

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Aleksander Jabłoński

O některých problémech z oboru fotoluminiscence roztoků

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 7 (1962), No. 5, 275--283

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139618>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1962

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>

## O NĚKTERÝCH PROBLÉMECH Z OBORU FOTOLUMINISCENCE ROZTOKŮ\*)

ALEKSANDER JABŁOŃSKI, Toruň

M. SMOLUCHOWSKI ve svém článku uveřejněném v *Rádci pro samouky* uvádí o jevech fluorescence a fosforescence toto: „...o těchto jevech víme velmi málo, avšak práce BECQUERELOVY, LENARDOVY, WOODOVY, KOWALSKÉHO aj. nám dokazují, že se tu můžeme dočkat ještě mnoha zajímavých objevů. Zde je ještě pole pro použití typické indukční metody bádání“. Domníval jsem se, že tato slova měla svůj vliv na zaměření výzkumu konaného ve Varšavě v době mezi dvěma posledními válkami. Pokoušel jsem se ověřit tuto svou domněnku, avšak bezvýsledně. Na moje dotazy v této věci, s nimiž jsem se obrátil na profesora PIENKOWSKÉHO, nedostalo se mi odpovědi.

Před vypuknutím 2. světové války se konal výzkum v oboru fotoluminiscence plynů (ve Varšavě a Vilně) a roztoků (ve Varšavě). Po válce bylo započato na několika místech též s výzkumem fotoluminiscence krystalů. Ve svém referátu budu se zabývat některými problémy z oboru fotoluminiscence roztoků.

Mechanismus fotoluminiscence roztoků byl v době, kdy se v tomto oboru v Polsku začalo pracovat (před r. 1924), úplnou záhadou. V současné době je tento mechanismus v hrubých rysech již znám. Přesto však čeká ještě řada problémů na bližší vysvětlení.

Úvodem několik slov o rozdílech, které se vyskytují mezi molekulami jevícími luminiscenci v roztocích a mezi atomy nebo molekulami ve stavu plynu. Molekula projevující luminiscenci v roztoku není nikdy „volná“, neboť je stále v interakci s molekulami prostředí, zatímco v plynech zejména při nepřilíživě vysokých tlacích jsou atomy nebo molekuly obecně volné a dochází mezi nimi pouze k občasným srážkám. Vzájemné interakce molekuly jevící luminiscenci s molekulami prostředí vedou k tomu, že se po každém elektronovém přechodu ustálí za velmi krátkou dobu ( $10^{-13}$  až  $10^{-12}$  sec) ve srovnání s dobou, po níž existuje molekula ve vzbuzeném stavu, stav statistické rovnováhy se zřetelem na oscilační pohyby molekuly. V důsledku krátké relaxační doby těchto oscilací rozložení intenzity fotoluminiscence ve spektru nezávisí na vlnové délce budícího světla v roztocích o malé viskozitě, a to v těch případech, kdy za emisi je odpovědný pouze jediný druh elektronového přechodu; zároveň s tím dochází k Stokesovu posunutí emisního pásma vzhledem k pásmu absorpčnímu. Dalším důsledkem vzájemných interakcí molekuly s daným prostředím je rozšíření energetických hladin molekuly vedoucí k potlačení oscilační struktury absorpčního a emisního spektra i za nepřilíživě vysokých teplot, např. při teplotě pokojové.

\*) Referát přednesený na XVII. sjezdu polských fyziků v září r. 1961 v Gdaňsku.

Rovněž jinak než v plynech probíhají v roztocích jevy spojené se vzájemnou interakcí molekul projevujících luminiscenci s molekulami vlastními nebo s molekulami příměsí. Mám na mysli jevy jako potlačování fotoluminiscence vlivem molekul vlastních nebo cizích, přenos budící energie mezi molekulami, které jeví luminiscenci, apod. Namísto srážek ve smyslu kinetické teorie plynů nastává v roztocích tzv. „setkání“ (encounters), kdy molekuly spolu sousedící jsou z důvodu efektu, anglicky nazývaného *cage effect*, v tomto sousedství „uvězněny“. Tyto molekuly podstoupí mezi sebou velký počet srážek, než jim příznivá konfigurace umožní opustit své sousedy. V tuhých roztocích je doba, po kterou setkání trvá, prakticky nekonečně dlouhá. Nelze tedy pokládat konfiguraci okolí molekuly na konci její existence ve vzbuzeném stavu za nezávislou na konfiguraci v okamžiku absorpce. Existuje jistá korelace těchto konfigurací nebo, jak se německy říká, „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung“. Díky tomu, jde-li na příklad o proces potlačování vlivem příměsí v tuhých roztocích, jsou některé z molekul prakticky odsouzeny k potlačení, jiné naopak jsou před ním zajištěny. Poněvadž v plynech vzhledem k rychlým změnám konfigurace okolí výše zmíněná korelace prakticky neexistuje, lze všem atomům nebo molekulám připsat stejnou pravděpodobnost potlačovací nebo depolarizační srážky za jednotku času.

Při všech úvahách týkajících se vnějšího potlačování vlivem molekul příměsí nebo molekul vlastních anebo autodepolarizací fotoluminiscence roztoků (zejména tuhých) je nutno počítat s rozložením různých konfigurací rušivých molekul, které vyvolávají depolarizaci nebo potlačení. Rozložení konfigurací můžeme získat, opřeme-li se o Smoluchowského teorii fluktuací. Maximálního zjednodušení přitom dosáhneme, představíme-li si, že pro každou molekulu jevíci luminiscenci existuje určitá činná sféra, a budeme-li předpokládat, že vliv rušivých molekul jsoucích mimo tuto sféru je roven nule, kdežto vliv rušivých molekul uvnitř této sféry nezáleží na poloze rušivé molekuly a rovná se střední hodnotě tohoto vlivu; zároveň platí, že rozložení zmíněných sfér vzhledem k rušivým molekulám je totožné s rozložením SMOLUCHOWSKÉHO (POISSONA). Výrazy pro závislost polarizace a účinnosti fotoluminiscence na koncentraci rušivých molekul získané za uvedených zjednodušujících předpokladů dobře souhlasí s experimentem.

Kdybychom použili tzv. vrstevnatého modelu centra luminiscence,<sup>\*)</sup> mohli bychom očekávat ještě lepší výsledky. Tohoto modelu se však v konkrétních případech dosud nepoužilo.

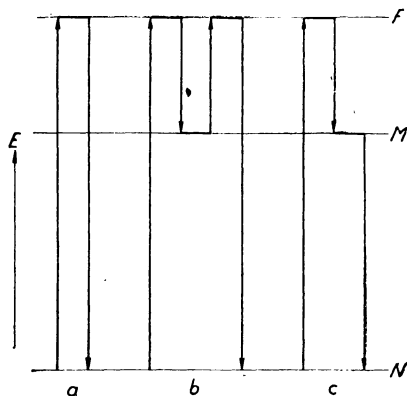
Po těchto úvodních úvahách přistoupím k problémům, které podle mého soudu jsou v oboru fotoluminiscence dosud aktuální.

Jevy fotoluminiscence roztoků lze rozdělit zhruba do dvou skupin: 1. na krátkodobé záření vznikající bez podílu metastabilní hladiny a 2. na dlouhodobé záření, při němž podstatnou úlohu hraje metastabilní hladina molekul projevujících luminiscenci.

---

<sup>\*)</sup> Molekula projevující luminiscenci je obklopena monomolekulárními vrstvami molekul prostředí, jež mohou obsahovat rušivé molekuly.

Nejprve se budu zabývat druhou skupinou jevů. V letech 1933 a 1935 jsem uveřejnil dvě práce, v nichž jsem navrhl a prodiskutoval nejjednodušší schéma elektronových hladin molekul vykazujících za vhodných podmínek nejen jev fluorescence, nýbrž i fosforescenci (obr. 1). Charakteristickým znakem schématu je, že v něm vystupuje metastabilní hladina  $M$ . Tato hladina leží poněkud níže než nejnižší vzbuzená hladina  $F$ , z které přechod do normální hladiny  $N$  a naopak jsou přechody dovolenými. Vzbuzení molekuly se děje absorpcí světla spojenou s přechodem  $N \rightarrow F$ . Z hladiny  $F$  může dojít k bezprostřednímu návratu molekuly do stavu  $N$  spojenému s emisí fluorescenčního pásma  $F \rightarrow N$  (doba záření krátká, poněvadž tento přechod je přechodem dovoleným) nebo k přechodu do metastabilní hladiny  $M$ . Za vyšších teplot může dojít k tepelnému vzbuzení molekuly z hladiny  $M$  do hladiny  $F$ , z níž se může molekula vrátit do normální hladiny  $N$  s emisí fosforescenčního pásma  $F \rightarrow N$ , které má stejné spektrální složení jako fluorescence. Při nízkých teplotách k vzbuzení z hladiny  $M$  do hladiny  $F$  prakticky nedochází. Místo toho může vzniknout bezprostřední spontánní přechod  $M \rightarrow N$  s emisí pásma dlouhodobé fluorescence (dlouhodobé proto, poněvadž tento přechod je přechodem zakázaným). Užil jsem tu souhlasně s PERRINEM a PRINGSHEIMEM terminologie, podle níž se jevy fotoluminiscence probíhající bez podílu tepelné energie nazývají fluorescencí (nezávisle na délce doby záření) a naopak jevy probíhající za součinnosti tepelné energie fosforescencí.



Obr. 1. Schéma elektronových hladin molekuly vykazující jevy a) fluorescence, b) fosforescence, c) dlouhodobé fluorescence.

Podle Pringsheima je schéma hladin, jak jsme o něm hovořili, příliš zjednodušené. Pringsheim soudí, že v některých případech jsou za fosforescenci a dlouhodobou fluorescenci odpovědny různé metastabilní hladiny, jak tomu je např. u tripaflavinu. Pak ovšem by měly některé molekuly více než jednu metastabilní hladinu. Zdá se však, že tyto problémy nelze pokládat za rozřešené s konečnou platností vzhledem k tomu, že molekuly barviv v roztocích se vyskytují často v několika formách (např. tripaflavin ve formě akroflavinu a proflavinu). Různé metastabilní hladiny mohou tedy náležet různým formám molekuly.

Dlouhý dosvit se vyskytuje téměř výhradně v tuhých roztocích, což se připisuje tomu, že v těchto roztocích je difúze potlačujících molekul znemožněna. Dlouhý dosvit organických molekul byl pozorován stejně i ve stavu plynném, avšak podle mínění některých autorů není v tomto případě důsledkem existence metastabilní hladiny, nýbrž důsledkem vytváření vzbuzených dimerů z molekuly vzbuzené a normální. V těchto dimerech přechod do normálního stavu je zakázán. Došlo by k němu

teprve po rozpadu dimeru na vzbuzenou a normální molekulu. Mohla by tedy vzniknout domněnka, že i v tuhých roztocích máme co činit s podobným mechanismem dlouhodobého záření, a že tedy není nutný předpoklad o existenci metastabilní hladiny ve fosforeskujících molekulách. Avšak jak ukázaly pokusy BACZYŃSKÉHO a CZAJKOWSKÉHO, fosforescence vzniká již při velmi nízkých koncentracích molekul vykazujících luminiscenci, při nichž je i koncentrace dimerů mizivě malá, třebaže poměr účinnosti fosforescence k účinnosti fluorescence silně klesá s klesající koncentrací roztoku. Tyto pokusy by svědčily, že metastabilní hladina existuje i v jednotlivých molekulách fosforeskujících látek v roztocích.

V roztocích o malé viskozitě se dlouhý dosvit nevyskytuje vzhledem k silnému potlačování luminiscence molekul v metastabilním stavu. Avšak i v takových roztocích lze vzbudit molekuly do stavu  $M$ , vyšetřit v tomto stavu jejich absorpční spektrum a zjistit v něm jejich dobu života. Příslušné pokusy vykonali G. PORTER a jeho spolupracovníci metodou krátkodobých světelných pulsů. Tito autoři stanovili rovněž časovou závislost počtu molekul ve stavu  $M$  od okamžiku jejich vzbuzení krátkodobým světelným pulsem, jakož i změnu absorpčního spektra, která nastává v téže době. Ukázalo se, že doba života hladiny  $M$  naftalenu a antracénu v hexanu je řádu milisekund.

Zdá se, že nejzajímavějším problémem je problém podstaty metastabilní hladiny. V tomto směru bylo vysloveno několik hypotéz. Z nich nejvíce se přijímá LEWISOVA, LIPKINOVA a MAGELOVA hypotéza, rozvinutá LEWISEM a KASHOU, a nezávisle na těchto autorech navržená také TEREINEM. Podle této hypotézy metastabilní stav je stavem trojkovým neboli stavem s kvantovým spinovým číslem  $S = 1$  na rozdíl od stavu normálního  $N$  a vzbuzeného  $F$ , jež jsou stavy jednotkovými s kvantovým číslem  $S = 0$ . Přechody  $F \leftrightarrow M$  a  $M \leftrightarrow N$  by byly se zřetelem na výběrová pravidla zakázanými přechody. Řada důsledků plynoucích z uvedené hypotézy byla kvalitativně potvrzena experimentální cestou. Velmi důležitou podporou byly přitom pokusy týkající se spinové elektronové rezonance. Objevují se ovšem i jisté obtíže. Z mých pokusů, konaných v době mezi dvěma posledními válkami, vyplývá, že polarizace dlouhotrvající fluorescence souvisící s přechodem  $M \rightarrow N$  je obecně záporná, a je-li přesto v některých případech kladná, dosahuje velmi malé hodnoty. Tento výsledek byl potvrzen PRINGSHEIMEM a VOGELSEM. Opřeme-li se o teorii polarizace předloženou PERRINEM a mnou, můžeme ze zmíněných pokusů dospět k závěru, že dipól přechodu  $M \rightarrow N$  má v molekule jiný směr než dipól přechodu  $F \rightarrow N$ . Každé vysvětlení povahy stavu  $M$ , jež by se dalo bez výhrady přijmout, muselo by přirozeně plně odpovídat této skutečnosti. Zatím však takové vysvětlení na podstatě trojkové hypotézy nebylo podáno. To bylo důvodem, že jsem přišel s novou hypotézou, z které vyplývá záporná polarizace dlouhodobé fluorescence. Touto hypotézou se tu však zabývat nebudu.

Další obtíž plyne ze skutečnosti, že k přechodu  $F \rightarrow M$ , přestože podle výběrových pravidel je zakázán, dochází s pravděpodobností velmi blízkou pravděpodobnosti dovoleného přechodu  $F \rightarrow N$ ; např. pro fluoresceiny v kyselině borité dosahuje přechod  $F \rightarrow M$  hodnoty rovnající se 0,7 pravděpodobnosti přechodu  $F \rightarrow N$  a dobou trvání

jej do té míry překračuje, že se prakticky pozoruje pouze dosvit. Ostatně není úplně jasné, zda ve skutečnosti je přechod  $F \rightarrow M$  zakázaným přechodem. Tuto otázku měly rozhodnout práce CZARNECKÉHO zaměřené na studium absorpce v infračervené oblasti u molekul vzbuzených do stavu  $M$ . Avšak tyto práce nerozřešily tento problém úplně; pouze v jednom případě, totiž u fenatrenu v plexiskle, podařilo se Czarneckému pozorovat absorpci v té části infračervené oblasti, v níž bylo možno očekávat výskyt pásu  $M \rightarrow F$ . Tato absorpce mizela s dobou života rovnou době života hladiny  $M$ . Pozorovaný jev nebyl však opakovatelný.

Mimochodem připomínám, že obecně se nepozoruje emise souvisící s přechody z vyšších vzbuzených hladin molekuly jevíci luminiscenci. Je tedy třeba se domnívat, že tyto přechody jsou nezářivé. Je dobře možné, že tato skutečnost souvisí s velkou změnou rovnovážné konfigurace jader ve vyšších vzbuzených stavech; z toho pak vyplývá, že v souhlasu se zásadami FRANKOVÝMI-CONDONOVÝMI přechody do těchto stavů jsou spojeny se silným vzrůstem oscilačního pohybu molekuly, při němž pravděpodobnost nezářivých přechodů stává se velmi vysokou.

Vraťme se však k problémům pravděpodobností přechodů  $F \rightarrow M$  a  $M \rightarrow N$ . Není jasné, proč k přechodu  $F \rightarrow M$  dochází s velkou pravděpodobností a proč pravděpodobnost přechodu  $M \rightarrow N$  je o 6 až 8 řádů menší. Jestliže u tuhého roztoku se setkáváme s faktory porušujícími výborové pravidlo (lhostejno, zda pro přechody s emisí světla nebo pro přechody nezářivé), proč se toto porušení týká přechodů  $F \rightarrow M$  a nikoli přechodů  $M \rightarrow N$ ? Je rovněž zajímavé, proč doba života hladiny  $M$  pro tytéž molekuly ve stavu plynném je kratší než v tuhém roztoku (PORTER).

Několika slovy se ještě zmíním o časové závislosti zániku hladiny  $M$ . Zdálo by se, že v roztocích s molekulami o jediné metastabilní hladině  $M$  by měl tento zánik probíhat exponenciálně. Takový zánik byl jistě pozorován, ovšem jen při velmi nízkých koncentracích roztoků. Jde-li o vyšší koncentrace, dochází k odchýlkám od jednoduchého exponenciálního zákona. Informace o časovém zániku hladiny  $M$  v tuhých roztocích získáme, prozkoumáme-li průběh fosforescence. Výzkumem tohoto druhu se zabýval M. FRĄCKOWIAK a vedle něho též BACZYŃSKI a CZAJKOWSKI, kteří dospěli k těmto výsledkům: Ve většině prozkoumaných případů závisí tvar křivky dosvitu na koncentraci molekul, které projevují luminiscenci. Při malých koncentracích je dosvit v souladu s jednoduchým exponenciálním zákonem. Křivky dosvitu pozorované při vyšších koncentracích se dají rozložit na několik exponenciálních křivek. Počet těchto exponenciálních křivek, na něž lze křivku dosvitu rozložit, roste s koncentrací roztoku. Tato skutečnost vnucovala domněnku, že v roztocích s vyšší koncentrací se vyskytují rozmanitá centra luminiscence, přičemž počet různých druhů center roste spolu s koncentrací roztoku. Každý druh center emituje fosforescenci o určitém trvání, která je různá podle druhu těchto center. Centra, jež se objevují při stále vyšších koncentracích, emitují světlo o stále nižším stupni polarizace a se stále delším dosvitem. Lze se domnívat, že se různé druhy center liší počtem molekul, které projevují luminiscenci a jimiž jsou centra tvořena. Čím je tento počet větší, tím nižší je stupeň polarizace emitované fosforescence; přitom se vyskytuje depolari-

zace fosforescence vznikající přenosem budící energie mezi molekulami tvořícími součást centra; tento jev závisí na počtu molekul, mezi nimiž ke zmíněnému přenosu dochází. Poznávám však, že v jednom případě (tripaflavin v želatině) závislost křivek dosvitu na koncentraci nebyla potvrzena. Vysvětlit tento fakt nemohu.

Je na místě si připomenout, že odchylky od exponenciálního průběhu zániku molekul ve stavu  $M$  byly potvrzeny také pro roztoky o malé viskozitě, v nichž se dlouhý dosvit fotoluminiscence obecně při studiu absorpce krátkodobými světelnými pulsy nepozoruje (G. PORTER a jiní). Porter vykládá tyto odchylky tím, že vedle normálního procesu dezaktivace existuje proces vzájemného potlačování dvou molekul ve stavu  $M$  ovládaný difúzí (proces druhého řádu). Tohoto výkladu nelze však použít pro průběh fosforescence tuhých roztoků vzhledem k jejich příliš malému koeficientu difúze.

Posledním problémem, jehož se dotknu ve svém referátu, je problém dějů působících snížení stupně polarizace fluorescence a vlivu těchto dějů na průběh dosvitu dílčích fluorescenčních pochodů. Jak se ukázalo, měření polarizace fluorescence u izotropních roztoků zároveň s měřením středních dob záření  $\tau''$  a  $\tau^\perp$  a složek  $I''$  a  $I^\perp$ , rovnoběžné a kolmé ke směru elektrického vektoru lineárně polarizovaného budícího světla, dovolila získat nové poznatky o vlastnostech fluoreskujících roztoků a o dějích působících depolarizaci fluorescence.

Bude užitečné, použijeme-li k popisu polarizace fotoluminiscence pojmu anizotropie emise

$$(1) \quad r = \frac{I'' - I^\perp}{I'' + 2I^\perp}$$

namísto dosud všeobecně používaného pojmu stupně polarizace

$$P = \frac{I'' - I^\perp}{I'' + I^\perp}.$$

Z definice anizotropie emise vyplývá, že

$$(2) \quad I'' = (I/3) \cdot (1 + 2r), \quad I^\perp = (I/3) \cdot (1 - r),$$

kde  $I = I'' + 2I^\perp$ . Jestliže dosvit fluorescenčního záření o celkové intenzitě  $I$  (emitovaného ve všech směrech) probíhá podle jednoduchého exponenciálního zákona

$$(3) \quad I(t) = I_0 \exp(-t/\tau),$$

je dosvit složek  $I''$  a  $I^\perp$  dán výrazy

$$(4) \quad I''(t) = \frac{I_0}{3} (1 + 2r(t)) e^{-t/\tau},$$

$$I^\perp(t) = \frac{I_0}{3} (1 - r(t)) e^{-t/\tau},$$

v nichž  $r(t)$  je funkce času  $t$ , který uplyne od okamžiku vzbuzení, a  $\tau$  značí střední dobu života molekuly ve vzbuzeném stavu projevující luminiscenci. Tyto výrazy

svědčí o tom, že dosvit složek  $I''$  a  $I^\perp$  závisí na průběhu funkce  $r(t)$  a obecně neprobíhá podle jednoduchého exponenciálního zákona.

Jednou z příčin, které působí depolarizaci fluorescence roztoků, je tepelný pohyb molekul jevících luminiscenci. Z teorie tohoto jevu podané F. PERRINEM vyplývá

$$(5) \quad r(t) = r_0 e^{-\varphi t},$$

připustíme-li, že tepelný pohyb molekul se řídí zákony Brownova pohybu pro kulové částice. V tomto výrazu  $r_0$  má hodnotu  $r(t)$  pro  $t = 0$ , a  $\varphi = kT/v\eta$ , přičemž  $v$  značí objem molekuly včetně jejího solvatačního obalu,  $\eta$  koeficient viskozity roztoku,  $k$  Boltzmannovu konstantu a  $T$  absolutní teplotu roztoku. Poněvadž molekuly obecně nejsou kulového tvaru, skutečný průběh  $r(t)$  se nepochybně liší od průběhu daného rovnicí (5); avšak tyto odchylky nejsou příliš značné, jak upozornil Perrin. Možno však mít pochybnosti, zda zákony Brownova pohybu se ve všech případech vztahují na tepelné pohyby molekul (s pochybnostmi tohoto druhu vystoupili totiž různí autoři) a dále, zda výsledky dosahované pomocí těchto zákonů ospravedlňují aspoň jejich provizorní použití.

Měření polarizace se konají při nepřetržitém ozařování. Tato měření nedávají okamžitou hodnotu  $r(t)$ , ale střední hodnotu  $\bar{r}$ . Za předpokladu, že rovnice (3) a (5) jsou plně oprávněny, dostaneme

$$(6) \quad \bar{r} = \frac{r_0}{1 + \varphi t}.$$

Z rovnic (4) a (5) vychází

$$(7) \quad \begin{aligned} I''(t) &= \frac{I_0}{3} (1 + 2r_0 e^{-\varphi t}) e^{-t/\tau}, \\ I^\perp(t) &= \frac{I_0}{3} (1 - r_0 e^{-\varphi t}) e^{-t/\tau}. \end{aligned}$$

Z definice střední doby záření a z rovnic (6) a (7) možno získat tyto výrazy:

$$(8) \quad \begin{aligned} \tau'' &= \tau \frac{r_0 + 2\bar{r}^2}{r_0 + 2r_0\bar{r}}, \\ \tau^\perp &= \tau \frac{r_0 - \bar{r}^2}{r_0 - r_0\bar{r}} \end{aligned}$$

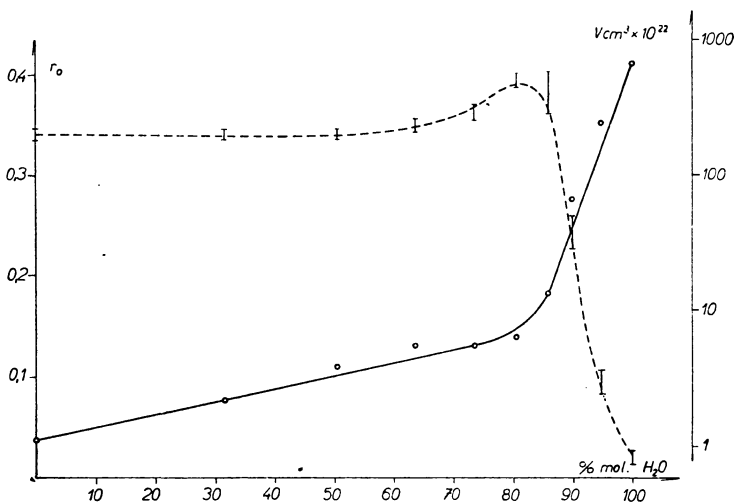
a

$$(9) \quad r_0 = \frac{2\tau\bar{r}^2}{\tau''(1 + 2\bar{r}) - \tau} = \frac{\tau\bar{r}^2}{\tau - \tau^\perp(1 - \bar{r})}.$$

Všechny veličiny na pravé straně rovnice (9) se dají bezprostředně měřit. Střední doby složek záření se měří použitím fluorometru a  $\bar{r}$  pomocí aparatury pro určení polarizace fluorescence. Připomínám, že také dobu  $\tau$  celkového fluorescenčního záření (emitovaného ve všech směrech) lze měřit fluorometrem; není to však nutné, protože  $\tau$



můžeme vypočítat ze známého  $\tau''$  a  $\tau'$ . Z rovnice (9) lze tedy na základě měření určit veličinu  $r_0$  čili mezní hodnotu anizotropie emise. Zdá se, že je to zatím jediný způsob, jak stanovit tuto veličinu pro různé roztoky, aniž použijeme změny složení rozpouštědla. (V některých případech, jak se ukázalo, změny složení rozpouštědla, např. změny obsahu vody v glycerínu, působí změny  $r_0$ ; tato okolnost odporuje



Obr. 2. Závislost  $r_0$  a  $v$  na obsahu vody v procentech v rozpouštědle (glycerín + voda) pro uranily (podle měření R. BAUERA).

původním Perrinovým předpokladům, podle nichž mělo být  $r_0$  molekulární konstantou nezávislou na rozpouštědle.) Po stanovení  $r_0$  lze pomocí rovnic (8) vypočítat  $\varphi$ . Poněvadž  $\varphi = kT/v\eta$ , je možné určit i  $v$ , tj. objem molekuly zároveň s jejím solvatačním obalem. Tímto způsobem lze získat vědomosti o objemech solvatačních obalů v různých rozpouštědlech. Pokusy zaměřené na určení  $r_0$  a  $v$  provedl BAUER; použil při nich fluorometru, který konstruoval společně s ROZWADOWSKÝM, a aparatury pro měření polarizace. Jako příklad uvádím v obr. 2 výsledky získané u uranuly v glycerínu s vodou. Tento obrázek představuje závislost  $r_0$  a  $v$  na obsahu vody v glycerínu. Průběh křivek je svědectvím, že jak  $r_0$ , tak i  $v$  se mění se změnou obsahu vody. Tyto změny se stávají zvláště výrazné, překročí-li obsah vody 85%. Při použití rozpouštědel neobsahujících vodu nebyla závislost  $r_0$  a  $v$  na složení rozpouštědla dosud potvrzena.

Veličina  $r_0$ , ať již jde o případy, kdy závisí na složení rozpouštědla, nebo o případy, kdy na něm nezávisí, je vždy menší než hodnota vyplývající z teoretických úvah. Tato skutečnost je svědectvím, že v roztocích existují jisté depolarizační děje, k nimž Perrinova teorie nepřihlížela. Vznikla domněnka, zda takovým dějem nejsou torzní kmity molekul projevujících luminiscenci uvnitř solvatačního obalu. Torzní kmity snižují totiž hodnotu  $r_0$ , neovlivňují však velikost  $\varphi$ .

Jestliže se změnou složení rozpouštědla dojde i ke změně solvatačního obalu, změní

se také řídicí moment působící na molekulu. Změně bude vystavena též amplituda torzních kmitů a konečně i  $r_0$ . Jestliže však složení solvatačního obalu nepodléhá změně, nezávisí také  $r_0$  na složení rozpouštědla.

Lze očekávat, že srovnáním hodnot  $r_0$  získaných experimentálně s hodnotami  $r_0$ , které vyplývají z teorie pro molekuly torzně nekmitající, bude možno získat informace o řídicích momentech působících na molekuly v různých prostředích.

Přeložil *Jaromír Brož*

### **Absolutní měření energie elektromagnetického pole**

se provádí zpravidla kalorimetricky. Tato metoda je sice vhodná pro měření ve vlnovodech, ale nehodí se pro měření ve volném prostoru. Právě opačné vlastnosti má metoda vyvinutá v Ústavu fyzikálních problémů sovětské akademie věd. Využívá se při ní mechanických sil, kterými působí elektromagnetické pole na kovový kotouč otočný kolem osy, která leží v jeho rovině a je kolmá ke směru šíření elektromagnetické energie. Natočení kotouče závisí na různých, avšak vždy snadno měřitelných faktorech, takže přístroj lze oceňovat absolutně. Kotouč je zavěšen na křemenném vlákně a jeho natočení se měří pomocí zrcátka a stupnice. Je umístěn ve skleněné baňce pro ochranu před prouděním vzduchu; tlak vzduchu v baňce se udržuje na 20 až 30 mm Hg pro optimální tlumení. Citlivost přístroje při vzdálenosti stupnice 1 m je 15,7 mm při energetickém toku 1 W/cm<sup>2</sup>. Popsaného přístroje lze použít pro vlnové délky mezi 1 m a 5 cm.

*Ivan Soudek*

### **Zajímavý způsob vytváření infrazvukových kmitočtů**

popisují pracovníci Fyzikálního ústavu ukrajinské akademie věd. Zjistili, že v krystalu selenidu kademnatého vznikají při ozáření a přiložení napětí proudové pulsy o kmitočtu mezi 1 a 0,001 Hz. Při zvětšování intenzity ozáření roste kmitočet, nikoli amplituda, a při určité intenzitě vytváření pulsů ustává. Vliv velikosti a polaroty přiloženého napětí na kmitočet je poměrně malý. Tvar pulsů může být rozmanitý a závisí na provozních podmínkách. Vzhledem k poměrně značné stabilitě (5%) a k obtížnosti vytváření těchto nízkých kmitočtů jiným způsobem lze počítat s praktickým využitím tohoto jevu.

*Ivan Soudek*

### **Fyzika a Napoleonova smrt**

Některé historické prameny vyslovují podezření, že Napoleon v posledním období svého života trpěl chronickou otravou arzémem. Tomu nasvědčovala i analýza jeho vlasů, které obsahují asi 13krát více arzenu než normální. Další podrobnosti byly získány zajímavým způsobem: Napoleonův vlas délky 13 cm byl ozářen v reaktoru proudem neutronů, rozřezán na dílky po 0,5 cm a byla proměřena aktivita dílků. Ukázalo se, že střední část vlasu má výrazně vyšší aktivitu než jeho konce. Jiné pokusy ukazují, že aktivitu způsobuje velmi pravděpodobně izotop arzenu. Z výsledku těchto měření a z průměrné rychlosti růstu vlasů (0,35 mm za den) lze usoudit, že Napoleonovi byla v době mezi 4. a 8. měsícem před smrtí podávána nadměrná dávka arzenu.

*Ivan Soudek*