

Václav Posejpal

Fluorescenční proces analogický procesu Ramanovu

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 58 (1929), No. 3-4, 319--331

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/124025>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1929

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Fluorescenční proces analogický procesu Ramanovu.

V. Posejpal.

(Předneseno na schůzi JČMF dne 17. ledna 1929.)

1. Před několika měsíci učinili C. V. Raman¹⁾ a jeho spolupracovník K. S. Krishnan následující důležitý objev, o němž bylo nedávno referováno i v „Časopise“ (Trkal): Ozáříme-li průhledné prostředí, jako na př. xylol, benzol nebo nějakou jinou organickou kapalinu, krystaly neb i pouhou vodu světlem monochromatickým, shledáme, že spektrum světla prostředím rozptýleného má všeobecně vedle čáry původní ještě další spektrální čáry. Délka vlnová těchto nových čar závisí na povaze prostředí tak, že frekvenční rozdíl čáry primární a čáry nové vyjadřuje frekvenci nějaké absorpční čáry nebo absorpčního pásma daného prostředí, a to v oboru ultračerveném. Tento frekvenční rozdíl může býti kladný i záporný, t. j. nová čára může míti delší i kratší délku vlnovou než čára původní.

Zjev tento se vysvětluje se stanoviska teorie kvantové takto: Molekula, která proměňuje na ni dopadší kvantum primárního paprsku v paprsek difusně odchýlený, absorbuje při tomto ději za vhodných okolností obnos energie rovný kvantu některé její ultračervené absorpční frekvence. Paprsek difusně odchýlený má tedy kvantum menší, délku vlnovou větší než měl paprsek primární. Tím vznikne ve spektru světla rozptýleného vedle čáry původní čára nová, posunutá směrem k červenému konci spektra. Molekula sama je aktivována a po kratším prodlení vyzáří pravděpodobně absorbovanou ultračervenou frekvenci. Může se však státi, že dříve, než k tomu dojde, je táž molekula zasažena novým kvantem světla primárního. V tom případě je pravděpodobný děj k svrchu vylíčenému opačný: aktivovaná molekula odevzdá svou energii kvantu paprsku difusně odchýleného, které tedy bude teď větší, než bylo kvantum paprsku primárního, a sice o stejný

¹⁾ Ind. Journ. Phys. 2, N. 3, p. 1; 1928; dto N. 4, p. 399; 1928. Nature 121, p. 619 a 711, 1928.

obnos. Vznikne tak ve spektru difusního světla čára o kratší délce vlnové než má čára primární, ale se stejným absolutním frekvenčním rozdílem jako v případě prvé.

Pro demonstraci spektra Ramanova je výhodný benzol. Je to látka, na které Raman poprvé měřil délky vlnové nového spektra. Podrobněji a metodikou účinnější prostudoval nedávno tuto látku ve smyslu efektu Ramanova R. W. Wood.²⁾ Následující tabulka přináší jeho výsledky.

Tabulka I.
Ramanovo spektrum benzolu.

λ Å čáry účinné	frekvence ν cm^{-1} čáry účinné	λ Å čáry Ramanovy	frekvence ν cm^{-1} čáry Ramanovy	Rozdíl obou frekvencí
4339	23039.3	4533.5	22051.4	987.9
4347.5	22995.3	4542.1	22010.1	985.2
4358.3	22938.3	4476.7 (3)	22331.6	606.7
		4525.8	22089.6	848.7
		4555.8 (5)	21943.9	994.4
		5029.6 (4)	19876.8	3051.5
		4681.7	21353.8	1584.5
		4687.1	21329.7	1608.6
		4594.7 (3)	21958.1	1170.2
		4177.3	23932.2	— 993.9
4046.8	24703.9	4147.7	24102.4	601.5
		4190.5	23856.8	847.1
		4215.7 (10)	23714.2	989.7
		4090.8	24438.2	265.4
		(pásmo)		
		4618.8 (8)	21644.6	3059.3
		4322.9	23126.1	1577.8
		4327.3	23102.6	1601.3
4077.8	24516.1	4180.9	23911.6	604.5
		4215	23914.2	801.9
		4248.9 (4)	23528.9	987.2
		4123.7	24249.1	267.0
		4657.5	21464.8	3051.3
4108.1	24335.3	4282.2	23345.9	989.4
3650	27388.3	4109.7	24331.7	3056.6
3654	27353.5	4115.1 (4)	24294.5	3059.0
3662.9	27293.7	4125.5 (4)	24232.6	3060.5

Všimněme si, že tam přichází jediná čára proti pravidlu Stokesovu, — 993.9 cm^{-1} , již Wood vyznačuje záporným znaméním.

2. Ramsay a s ním R. W. Wood³⁾ zdůrazňují, že, ačkoliv Rama-

²⁾ Phil. Mag. (7) 6, p. 729—743; 1928 (October).

³⁾ Loco cit.

novo spektrum je velmi podobné spektru fluorescenčnímu, je zjevem od fluorescence zcela odlišným a zcela novým. Toto stanovisko je zcela správné. Nicméně nápadná obdoba mezi spektry Ramanovými a fluorescenčními spektry zejména par na jedné straně, na druhé straně kvantový výklad efektu Ramanova vedly mne k představě, že, je-li tento výklad správný, musí intramolekulový proces jím předpokládaný s pravděpodobností daleko větší než při difuzi přicházeti analogicky při fluorescenci a pravděpodobně také i při fosforescenci. Ať již proces fluorescenční a difusní probíhají jakkoliv, mají to společné, že daná molekula přijme kvantum paprsku primárního a odevzdá kvantum paprsku sekundárního. Rozdíl proti difuzi je při fluorescenci ten, že energie odpovídající kvantu paprsku primárního (a tím i sekundárního) se stane na nějaký, byť kratinký čas, úplně majetkem molekuly. Fluoreskující molekula absorbuje záření účinné. Tím však nabývá tato molekula více času a lepší příležitosti, aby část této energie "trvaleji" podržela, jinými slovy při fluorescenci je pravděpodobnost obdobného procesu k tomu, který výkladem efektu Ramanova jest supponován, tak jsem soudil, větší. Byl jsem při tom také veden analogií s fluorescencí v oboru X paprsků, již vidím v tak zvaném složeném efektu fotoelektrickém a s tím spojeném mnou dokázaném procesu absorpce rezonanční. Ovšem tam se jedná o proces atomový, zde o proces molekulový.

Tento svůj předpoklad jsem ověřil jednak na tak zvaných rezonančních spektrech par iodu a natria v práci, předložené České akademii věd dne 9. listopadu 1928, jednak na fluorescenčním spektru benzolu, a to jak páry tak kapaliny. v práci, předložené Akademii věd v Paříži dne 19. listopadu 1928.⁴⁾ Pro účel naší přednášky je metodicky výhodnější jednati na prvním místě o benzolu, a to ze dvou příčin. Jednak známe z prací V. Henriho na jedné straně, Puccianti a Coblentze na druhé straně poměrně dobře ultračervené absorpční spektrum benzolu,⁵⁾ stejně jako jeho spektra fluorescenční, jednak jeho spektra Ramanova, jak jsme svrchu viděli.

3. Fluorescenční spektrum benzolových par, tlaku od 26 do 75 mm, obsahuje dvě serie pásem, z nichž každé se dá rozlišiti ve skupinu pásem mnohem jemnějších, čarových. Následující tabulka přináší frekvence obou těchto serií, vyjádřené v cm^{-1} , vyňaté z nejnovější práce o benzolovém fluorescenčním spektru, jejímž autorem je A. Reimann.⁶⁾

Vznik tohoto spektra a spektra fluorescenčního vůbec si představuji podle svého právě vysloveného předpokladu takto: Jednoduché účinné světlo fluorescence schopnou molekulou absorbované

⁴⁾ C. R. t. 187, p. 1046; 1928.

⁵⁾ Viz na př. V. Henri, Étude des spectres d'absorption et de fluorescence du benzène. (Journ. de Phys. et le Rad. (6), 3, p. 181; 1922).

⁶⁾ Annalen der Phys. (4) 80, p. 43; 1926.

Tabulka II.

Serie I.					Serie II.				
		38320				39250	1180		
38490	38340	980			38420	38230	1020	1490	
1000	1030		1530		1030	1000	1000	1160	
37490	37310	37150	36980	36810	37380	37230	37060	36900	36740
	990	1000	1000	980	1010	990	990	990	
	36320	36150	35980	35830	36380	36240	36070	35910	
	1000	1000	980	990	980	1010	1000	990	1500
	35320	35130	35000	34840	35400	35230	35070	34920	
	990	980			1000	990	980		
34480	34330	34170			34400	34240	34090		33570
980			1360		1020	980		1160	
33500			32970		33380	33260		32980	
1000					1060				
32500					32420				

uvede tuto ve stav vyšší energi a vzbudí tak její primární záření fluorescenční, které zpravidla obsahuje ve svém spektru délku vlnovou záření účinného (je to Woodem nazvaná fluorescenční čára rezonanční) a pak jednu nebo několik dalších čar. Každé z těchto čar odpovídá samostatný stav vyšší energie, do něhož se molekula absorpcí záření účinného dostala, a návratem molekuly do stavu normálního se tato její energie vyzáří v jednom kvantu dotyčné čáry fluorescenční. Molekula k fluorescenci vzbuzená prodlí však zpravidla ve svém novém stavu delší neb kratší dobu, během které může prodělati mnou supponovaný ultračervený proces a tím přejíti do složitějšího stavu svého vzbuzení. Molekula, u které k tomu došlo, emituje fluorescenci o délce vlnové delší, než má její fluorescenci primární, vznikne čára odpovídající prvnímu řádu fluorescenčního spektra, při čemž, jak je zvykem, čáry fluorescenci primární považujeme za nultý řád tohoto spektra. Je však také možno, že po prvním proběhnutí procesu soustava je tak dalece stabilní, že ještě druhý, třetí a další proces proběhne, než dojde konečně k záření fluorescenčnímu, jež odpovídá podle toho čáře druhého, třetího a vůbec nějakého vyššího řádu. Charakteristickou a se stanoviska dosavadních teorií těžko pochopitelnou vlastností všech fluorescenčních spekter je, že některé řády jsou velmi slabé nebo scházejí vůbec. Ve smyslu našeho nazírání to znamená, že energetický stav vzbuzené molekuly, scházejícímu řádu odpovídající, je do té míry stabilní, že molekula zpravidla přechází novým ultračerveným procesem do konfigurace vyšší a nezáří. Takto probíhající opětovaný ultračervený proces může jíti k dobru buď jednoho a téhož absorpčního pásma, nebo absorpčních pásem různých. Je přirozeno předpokládati, že tam, kde proces opětovně jde na účet téhož pásma, se při něm uplatní pokaždé jiná jeho frekvence.

Molekula aktivovaná pro emisi určitého řádu fluorescenčního spektra může přejíti ve stav normální rázem nebo postupně a možno považovati za věc náhody, zda dojde dříve k emisi vlastního, zpravidla viditelného světla fluorescenčního než k emisi nashromážděného vzbuzení ultračerveného či naopak. V prvním případě je dána možnost, aby molekula, zasažena včas novým paprskem světla účinného, odevzdala tomuto své ultračervené vzbuzení, čímž vznikají řady záporné, pro fluorescenční spektra tak charakteristické, jichž vysvětlení činí všem teoriím těchto spekter největší obtíže.

Můžeme připustiti, že délka vlnová ultračerveného pásma, které v daném případě se účastní na předpokládaném procesu, závisí netoliko na tom, které frekvence ultračervené absorpce dané látky jsou v molekule tímto procesem již nasyceny, ale také na energii, již molekula drží v důsledku svého vzbuzení fluorescenčního.

Všimněme si nyní předloženého spektra benzolu v tabulce II. Připusťme, že homologická pásma vznikají jedno z druhého součinností jednoho a téhož ultračerveného pásma absorpčního. V tabulce jsou tato pásma spojena plnými čarami a čísla těmto spojkám připojená značí příslušnou ultračervenou frekvenci. Střed těchto frekvencí činí v prvé serii 994.3 cm^{-1} , v druhé 996.6 cm^{-1} , což odpovídá střední délce vlnové příslušného ultračerveného pásma v prvním případě 10.06μ , v druhém 10.03μ . Střed z obou 10.0μ dosti dobře souhlasí s absorpčním pásmem 9.8μ , jehož délku Puccianti a Coblentz měřili a V. Henri vypočetl, jak ukazuje tabulka III.

Tabulka III.
Ultračervená absorpční pásma benzolu.

Výpočet		Měření	
$\lambda \mu$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \mu$	$\nu \text{ cm}^{-1}$
16.6	603.4	—	—
13.1	763.4	13.0	769
11.4	877.2	11.8	847
9.6	1041.7	9.8	1020
8.3	1204.8	8.7	1149
7.3	1369.9	7.3	1370
6.6	1515.2	6.7	1493
5.53	1808.3	5.40	1852
3.28	3048.8	3.25	3077
2.74	3649.6	2.75	3636
2.45	4081.6	2.49	4016
2.19	4566.2	2.16	4630
1.71	5848.0	1.71	5848
1.46	6849.3	1.44	6944

O pásmech, kterým schází pásmo homologické v grupě řádu předcházejícího, předpokládejme, že vznikly součinností dalších absorpčních ultračervených pásem benzolu. Čárkované spoje značí

možné závislosti a čísla jim přidaná příslušné ultračervené frekvence. Dostáváme tímto způsobem pravděpodobnou součinnost následujících ultračervených absorpčních pásem:

$\nu = 830, 40, 30$; $\lambda = 12 \mu$ (11.8μ); 1190, 90, 60, 60; 8.51μ (8.7μ); 8.3μ V. Henri); 1360, 60; 7.35μ (7.3μ); 1530, 1490, 1500; 6.64μ (6.7μ).

Vidíme, že délky vlnové těchto pásem dobře souhlasí s hodnotami naměřenými, jež jsou uvedeny v závorkách.

Pro fluorescenční spektrum benzolu kapalného jsou nejpřesnější následující hodnoty délek vlnových, které naměřil V. Henri:⁷⁾

3 7610 — (590; 16.9) — 37020 — (870; 11.5, 11.8) — 36150 — (1030; 9.70, 9.8) — 35120 — (840; 11.9, 11.8) — 34280 — (1000; 10.0, 9.8) — 33280.

Čísla v závorkách této tabulky značí: prvé rozdíl frekvencí dvou sousedních pásem, druhé z toho vypočítanou vlnovou délku, třetí tomu nejbližší měřenou vlnovou délku ultračervené absorbce. Souhlas je zase dobrý, shledáváme se tu ostatně s týmiž ultračervenými absorpčními pásmy jako nahoře, až na pásmo 16.9μ , které také ani nebylo od Puccianti a Coblentze měřeno. Avšak výpočet V. Henri-ho (viz tabulku III) dává pro toto pásmo frekvenci $\nu = 603.4 \text{ cm}^{-1}$ a délku vlnovou $\lambda = 16.6 \mu$ a mimo to R. W. Wood nachází ve spektru Ramanově kapalného benzolu (viz tab. I) frekvence $606.7, 601.5, 604.5 \text{ cm}^{-1}$, které jsou rovněž v dobrém souhlase s naší frekvencí 590 cm^{-1} . Připomeňme při této příležitosti, že Wood obdržel v témž spektru Ramanově všechny námi získané infračervené frekvence až na frekvenci 1360 cm^{-1} . Frekvence, odpovídající naší frekvenci 994 cm^{-1} , přichází ve spektru Ramanově ze všech nejčastěji obdobně, jako v případě našem.

Tento rozbor, v podstatě identický s tím, který jsem, ovšem stručněji, uveřejnil v C. R., úplně potvrzuje naše očekávání. Ve spektrech fluorescenčních uplatňuje se ultračervený proces obdobným způsobem jako ve spektrech Ramanových. Z fluorescenčních spekter benzolu vyplývají na základě naší teorie táž infračervená pásma absorpční, která dává jeho Ramanovo spektrum světla difusního a jež jsou v dobrém souhlase s měřením.

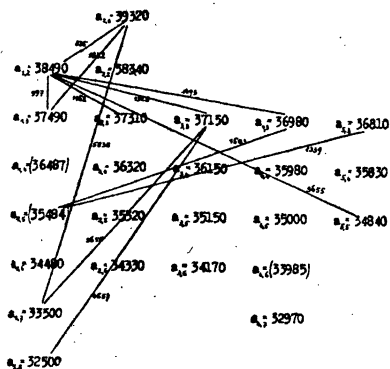
Chci použití této příležitosti, abych úvahu o fluorescenčním spektru benzolu poněkud prohloubil. V této úvaze jsme předpokládali, že pásma homologická vznikají součinností téhož absorpčního pásma ultračerveného. Tam, kde v řádu předcházejícím příslušné homologické pásmo schází, jsme připustili, že pásmo vzniklo z některého pásma grupy předcházející součinností nějaké jiné ultračervené absorpční frekvence. To znamená tolik, že molekulám emitujícím dané pásmo jsme přisoudili v tomto případě schopnost prodělávati i ten i onen proces ultračervený. Není

⁷⁾ Loc. cit., p. 208.

zajisté důvodu omezovati tuto schopnost jen na některé molekuly, správnější jest připustiti, že to platí všeobecně. Molekula vzbuzená může buď své vzbuzení emitovati jakožto paprsek fluorescenční, buď může přejíti do vyššího stupně vzbuzení ultračerveným procesem, a to všeobecně několika způsoby podle povahy ultračerveného absorpčního spektra látky, ale tak, že s největší pravděpodobností proběhne současně jen jeden z těchto možných procesů. Tím způsobem tabulka II přejde v tabulku IV a V. V tabulce IV čísla v závorce udávají frekvence těch pásem scházejících, ke kterým další homologické se zase objeví.

Tabulka IV.

Serie I.



Serie II.

	$a_{2,1} = 39250$				
$a_{1,2} = 38420$	$a_{2,2} = 38230$	$a_{3,2} = 38060$			
$a_{1,3} = 37390$	$a_{2,3} = 37230$	$a_{3,3} = 37060$	$a_{4,3} = 36900$	$a_{5,3} = 36740$	
$a_{1,4} = 36380$	$a_{2,4} = 36240$	$a_{3,4} = 36070$	$a_{4,4} = 35910$		
$a_{1,5} = 35400$	$a_{2,5} = 35230$	$a_{3,5} = 35070$	$a_{4,5} = 34920$		
$a_{1,6} = 34400$	$a_{2,6} = 34240$	$a_{3,6} = 34090$	$a_{4,6} = (33925)$	$a_{5,6} = 33570$	
$a_{1,7} = 33380$	$a_{2,7} = 33260$	$a_{4,7} = 32930$			
$a_{1,8} = 32420$					

Tabulka V.

$(a_{n,k} \ a_{n,k+1})$	$(a_{n+1,k} \ a_{n,k+1})$	$(a_{n,k} \ a_{n+1,k+1})$	$(a_{n+1,k} \ a_{n,k+2})$
1000	830	1180	1830
1003	850	1170	1853
1003	823	1167	1826
1003	836	1154	1840
980	840	1190	1820
1000	830	1160	1830
980	830	1170	1830
1030	830	1150	1820
990	820	1170	1830
1000	830	1150	1820

$(a_{h,k} a_{h,k+1})$	$(a_{h+1,k} a_{h,k+1})$	$(a_{h,k} a_{h+1,k+1})$	$(a_{h+1,k} a_{h,k+2})$
990	830	1165	1810
1000	830	1200	1845
1000	830	1150	1870
980	830	1140	1860
1000	855	1190	1850
980	830	1150	1830
1015	840	1150	1840
1015	850	1160	1850
980	840	1140	1820
990	830	1190	1820
1030	860	1170	1830
1010	840	1160	1830
980	830	1170	1810
1000	820	1140	1830
1020	840	1160	1820
960	830	1150	1820
1020	830	1150	47623 : 26 = 1832
1000	830	1145	
990	840	1160	
1010	830	33701 : 29 = 1162	
990	830		
980	25874 : 31 = 835		
1000			
990			
1000			
980			
990			
990			
995			
995			
39869 : 40 = 997			

Tabulka V. (Pokrač.)

$(a_{h,k} a_{h+2,k+1})$	$(a_{h,k} a_{h+3,k+1})$	$(a_{h,k+2} a_{h+3,k})$	$(a_{h,k+2} a_{h+4,k})$
1340	1510	1496	1326
1340	1510	1500	1350
1337	1487	1500	1340
1314	1499	1485	1340
1360	1510	1490	5356 : 4 = 1339
1330	1530	1500	
1320	1480	1500	
1335	1480	1510	
1360	1520	1540	
1320	1480	1505	
1310	1460	1510	
1360	1475	16536 : 11 = 1503	
1320	1470		
1310	1490		
1310	1500		
1330	22401 : 15 = 1493		
1320			
1320			
1305			
1310			
1320			
1350			
29221 : 22 = 1328			

$(a_{h,k+4} a_{h+2,k})$	$(a_{h,k+5} a_{h+2,k})$	$(a_{h,k+6} a_{h+1,k})$	$(a_{h,k} a_{h+4,k+3})$
3650	4650	5820	3650
3650	4680	5840	3660
3660	4640	5870	7310 : 2 = 3655
3680	13970 : 3 = 4657	5810	
3650		23340 : 4 = 5835	
3640			
21930 : 6 = 3655			

Tabulka VI.

	Fluorescence		Absorpce (měření)		Absorpce (výpočet)	
	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \mu$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \mu$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \mu$
	590	16.9			603.4	16.6
			769	13.0	763.4	13.1
$(a_{h+1,k} a_{h,k+1})$	835	855 11.98	11.70	847 11.8	877.2	11.4
$(a_{h,k} a_{h,k+1})$	997	1015 10.03	9.85	1020 9.8	1042	9.6
$(a_{h,k} a_{h+1,k+1})$	1162	8.606		1149 8.7	1205	8.3
$(a_{h,k} a_{h+2,k+1})$	1328	7.531		1370 7.3	1370	7.3
$(a_{h,k+2} a_{h+4,k})$	1339	7.468				
$(a_{h,k} a_{h+3,k+1})$	1493	6.698		1493 6.7	1515	6.6
$(a_{h,k+2} a_{h+3,k})$	1503	6.653				
$(a_{h+1,k} a_{h,k+2})$	1832	5.458		1852 5.40	1808	5.53
				3077 3.25	3049	3.28
$(a_{h,k} a_{h+4,k+3})$	3655	2.735		3636 2.75	3650	2.74
$(a_{h,k+4} a_{h+2,k})$	3655	2.735				
				4016 2.49	4082	2.45
$(a_{h,k+5} a_{h+2,k})$	4657	2.147		4630 2.16	4566	2.19
$(a_{h,k+6} a_{h+1,k})$	5835	1.714		5848 1.71	5848	1.71
				6944 1.44	6849	1.46

Všecky členy této tabulky jsou označeny symbolem $a_{h,k}$ za tím účelem, abychom možné závislosti jednotlivých členů mohli pohodlně vyjádřit. V serii I. této tabulky jsou znázorněny po každé jednou spojovací čarou, již v tabulce V odpovídá celý sloupec čísel. Čísla k této každé čáře připojená udávají střední hodnotu příslušného sloupce. V tabulce VI jsou výsledky takto získané přirovnány k výsledkům experimentálním. V této tabulce značí 1. sloupec průměrnou hodnotu ultračervené frekvence, jak vychází z tabulky V, druhý sloupec tomu odpovídající délku vlnovou, sloupec třetí a čtvrtý hodnoty naměřené a sloupec pátý a šestý hodnoty vypočtené z tabulky III. V téže tabulce VI jsou na druhém místě v sloupci 1. a 2. uvedeny také hodnoty, které jsme výše obdrželi z fluorescenčního spektra benzolu kapalného. Vidíme, že souhlas hodnot námi z fluorescenčního spektra získaných s hodnotami naměřenými je výtečný. Poznamenejme, že hodnoty námi uvedené jsou udány jen se zřetelem ke známým frekvencím abs. spektra ultračerveného a že tudíž jimi není ultračervené spektrum z fluorescence benzolu plynoucí vyčerpáno. Fluorescenční spektrum může sloužit k zjištění ultračervených absorpčních pásem dané látky.

Tabulka VI je zcela uspokojivým potvrzením naší teorie. Co platí o benzolu, platí o každém jiném obdobném fluorescenčním spektru. Aplikujme to na rezonanční spektra iodu a natria.

4. Iod a natrium. Resonanční fluorescenční spektrum iodu vyznačuje se, jako vůbec rezonanční spektra fluorescenční, velikou závislostí, pokud se týká délky vlnové jednotlivých čar, na povaze účinného záření. Nejjednodušší z nich je spektrum, které obdržel Wood účinkem zelené čáry oblouku rtuťového, chlazeného vodou⁸⁾ a které se skládá z dubletů, z nichž hlavní čára dubletu řádu nultého se ztotožňuje s čarou účinnou. (Fluorescenční čára rezonanční, R. R.) Toto spektrum přináší tabulka VII.

Tabulka VII.

Resonanční spektrum iodu, vzbuzené zelenou čarou rtuťovou, 5460.74.

k	$\lambda \text{ \AA}$		$\nu \text{ cm}^{-1}$		$\Delta\nu =$ $a_{h,k} a_{h,k+1}$	$\lambda\mu$
	$a_{1,k}$	$a_{2,k}$	$a_{1,k}$	$a_{2,k}$		
0	5460.74 RR	5462.23	18312.5	18307.5	218.05	45.86
1	5526.55	5528.10	18094.5	18089.4	215.2	46.47
2	schází	schází	schází	schází	212.3	47.10
3	5658.71	5660.38	17671.9	17666.7	209.4	47.76
4	5726.59	5728.25	17462.4	17457.3	208.5	47.96
5	5795.79	5797.51	17253.9	17248.8	206.9	48.33
6	5866.14	5867.85	17046.9	17042.0	205.5	48.66
7	schází	schází	schází	schází	204.2	48.97
8	6010.66	6012.50	16637.1	16632.0	202.9	49.29
9	schází	schází	schází	schází	201.6	49.60
10	6160.63	6162.48	16232.1	16227.2	200.4	49.90
11	6237.68	6239.56	16031.6	16026.8	199.5	50.13
12	6316.16	6318.14	15832.4	15827.0	197.5	50.63
13	6396.08	6398.05	15634.6	15629.7	196.1	50.99
14	schází	schází	schází	schází	194.9	51.31
15	6560.56	6562.68	15242.6	15237.7	193.5	51.68
16	6645.00	6647.0	15048.9	15044.3	192.6	51.92
17	6731.12	6733.28	14856.4	14851.6	190.7	52.44
18	6618.63	6620.01	14665.7	14660.8	189.4	52.80
19	nezřetelná	nezřetelná	nezřetelná	nezřetelná	188.0	53.19
20	6998.96	7001.39	14287.8	14282.8	186.6	53.59
21	schází	schází	schází	schází	185.2	54.00
22	7186.23	7188.68	13915.5	13910.7	183.7	54.44
23	7282.39	7284.92	13731.8	13727.0	182.5	54.79
24	schází	schází	schází	schází	181.3	55.16
25	7480.4	7482.9	13368.2	13363.8	180.1	55.52
26	schází	schází	schází	schází	178.9	55.90
27	7685.7	7688.5	13011.0	13006.0		

Vidíme z ní, že pro vznik tohoto spektra je rozhodující absorpční pásmo ultračervené, jdoucí od 45.86μ do 55.90μ a složené z velkého počtu těsně vedle sebe ležících absorpčních pásem čarových tak, že absorpční spektrum iodu má v této ultračervené části obdobný vzhled jako v části viditelné. Je-li účinné záření poněkud složitější

⁸⁾ Phil. Mag. (6) 35, p. 253; 1918.

rázu, na př. jde-li o zelenou čáru rtuťovou vysílanou obloukem velmi horkým, je řád nultý rezonančního spektra na čáry velmi bohatý a obdobně i řády ostatní. Ukázal jsem v práci předložené České akademii, že i nejsložitější z těchto spekter se řídí v podstatě tímž zákonem, jako jednoduché spektrum v tabulce VII.

K analogickému výsledku vedou rezonanční spektra natria. Jako příklad uveďme velmi jednoduché z těchto spekter, jež vznikne vzbuzením páry natriové čarou 4800 Å oblouku kadmiového.⁹⁾ Přináší je tab. VIII.

Tabulka VIII.

Resonanční spektrum natria, vzbuzené červenou čarou kadmiovou, 4800.

k	$\lambda \text{ \AA}$ $a_{1,k}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$ $a_{1,k}$	$\Delta\nu = a_{1,k} - a_{1,k+1}$	$\lambda\mu$
— 1	4765.5	20984.2	150.9	66.27
0	4800 RR	20833.3	154.2	64.85
1	4835.8	20679.1	153.5	65.15
2	schází	schází	152.8	65.45
3	4908.2	20374.1	152.1	65.75
4	4945.1	20222.0	150.5	66.45
5	4982.2	20071.5	150.0	66.67
6	5019.7	19921.5	147.5	67.80
7	schází	schází	145.0	68.97
8	5094.27	19629.9	142.4	70.22
9	5131.5	19487.5	143.3	69.78
10	5169.5	19344.2	141.0	70.92
11	5207.46	19203.2	138.2	72.36
12	5245.2	19065.0	135.5	73.80
13	5282.76	18929.5	137.4	72.78
14	5321.39	18792.1	133.4	74.96
15	5359.42	18658.7		

Toto spektrum obsahuje v každém řádu jednu jedinou čáru a lze téměř s jistotou tvrditi, že čáry ty jsou homologické. Absorpční pásmo ultračervené, za tyto čáry zodpovědné jde od 64.85 μ do 74.96 μ . Obsahuje zase velký počet pásem čarových, velmi hustých, analogicky s absorpčním spektrem natria v části viditelné.

Jean Lecomte uvádí na str. 280 své knihy o spektru infračerveném¹⁰⁾ frekvence ultračervené absorpce některých látek, vypočtené podle Lindemanna a Habera. Pro natrium tam nalézáme číslo $\nu = 4.62 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ (Haber), $4.38 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ (Lindemann), což přepočteno na naše jednotky dává $\nu = 154 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 64.5 \mu$ (Haber), $\nu = 146 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 69.2 \mu$ (Lindemann). Týž autor praví, že experimentální ověření vypočtených výsledků je obtížné, ba nemožné. Okolnost, že tato teoretická čísla velmi dobře zapadají do absorpčního pásma námi udaného na základě fluorescence, ukazuje, jak velkou důležitost i po stránce praktické objev námi zde popsaný bude míti, obdobně jako to platí o zjevu Ramanově,

⁹⁾ R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 15, p. 581, 1908.

¹⁰⁾ Jean Lecomte, Le spectre infrarouge, Paris, Blanchard, 1928.

a právem můžeme námi získaný výsledek označiti jako první experimentální ověření výpočtů Lindemann-Haberových.

Ponechávám si na pozdější dobu podrobné stanovení ultračervených absorpčních spekter uvažovaných látek, i dalších jiných, na základě zde popsaného vnitřního ultračerveného procesu při fluorescenci.

*

Sur un procès de fluorescence analogue au procès de Raman.

(Résumé de l'article précédent.)

1. Le procès de Raman a lieu pendant la diffusion de la lumière par un milieu transparent de sorte que la ligne de la lumière primaire simple est, dans la lumière diffusée, accompagnée en général d'un côté et de l'autre de deux nouvelles lignes. La valeur absolue de la différence des fréquences entre la ligne primitive et la ligne nouvelle, la même pour toutes les deux, est égale à la fréquence d'une ligne du spectre d'absorption infrarouge du milieu en question. Le tableau I montre les spectres de Raman, produits dans le benzène par les lignes de l'arc de mercure.

2. Bien que l'effet de Raman soit réellement différent de la fluorescence l'auteur admet l'existence d'un effet analogue. Il le fait en première ligne dans le cas des spectres de fluorescence des gaz et des vapeurs et il a pu vérifier son hypothèse en étudiant de plus près les spectres de fluorescence de l'iode, du sodium et du benzène.

3. D'après ses idées le spectre de fluorescence se produit de la manière suivante: La molécule du corps fluorescent arrive par l'absorption de la radiation efficace (radiation primaire) dans une configuration d'énergie interne supérieure et en retournant à son état normal elle transforme son énergie en un seul quantum d'une raie de fluorescence appartenant au groupe d'ordre zéro. Mais la molécule ainsi excitée au fluorescence reste, en général, dans son nouvel état un moment plus ou moins court pendant lequel elle peut évoluer, au dépens de son énergie, dans le sens du procès infrarouge supposé par l'auteur et arriver ainsi dans un état d'excitation supérieure. En retournant à son état normal elle émet une raie de fluorescence d'une longueur d'onde plus grande que celle de la fluorescence primaire et appartenant au groupe d'ordre un. Mais elle peut aussi bien, après avoir parcouru le premier procès infrarouge, en parcourir un second, un troisième etc. avant de revenir à son état normal par fluorescence, dont la raie émise correspond alors respectivement à l'ordre deuxième, troisième etc. du spectre. Le fait, que quelques ordres sont souvent très faibles ou manquent totalement, une propriété des spectres de fluorescence si caractéristique et jusqu'ici difficile à comprendre, signifie, de notre point de vue, tout simplement que la configuration

énergétique moléculaire correspondant à l'ordre manquant est à un tel point stable que la molécule en question évolue généralement dans l'état d'excitation supérieure et ne rayonne pas.

C'est un pur hasard si la molécule revenant à son état normal émet plus tôt la raie du spectre de fluorescence ou la raie respectivement les raies de son excitation infrarouge. Dans le premier cas la molécule peut, frappée à temps par un nouveau rayon primaire, rendre à celui-ci son excitation infrarouge et donner ainsi naissance à une raie d'ordre négative du spectre de fluorescence, lesquels ordres sont si caractéristiques pour ces spectres et si contraires à toutes les théories.

En appliquant ces points de vue au spectre de fluorescence de la vapeur de benzène l'auteur y retrouve presque toutes les fréquences d'absorption infrarouge du benzène en bon accord avec les expériences. (Tableau VI.)

4. Le spectre de résonance d'iode, excité par la raie verte d'arc de mercure, montre, que sa naissance est due à une bande d'absorption infrarouge, allant de 45.86μ à 55.90μ et composée d'un grand nombre de bandes très étroites et serrées. Pareillement, le spectre de résonance de sodium, excité par la raie rouge de cadmium, nous amène à une bande infrarouge analogue allant de 64.85μ à 74.96μ .

Lindemann et Haber ont déterminé, par calculs, l'absorption infrarouge de sodium à $\lambda = 64.5 \mu$ (Haber) et à $\lambda = 69.2 \mu$ (Lindemann). Le présent travail apporte pour la première fois une vérification expérimentale de ces calculs.