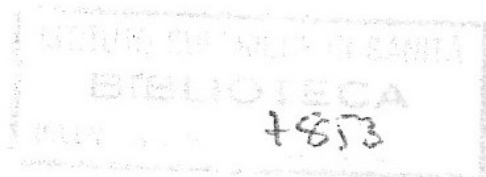
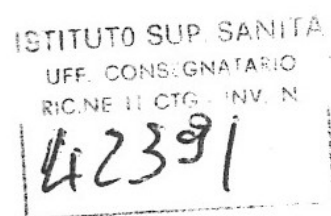


RENDICONTI

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ



VOLUME XIV



32198

ROMA: FONDAZIONE EMANUELE PATERNÒ
VIALE REGINA MARGHERITA, 299 - ANNO 1951

62. M. AGENO e R. QUERZOLI. — Sul meccanismo delle scintillazioni nei cristalli organici.

Riassunto. — Si prendono in esame tre processi a priori capaci di render conto del fenomeno delle scintillazioni nei cristalli organici: *a)* eccitazione elettronica del cristallo, *b)* ionizzazione della molecola, *c)* eccitazione della molecola e migrazione dell'energia di eccitazione attraverso il cristallo.

Si discutono qualitativamente i dati sperimentali oggi noti relativi alla legge di decadimento della fluorescenza col tempo, all'effetto della temperatura sulla vita media di fluorescenza, alla conduttività associata alle scintillazioni e alla trasparenza dei cristalli alla loro luce di fluorescenza.

Si conclude che solo l'ipotesi *c)* non è in contrasto con nessuno dei fatti sperimentali considerati.

Résumé. — On prend à examiner trois procédés capables a priori de rendre compte du phénomène des scintillations dans les cristaux organiques: *a)* excitation électronique du cristal, *b)* ionisation de la molécule, *c)* excitation de la molécule et migration de l'énergie d'excitation à travers le cristal.

On discute qualitativement les données expérimentales connues aujourd'hui relativement à la loi de déclin de la fluorescence avec le temps, à l'effet de la température sur la vie moyenne de la fluorescence, à la conductivité associée aux scintillations et à la transparence des cristaux à leur lumière de fluorescence.

On conclut que l'hypothèse *c)* seulement n'est en contraste avec aucun des faits expérimentaux envisagés.

Summary. — Three processes a priori capable of accounting for the phenomenon of scintillation in organic crystals: *a)* electronic excitation of the crystal; *b)* ionization of the molecule; *c)* excitation of the molecule and migration of excitation energy through the crystal.

A qualitative consideration is made of the experimental data available to-day concerning the law of decadence of fluorescence with time, effect of temperature on the average life of fluorescence, conductivity associated with scintillations and transparency of crystals in their fluorescent light.

The conclusion is that only the hypothesis *c)* is not in contrast with any experimental data under consideration.

297

Zusammenfassung. — Es werden drei Prozesse geprüft die an und für sich imstande sind über die Erscheinung des Funkelns in organischen Kristallen Aufschluss zu geben: a) die elektronische Reizung des Kristalls, b) die Ionisierung des Moleküls, c) die Reizung des Moleküls und die Wanderung der Reizungsenergie durch das Kristall.

Es werden qualitativ die bisher bekannten Versuchsergebnisse besprochen, die sich auf das Gesetz der mit der Zeit abnehmenden Fluorescenz, auf den Einfluss der Temperatur auf die Durchschnittsdauer der Fluorescenz, auf die Leitfähigkeit im Zusammenhang mit dem Funkeln und auf die Durchsichtigkeit der Kristalle in ihrem Fluorescenzlichte beziehen.

Verff, kommen, zur Schlussfolgerung dass nur die unter c) angegebene Hypothese mit keinem der in Betracht gezogenen Versuchsergebnissen im Widerspruch steht.

1.

In un precedente lavoro (1), uno di noi ha discusso i dati esistenti nella letteratura sull'efficienza relativa dei vari fosfori organici allo stato cristallino, eccitati da raggi β o γ .

Vogliamo ora ritornare sull'argomento, discutendo da un punto di vista più generale i processi che possono avvenire in un cristallo organico attraversato da una particella ionizzante veloce e dar luogo a fenomeni di luminescenza. Il caso dei cristalli irradiati con raggi γ rientra evidentemente nel precedente, in quanto la luminescenza è senz'altro da porsi in relazione non tanto coi processi di ionizzazione primari dovuti ai quanti γ incidenti, quanto alle interazioni col cristallo dei secondari elettronici di questi.

Come si è già posto in evidenza (1), sembra che dall'esame dei dati della letteratura si possa concludere che i cristalli in questione sono tanto più efficienti dal punto di vista del potere fluorescente quanto più pure sono le sostanze chimiche che li compongono. Sembra quindi che sia ragionevole prescindere, almeno in un primo tentativo di interpretazione dei fatti sperimentali, dalla presenza nel cristallo di impurezze (eventualmente agenti da attivatori, come avviene in taluni cristalli inorganici) e tentare di spiegare la luminescenza con un meccanismo che tenga conto solo della struttura normale del cristallo e della molecola. E' invece prevedibile che non si possa trascurare l'esistenza di difetti della struttura cristallina, presenti in tutti i cristalli reali, dato che questi in generale influenzano sempre in modo molto sensibile i fenomeni di luminescenza.

Senza entrare per il momento nei dettagli, sembra che vi siano a priori da prendere in considerazione i seguenti tipi di processi.

a) Eccitazione elettronica (ionizzazione interna): un elettrone appartenente alla banda superiore completa del cristallo viene portato per urto nella banda di conduzione. L'attraversamento del cristallo da parte di una particella ionizzante veloce ha allora come conseguenza la comparsa di un certo numero n_0 di elettroni di conduzione e di un ugual numero di lacune nella banda completa. I due « gas » di elettroni di conduzione e di lacune si ricombinano, con una velocità dipendente dalle relative concentrazioni. In questo processo viene emessa la luce di fluorescenza.

b) Ionizzazione della molecola: uno degli elettroni dei livelli più profondi del cristallo viene per urto allontanato dalla molecola. Un elettrone della banda completa superiore cade quindi nel livello rimasto libero, emettendo un quanto di radiazione. E' pensabile che questo meccanismo, con cui si spiegano gli spettri di raggi X molto molli emessi da cristalli bombardati da raggi catodici ⁽²⁾ possa in determinati casi dar luogo a bande nel violetto e nell'ultravioletto. Ad un meccanismo di questo tipo ha, del resto, accennato già Kallmann ⁽³⁾ nel suo primo lavoro sulle scintillazioni nella naftalina. Per quanto non si abbiano dati sufficienti sulle energie di legame dei vari elettroni, nei cristalli di cui ci stiamo occupando, risulta in generale dai dati termochimici che gli elettroni meno legati sono quelli aromatici, seguiti nell'ordine da quelli dei legami C-C, da quelli dei legami C-H e infine dagli elettroni 1s dell'atomo di carbonio. E' ben noto ⁽⁴⁻⁶⁾ che le energie dei vari legami sono solo in prima approssimazione additive, e dipendono in realtà dalla struttura particolare di tutta la molecola. Non è dunque da escludere che in taluni cristalli la differenza tra le energie degli elettroni dei legami C-C o C-H e quella degli elettroni aromatici sia proprio dell'ordine di 3-4 ev, mentre in altri, di struttura molecolare non molto dissimile, sia maggiore o minore di quel tanto che basta da uscire, con la luce di fluorescenza, dai limiti di sensibilità del fotomoltiplicatore.

c) Eccitazione della molecola: un elettrone viene estratto per urto da un livello della banda completa, ma non passa nella banda di conduzione, restando invece legato alla corrispondente lacuna (che si comporta nel cristallo come una carica positiva). Può allora avvenire che il sistema idrogenoide che si viene in tal modo a formare si sposti rapidamente da una cella elementare del cristallo all'altra, rimanendo in ciascuna per un tempo assai breve in confronto ai periodi delle oscillazioni degli atomi in una cella (onde di eccitazione, excitons) ⁽⁷⁾. Oppure, l'energia di eccitazione si può trasmettere per risonanza da una cella all'altra (con un pro-

cesso simile a quello della fluorescenza sensibilizzata), permanendo in ciascuna cella un tempo assai lungo in confronto ai periodi di oscillazione degli atomi della cella stessa (8). Nel primo caso, la luce di fluorescenza sarà emessa nell'urto contro un atomo del cristallo, che nel suo moto di agitazione termica si sia sufficientemente allontanato dalla posizione di equilibrio. Nel secondo caso, sarà liberata nella normale diseccitazione di una molecola eccitata.

Sembra effettivamente necessario ammettere, per spiegare l'esistenza stessa delle scintillazioni nelle soluzioni (9-11) e (come vedremo) la dipendenza della vita media di fluorescenza dalla temperatura, che la energia di eccitazione possa con un qualche meccanismo migrare attraverso il cristallo. Non sembra, a prima vista, che le condizioni necessarie perchè il meccanismo delle onde di eccitazione si verifichi (cioè un forte accoppiamento tra i singoli elementi costitutivi del cristallo) siano realizzate nel caso dei cristalli molecolari. Tuttavia un tale meccanismo è stato recentemente proposto, per spiegare la fluorescenza dell'acetone solido, eccitata con luce ultravioletta (12). La ipotesi a cui si è talora accennato da qualcuno, che la luminiscenza di queste sostanze sia un fatto esclusivamente molecolare che ha luogo all'interno di una molecola dotata di uno o più anelli benzenici (13), sembra dunque accettabile (e coincide coll'ipotesi e da noi fatta), solo se si ammette una possibilità di migrazione dell'energia di eccitazione da una molecola all'altra.

È evidentemente assai improbabile che in un cristallo attraversato da una particella ionizzante veloce solo l'uno o l'altro dei processi qui considerati si verifichi. È probabilmente assai più vicino alla realtà l'attendere che tutti e tre siano contemporaneamente presenti ed il problema diventa allora quello di determinare quale di essi nei vari casi dia luogo a quella banda di fluorescenza nel violetto od ultravioletto che è responsabile delle scintillazioni.

V'è comunque la possibilità di distinguere il contributo di ciascun processo da quello degli altri esaminando il decadimento della fluorescenza nel tempo, l'effetto di una variazione di temperatura e la conduttività eventualmente associata alle scintillazioni. In ciò che segue ci proponiamo di discutere da tale punto di vista ciò che oggi si sa su questi argomenti.

2.

Per ciò che riguarda il decadimento nel tempo della fluorescenza, il processo *a* differisce sotto un importante aspetto dai processi *b* e *c*.

Questi ultimi hanno entrambi il carattere di reazioni monomolecolari. Il numero dei quanti emessi per unità di tempo è semplicemente propor-

zionale al numero delle eccitazioni presenti nel cristallo e di conseguenza la legge di decadimento della fluorescenza nel tempo è una semplice legge esponenziale. Altrimenti vanno le cose nel caso *a*: il numero dei quanti emessi per unità di tempo è qui sostanzialmente determinato dal numero per unità di tempo delle collisioni tra elettroni nella banda di conduzione e lacune nella banda completa. Si tratta quindi di un processo che ha il carattere di una reazione bimolecolare e la legge di decadimento della fluorescenza nel tempo è iperbolica anziché esponenziale.

Vi sono ormai nella letteratura parecchie determinazioni della durata delle scintillazioni in vari fosfori organici, eseguite con metodi diversi da vari Autori (¹⁻²⁰). In generale, tutti sono concordi nell'ammettere, sulla base dell'osservazione oscilloscopica, il carattere esponenziale del processo. L'unico però che pubblica delle vere e proprie curve di decadimento è A. LUNDBY (¹⁹), le cui misure sono riprodotte nella figura 1. Come si vede, eccezion fatta per la parte iniziale, tutte le curve mostrano un decadimento della fluorescenza che è con ottima approssimazione esponenziale. (In conseguenza del dispositivo impiegato, il tempo di riduzione ad $1/e$ è nelle curve di Lundby pari alla terza parte della vita media del processo di scintillazione). Per ciò che riguarda la curvatura iniziale, l'Autore suppone che si tratti di un effetto strumentale; non si capisce però come, in tal caso, esso non risulti più marcato nelle curve in cui maggiore è l'intensità iniziale. Si tratta in ogni caso di una deviazione dall'andamento esponenziale in senso opposto a quella che si dovrebbe avere per un andamento puramente iperbolico.

Si osservi inoltre che a distanza dall'origine dei tempi dell'ordine di una vita media ogni grafico ha già indiscutibilmente andamento esponenziale. Ora, l'andamento iperbolico può approssimare assintoticamente un esponenziale per grandi valori del tempo, solo se già nello stato fondamentale del cristallo esiste nella banda superiore un certo numero di lacune. Ciò è da escludersi nel caso dei cristalli molecolari, i quali sono in condizioni normali degli ottimi isolanti.

Sembra dunque che si possa concludere che l'esame delle curve di decadimento della fluorescenza col tempo tende a dare un maggior peso alle ipotesi *b* e *c* che non alla ipotesi *a*. V'è però da tener conto della possibilità di un meccanismo più complesso, suggerito dalla curvatura iniziale delle curve della figura 1, e che in certo senso renderebbe compatibile con la ipotesi *a* una curva di decadimento esponenziale della fluorescenza. Tale meccanismo è il seguente.

c') La particella ionizzante veloce che attraversa il cristallo strappa un certo numero di elettroni dalla banda completa e li porta nella banda di conduzione. In un tempo piuttosto breve in confronto alla vita media

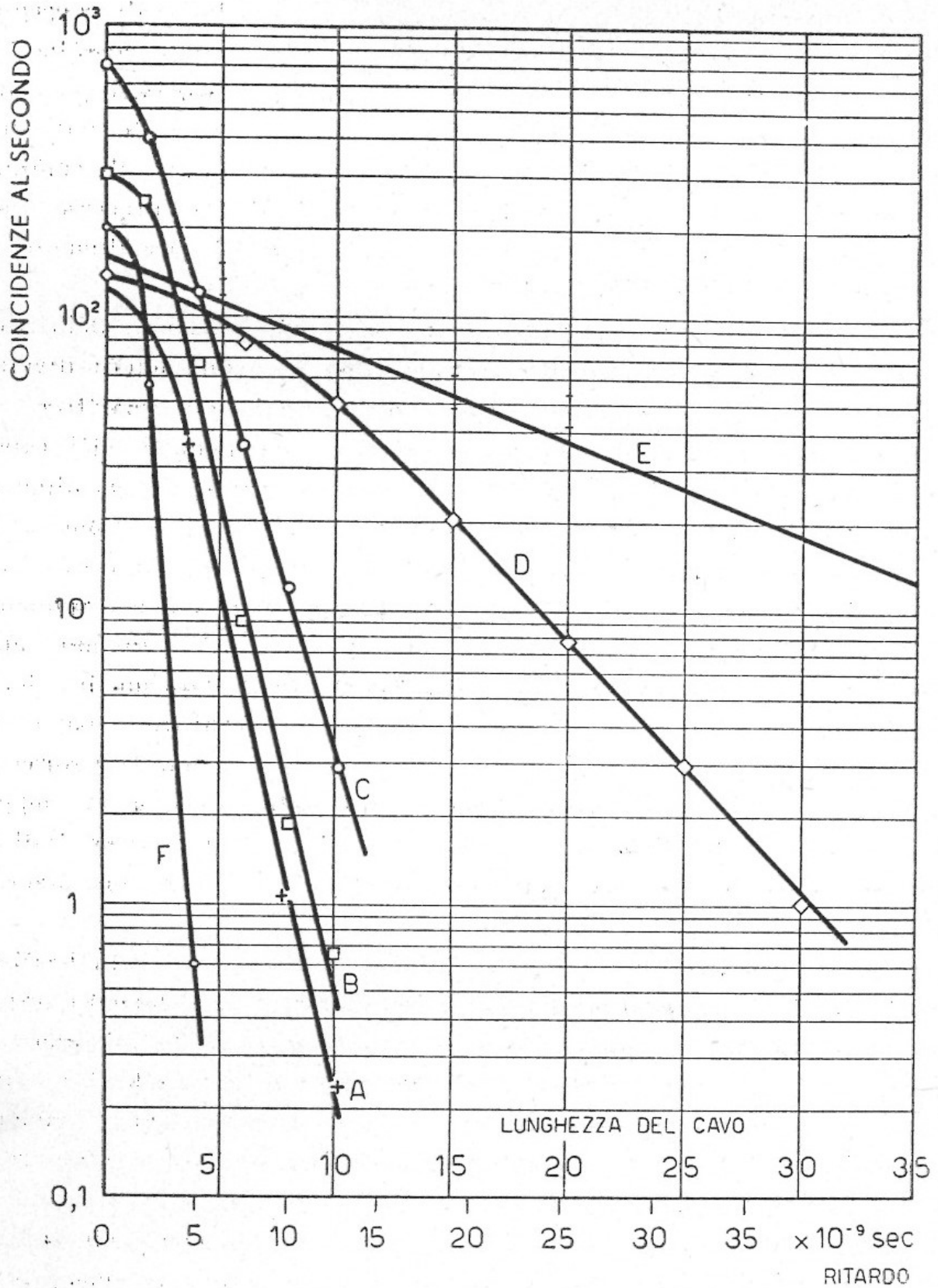


Fig. 1

di fluorescenza questi si ricombinano con le corrispondenti lacune, senza però ricadere tutte immediatamente nello stato fondamentale. Almeno un certo numero di essi dà luogo a sistemi eccitati metastabili di cui all'ipotesi c, che successivamente si diseccitano dando luogo (con decadimento esponenziale) alla luce di fluorescenza.

In questa ipotesi, la curvatura iniziale delle curve di Lundby potrebbe

forse interpretarsi come dovuta alla crescita iniziale del numero dei sistemi metastabili, per decadimento (iperbolico) del numero degli elettroni nella banda di conduzione. La brevità delle vite medie osservate potrebbe allora indicare che i processi di dissipazione dell'energia di eccitazione in calore fanno una forte concorrenza ai processi di radiazione.

3.

Vediamo adesso che cosa si può dire, in ciascuna delle alternative considerate, relativamente all'effetto di una variazione di temperatura sulle scintillazioni.

Ci limitiamo a prendere in esame un eventuale effetto della temperatura sulla vita media del processo di scintillazione.

Nel caso *b*, la vita media del processo è evidentemente in ogni caso determinata dalla probabilità di transizione tra livelli molecolari e deve quindi risultare (almeno in prima approssimazione) indipendente dalla temperatura. Nel caso *a*, invece la vita media può dipendere dalla temperatura, perchè da questa dipende la probabilità di dissipazione dell'energia di eccitazione in calore: di conseguenza, è da prevedersi in generale una diminuzione della vita media con l'aumento della temperatura.

La stessa cosa può dirsi nel caso dei processi *c* e *c'*. Se la emissione della luce di fluorescenza è provocata da urti contro atomi spostati dalle loro posizioni di equilibrio per vibrazione termica, la probabilità di tali urti cresce assai rapidamente con la temperatura. Se invece si tratta di decadimento radioattivo nello stato fondamentale, un aumento di temperatura, aumentando l'ampiezza media delle vibrazioni degli atomi del cristallo può evidentemente solo provocare un allargamento dei livelli, un divenire meno rigide delle regole di selezione e un accelerarsi dei processi di dissipazione dell'energia in calore. Sembra dunque che in ogni caso ci si debba attendere che la vita media di fluorescenza decresca all'aumentare della temperatura.

I dati sperimentali oggi noti (²¹⁻²⁴) indicano viceversa concordemente un aumento della vita media di fluorescenza al crescere della temperatura del cristallo. Le misure più complete sono quelle di ELLIOT, LIEBSON e RAVILIOUS (²⁰) per l'antracene e lo stilbene e si estendono da 4°K a 298°K. Esse sono riprodotte nella figura 2.

Sembra effettivamente difficile giustificare un tale andamento della vita media in funzione della temperatura, dato che (come si è visto) ogni meccanismo attraverso cui un aumento della temperatura può influenzare la vita media sembra portare sempre ad una diminuzione di questa anzichè ad un aumento (²⁵); certamente il fenomeno dimostrato dalle curve

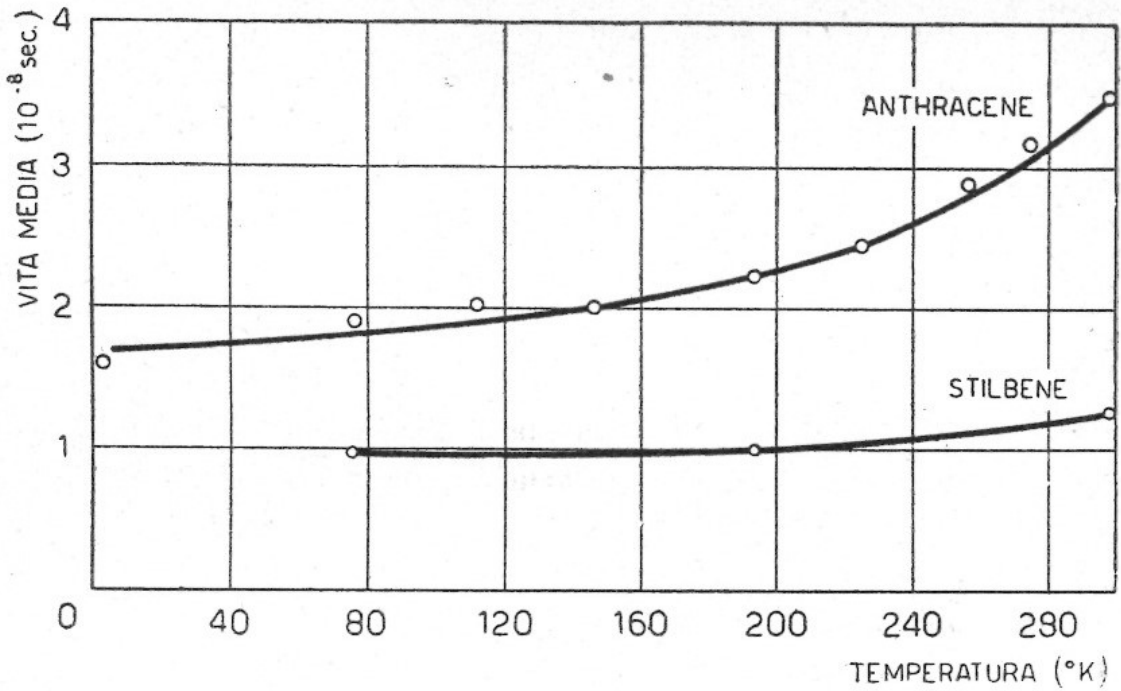


Fig. 2

della figura 2 caratterizza bene il tipo di fluorescenza con cui abbiamo a che fare. L'andamento sperimentale si può tuttavia forse giustificare nell'ipotesi delle onde di eccitazione con le seguenti molto grossolane considerazioni.

Fissiamo l'attenzione su di un elettrone che venga ad un certo istante a trovarsi in un livello metastabile, in una determinata cella elementare del cristallo. Esso ha una probabilità molto piccola di ricombinarsi con la lacuna corrispondente della banda completa, per radiazione spontanea. V'è invece una elevata probabilità che l'energia di eccitazione passi per effetto di scambio ad una cella contigua. Inoltre, il sistema elettrone eccitato-lacuna può essere perturbato dalle vibrazioni termiche del cristallo e v'è una certa probabilità che l'energia di eccitazione venga irradiata, per effetto di un urto. Infine, esistono sempre nel cristallo celle difettose dove il sistema elettrone-lacuna può venir catturato e l'energia di eccitazione rapidamente dissipata in successivi piccoli salti tra livelli locali molto vicini tra loro.

Se facciamo l'ipotesi che la probabilità di radiazione spontanea sia trascurabile, chiamiamo k la probabilità (per unità di tempo) di radiazione indotta da urti e μ l'analoga probabilità di cattura, per il numero N di eccitazioni presenti al tempo t nel cristallo si ha:

$$\frac{dN}{dt} = - (k + \mu) N \quad (1)$$

e vengono emessi kN quanti per unità di tempo. La vita media di fluorescenza è dunque:

$$\tau_r = \frac{1}{k + \mu} \quad (2)$$

e dipende dalla temperatura se μ e k ne dipendono.

Per ciò che riguarda k , osserviamo che l'ampiezza delle vibrazioni degli atomi nel cristallo è proporzionale a $T^{1/2}$ e quindi il numero di urti per unità di tempo risulta proporzionale a T . Possiamo dunque porre:

$$k = k' T \quad (3)$$

μ contiene il contributo al numero di urti al secondo portato dai difetti del cristallo. Non si tiene generalmente conto che questi urti, che portano alla sparizione del sistema eccitato incidente, possono anche non portare alla contemporanea emissione di un quanto e si introduce questo contributo nella (3) sotto forma di un addende costante a secondo membro (26).

Se viceversa si ammette che gli urti di questa categoria portino con elevata probabilità alla dissipazione dell'energia di eccitazione, si vede facilmente che si può ottenere dalla (2) la corretta dipendenza di τ_r dalla temperatura.

Consideriamo infatti gli elettroni eccitati catturati da celle difettose del cristallo in un certo intervallo di tempo Δt . Alcuni di questi vengono in un tempo molto breve diseccitati senza emissione di radiazione nelle celle in questione, mentre i rimanenti riescono a ripassare la barriera di potenziale che separa la cella dalle adiacenti e non sono quindi perduti ai fini della fluorescenza. Se indichiamo con β la trasparenza di detta barriera di potenziale, possiamo dunque dire che μ sarà della forma:

$$\mu = M \beta (1 - \beta) \quad (4)$$

dove il fattore $(1 - \beta)$ tiene appunto conto degli elettroni catturati che riescono a riattraversare la barriera.

Ora, le vibrazioni termiche hanno l'effetto di produrre delle piccole deformazioni periodiche di tale barriera ed è facile vedere che a causa della dipendenza esponenziale della trasparenza dalle dimensioni di essa ciò si traduce in genere in un aumento della trasparenza stessa.

Sia infatti e $-A(t)$ il fattore esponenziale da cui la trasparenza dipende. La quantità $A(t)$ è sostanzialmente proporzionale alla larghezza della barriera e alla radice quadrata della sua altezza. Possiamo ammettere ch'essa risulti di un termine indipendente dal tempo, cui si aggiunge un

secondo termine molto piccolo, oscillante col periodo stesso t delle vibrazioni termiche:

$$A(t) = A + B \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{\tau} \quad (5)$$

Le considerazioni che seguono continuano ad essere vere, sotto ipotesi assai larghe, anche se la dipendenza dal tempo del termine oscillante non è quella indicata nella (5).

Il valore medio nel tempo della trasparenza β diventa allora:

$$\beta = \frac{c}{\tau} \int_0^{\tau} e^{-A(t)} dt = \frac{C e^{-A}}{\tau} \int_0^{\tau} e^{-B \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{\tau}} dt$$

Se l'ampiezza B delle vibrazioni è molto piccola, possiamo sviluppare in serie l'esponenziale, tenendo solo i primi termini. Con ciò si ha per β :

$$\beta \cong \frac{C e^{-A}}{\tau} \int_0^{\tau} \left(1 - B \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{\tau} + \frac{B^2}{2} \operatorname{sen}^2 2\pi \frac{t}{\tau} - \dots \right) dt \cong c e^{-A} \left(1 + \frac{B^2}{4} \right)$$

Quindi, se si può ritenere che B sia, grosso modo, proporzionale all'ampiezza delle vibrazioni termiche si ottiene in questa approssimazione per β una dipendenza lineare dalla temperatura:

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 T \quad (6)$$

con $\beta_1 > 0$. μ ha dunque la forma:

$$\mu = M [\beta_0 (1 - \beta_0) + \beta_1 (1 - 2\beta_0) T - \beta_1^2 T^2]$$

con il che si prevede che la vita media di fluorescenza debba dipendere dalla temperatura secondo una legge del tipo:

$$\frac{1}{\tau_f} = a + bT - cT^2 \quad (7)$$

dove a, c sono costanti positive e b può essere sia positiva sia negativa.

L'andamento sperimentale trovato da Elliot, Liebson e Ravilious per l'antracene (fig. 2) è rappresentato con ottima approssimazione da una formula di questo tipo, quando si assumano i seguenti valori per le costanti:

$$a = 0,588 \cdot 10^8 \quad b = - 3,4 \cdot 10^4 \quad c = 2,13 \cdot 10^2$$

Anche nel caso che la migrazione dell'energia di eccitazione da cella a cella avvenga per risonanza è evidentemente possibile giustificare i dati

sperimentali, con ragionamenti non molto dissimili dai precedenti. Basta infatti tener presente che la probabilità di trasmissione dell'energia dipende molto fortemente dalla differenza ΔE delle energie dei livelli corrispondenti nelle due celle in questione. E' sufficiente ammettere che mentre nelle celle normali $\Delta E = 0$, nelle celle difettose, in cui l'energia può venir dissipata altrimenti che sotto forma di luce di fluorescenza, sia $\Delta E \neq 0$.

Si può allora pensare che un aumento della temperatura, provocando un aumento della lunghezza dei livelli, faccia aumentare la probabilità che l'energia migri nuovamente ad una cella vicina, prima che il processo di dissipazione abbia luogo. Con che si ottiene ancora un andamento della vita media in funzione della temperatura del tipo di quello rappresentato dalla (7).

Per quanto non si possa certamente dare molto peso alle precedenti grossolane considerazioni qualitative, esse possono tuttavia forse dimostrare la possibilità di giustificare un aumento di τ_T con la temperatura, nel quadro dei processi c e c' . Sembra viceversa che i fatti sperimentali fino ad ora considerati portino all'esclusione dei processi a e b .

4.

Vi sono anche altri fatti sperimentali sulla base dei quali si può tentare di discutere in modo qualitativo la plausibilità dei vari processi in questione. Tra questi, il primo che si presenta alla mente consiste nella presenza o meno di una conduttività elettrica associata alle scintillazioni. Nelle ipotesi a e c' , ogni scintillazione deve infatti essere accompagnata da un impulso di conduzione, mentre nelle ipotesi b e c tale impulso deve mancare affatto. Se si prende inoltre in considerazione il fatto che nell'ipotesi c' la permanenza media di un elettrone nelle bande di conduzione è assai minore che nell'ipotesi a , si vede che l'impulso di conduzione da prevedersi è assai maggiore nel caso a che nel caso c' .

Purtroppo, non abbiamo potuto trovare nella letteratura nessun dato relativamente alla conduttività indotta nei cristalli molecolari da bombardamento con particelle veloci. Misure di questo genere sono attualmente in corso nel nostro Laboratorio e si spera ch'esse possano dare un contributo alla chiarificazione del meccanismo delle scintillazioni.

V'è infine un'ultima osservazione da fare. I cristalli di cui ci stiamo occupando risultano tutti straordinariamente trasparenti alla loro luce di fluorescenza (cosa che per esempio non avviene per molti cristalli inorganici contenenti attivatori). Questa trasparenza sembra difficilmente spiegabile nelle ipotesi a e c , dato che in questi casi la banda di emissione

dovrebbe cadere sul limite della banda di assorbimento dalla parte delle grandi lunghezze di onda.

E' invece ovvia nel caso dei processi b e c' , poichè nel caso b tutti i livelli cui potrebbe portare l'assorbimento sono occupati e nel caso c' la transizione diretta dalla banda completa ai livelli metastabili è assai improbabile, così come il processo inverso di radiazione spontanea.

Concludendo, sembra dunque che l'ipotesi a non sia compatibile col carattere esponenziale del decadimento della fluorescenza col tempo e con la dipendenza della vita media dalla temperatura; che l'ipotesi b non sia compatibile con la dipendenza della vita media dalla temperatura; che l'ipotesi c non sia molto compatibile con la trasparenza dei cristalli. Solo l'ipotesi c' sembra potersi accordare in modo soddisfacente con tutti i dati sperimentali considerati ed è inoltre suggerita dal pianerottolo iniziale delle curve di decadimento di Lundby (pianerottolo che per altro l'Autore suppone dovuto a ragioni strumentali).

E' però evidentemente necessario raccogliere altro materiale sperimentale prima che una tale conclusione si possa ritenere fondata.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Fisica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) AGENO M., Rend. Ist. Sup. Sanità, in corso di stampa.
- (²) MOTT N. F., GURNEY R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1948, pag. 75.
- (³) BROSER I., KALLMANN H., Zeit. f. Naturforschung 2^a - 642 - 1947.
- (⁴) GLOCKLER G., J. Chem. Phys. 16 - 842 - 1948.
- (⁵) SZWARC M., J. Chem. Phys. 18 - 1660 - 1950.
- (⁶) GLOCKLER G., J. Chem. Phys. 19 - 124 - 1951.
- (⁷) FRANK J., TELLER E., J. Chem. Phys. 6 - 861 - 1938.
- (⁸) FRANK J., LIVINGSTONE R., Rev. Mod. Phys 21 - 505 - 1949.
- (⁹) AGENO M., CHIOZZOTTO M., QUERZOLI R., Atti Acc. Naz. Lincei 6 - 626 - 1949.
- (¹⁰) KALLMANN H., FURST M., Phys Rev. 79 - 857 - 1950.
- (¹¹) KALLMANN H., FURST M., Phys Rev. 81 - 853 - 1951.
- (¹²) KASKAN W. E., DUNCAN A. B. F., J. Chem. Phys. 18 - 432 - 1950.
- (¹³) LEVERENTZ H. W., An Introduction to Luminiscenze of Solids - J. Wiley, New York 1950 - pag. 250-252.
- (¹⁴) WOUTERS L. F. - Phys. Rev. 74 - 489 - 1948.
- (¹⁵) COLLINS G. B., Phys. Rev. 74 - 1543 - 1948.
- (¹⁶) MC INTYRE M. J., Phys. Rev. 75 - 1290 - 1949.
- (¹⁷) RAVILIOUS C. F., ELLIOT J. O., LIEBSON S. H., Phys Rev. 77 - 851 - 1950.

- (¹⁵) ELLIOT J. O., LIEBSON S. H., MYERS R. D., RAVILIOUS C. F., R. S. L. 21 - 831 - 1950.
 - (¹⁶) LUNDBY A., Phys. Rev. 80 - 477 - 1950.
 - (¹⁷) LIEBSON S. H., BISHOP M. E., ELLIOT J. O., Phys. Rev. 80 - 907 - 1950.
 - (¹⁸) KELLEY G. G., GOODRICH M., Phys. Rev. 77 - 138 - 1950.
 - (¹⁹) LIEBSON S. H., ELLIOT J. O., Phys. Rev. 78 - 65 - 1950.
 - (²⁰) POST R. F., SHIREN N. S., Phys. Rev. 78 - 80 - 1950.
 - (²¹) ELLIOT J. O., LIEBSON S. H., RAVILIOUS C. F., Phys. Rev. 79 - 393 - 1950.
 - (²²) LEVERENTZ H. W., l.c. pag. 266-267.
 - (²³) MAYER J. E., MAYER M. C., Statistical Mechanics, J. Wiley, New York, 1948, pag. 400.
-