 que nous avons déjà considérée, et l'on voit que cette quantité peut être, par là, déterminée d'une façon nouvelle et sans faire sensiblement varier la viscosité. Pour la fluorescéine, on trouve, par exemple, que p atteint la valeur 0,40 dans une solution aqueuse contenant 1 gramme d'iodure de potassium par centimètre cube; le pouvoir fluorescent étant alors réduit à environ un cent-cinquantième de sa valeur initiale, on trouve, en extrapolant jusqu'à une vie moyenne nulle,

$$p_0 = 0,45,$$

en bon accord avec la valeur précédemment obtenue.

9. Détermination de la vie moyenne maximum τ_0 par l'étude de la bande d'absorption. — La quantité τ_0 , valeur qu'aurait la vie moyenne de la molécule dans l'état excité si les causes de retour sans émission n'existaient pas, n'est pas une grandeur purement abstraite. Elle correspond, en effet, à l'inverse du pouvoir émissif de la molécule excitée, qui, lui-même, est relié au pouvoir absorbant mesurable des molécules non excitées du corps fluorescent. En utilisant les formules d'Einstein relatives aux probabilités de passage d'un état stationnaire à un autre, on peut montrer que l'on doit avoir approximativement

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \nu_m^2 \frac{1}{\mathcal{N}} \int \alpha_\nu d\nu, \quad (18)$$

α_ν , étant le coefficient d'absorption pour la fréquence ν d'une solution contenant \mathcal{N} molécules du corps fluorescent par centimètre cube, et l'intégration étant étendue à toute la bande d'absorption correspondant à la fluorescence (n , indice du solvant; c , vitesse de la lumière dans le vide; ν_m , fréquence moyenne de la fluorescence)⁽²⁾.

J'ai appliqué cette formule à la fluorescéine en solution alcaline dans l'eau; la mesure au spectrophotomètre des coefficients d'absorption m'a donné

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \int \alpha_\nu d\nu = 0,864 \cdot 10^{-7},$$

ce qui conduit à la valeur, en secondes,

$$\tau_0 = 0,65 \cdot 10^{-8}$$

pour la vie moyenne maximum. Le rendement lumineux étant, pour cette solution fluorescente, très voisin de 1⁽³⁾, il est satisfaisant de trouver ainsi, pour τ_0 , une valeur voisine de celle que donnent, pour τ , les mesures de polarisation.

⁽¹⁾ Le caractère physique de l'action des ions I^- ou S^{2-} est encore prouvé par bien d'autres faits. D'abord, la généralité de cette action qui se produit sur toutes les matières fluorescentes que j'ai étudiées; ensuite, sa réversibilité complète; enfin, sa grande sensibilité vis-à-vis de propriétés physiques du solvant: cette action est très diminuée par une forte viscosité (glycérine froide), ou par un faible pouvoir diélectrique (addition d'acétone).

⁽²⁾ Cette formule a été utilisée par différents auteurs dans le cas des gaz; mais on n'a pas toujours suffisamment noté que la valeur τ_0 qu'on obtient ainsi peut être beaucoup plus grande que la vie moyenne réelle τ .

⁽³⁾ Le rendement énergétique, pour cette solution excitée en lumière blanche, est de 0,8 [S.-J. WAWILOW, *Zts. f. Phys.*, t. 22 (19.3), p. 266]; le rendement en nombre de quanta doit être voisin de 0,85.

Note sur la théorie de W.-L. Lewschin. — En partant d'idées analogues à celles qui sont exposées ici, W.-L. Lewschin a développé, le premier, une, ou plutôt deux théories de la polarisation de la fluorescence dans les liquides, qui l'ont conduit à des évaluations de la vie moyenne dans l'état excité⁽¹⁾. Ses conclusions diffèrent notablement des miennes sur plusieurs points, ce qui tient, je pense, aux causes suivantes :

En premier lieu, comme je l'ai déjà dit, W.-L. Lewschin utilise la formule d'Einstein pour déterminer les rotations subies par les molécules au bout d'un temps quelconque, ce qui conduit à de fortes erreurs dans le cas des grandes rotations (polarisation faible). Il admet également, pour simplifier, que toutes les molécules subsistent un même temps dans l'état excité (au lieu de revenir à l'état normal suivant une loi de hasard), et cette hypothèse peu vraisemblable est aussi une cause d'erreur importante dans le cas des solvants peu visqueux⁽²⁾.

D'autre part, W.-L. Lewschin ne considère pas le cas d'une molécule assimilable à un oscillateur quelconque. Dans sa première théorie, il suppose que les molécules fluorescentes sont des oscillateurs linéaires, ce qui donne, comme polarisation limite,

$$p_0 = \frac{1}{2}.$$

Comme, en fait, lorsque la viscosité augmente indéfiniment, la polarisation tend vers une limite toujours inférieure à cette valeur (en général, voisine de 0,4), cette hypothèse oblige à supposer que la vie moyenne augmente considérablement quand la viscosité devient grande (approximativement alors proportionnellement à la viscosité) de façon que la dépolarisation reste importante malgré le grand ralentissement du mouvement brownien. Cette conclusion paraît artificielle; on peut notamment remarquer que la valeur de la polarisation limite obtenue en faisant tendre le rendement lumineux vers zéro (§ 8) est sensiblement égale à celle qu'on obtient en augmentant la viscosité. Je pense que la vie moyenne ne dépend de la viscosité que dans les cas où la viscosité influe sur le rendement lumineux, par exemple pour les rhodamines, et conformément alors à la relation (2)⁽³⁾.

Pour éviter ces difficultés, W.-L. Lewschin a d'ailleurs proposé une deuxième théorie, dans laquelle il admet que la molécule fluorescente contient un oscillateur linéaire animé d'un mouvement de rotation rapide autour d'une direction liée à la molécule mais ne coïncidant pas avec la direction d'oscillation. La polarisation limite peut alors prendre une valeur quelconque inférieure à 0,5. Je pense que cette hypothèse, peut-être légèrement modifiée (oscillations irrégulières autour d'une position moyenne, et non rotation régulière), est la plus vraisemblable à l'heure actuelle, mais les calculs approchés faits par W.-L. Lewschin pour obtenir, dans cette hypothèse, la valeur de la polarisation, en tenant compte du mouvement brownien de rotation, le conduisent à une formule très compliquée qu'il aurait été difficile et incertain d'utiliser.

(1) *Zts. f. Phys.*, t. 32 (1923), p. 307.

(2) Le calcul exact fait dans cette hypothèse conduit à la formule

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) e^{-\frac{RT}{V\tau}},$$

essentiellement différente de la formule (17), et qu'il semble impossible de concilier avec les faits. Par exemple, en admettant que p_0 et τ gardent à peu près les mêmes valeurs que dans les solutions riches en glycérine, elle indique, pour les solutions de fluorescéine dans l'eau, une polarisation inférieure à un cent-millionième, tandis qu'on observe une polarisation de 1,7 pour 100.

(3) Il en est bien ainsi. contrairement à ce qu'on avait pu croire, pour les sels d'uranyle solides et dissous. Si, en général, les solutions de ces sels ont une durée d'émission inobservable au phosphoroscope: cela tient au très faible rendement lumineux de leur fluorescence. Dans le cas du sulfate d'uranyle dissous dans l'acide sulfurique pur, le rendement lumineux se trouve être bon, quoique la viscosité soit encore très faible, et corrélativement la luminescence de cette solution s'observe facilement au phosphoroscope. [F. PERRIS, *C. R.*, t. 182 (1926), p. 929].