

# Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

---

Miloslav A. Valouch  
O buzení světla srážkami

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 54 (1925), No. 4, 377--389

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122313>

## Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1925

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 buzení světla srážkami.

Podle přednášek dr. J. Francka\*) napsal *Miloslav Valouch*.

Jak známo, představuje si atomová teorie Bohrova, že se atomy skládají z nabitého jádra, kolem něhož krouží určitý počet elektronů. Atomy existují v nespojitých stavech stacionárních, v nichž se elektrony pohybují na tak zv. kvantových drahách, aniž by vyzařovaly elektromagnetické záření frekvence svého oběhu, jak toho požaduje klasická teorie. Podobně mohou kladně a záporně nabitě ionty v molekule obíhati kolem společného těžiště nebo proti sobě kmitati bez vyzařování příslušných ultračervených frekvencí. Monochromatické záření vznikne jen tehdy, když atom nebo molekula přejde z nějakého stacionárního stavu kvantového větší energie do jiného energie menší. Frekvence vyzařeného světla  $\nu$  vypočítá se z rozdílu energií obou kvantových stavů podle Bohrovy frekvenční rovnice

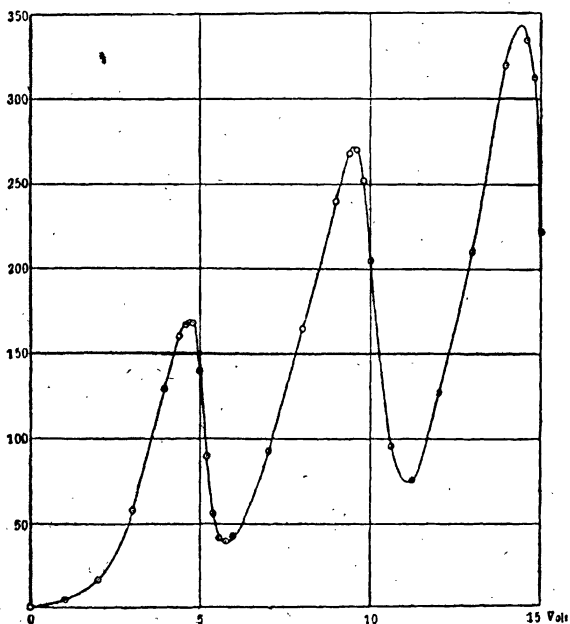
$$W_p - W_k = h\nu,$$

kde  $W_p$  značí energii počátečního stavu,  $W_k$  energii konečného stavu po přechodu a  $h$  Planckovo elementární kvantum. Nejnižší kvantový stav, t. j. stav nejmenší energie, jehož jest systém schopen, nazývá se normální nebo nevzbuzený stav. Přivedením energie, na př. ozářením světlem takové frekvence, kterou nevzbuzený atom nebo molekula podle hořejší rovnice jest schopen absorbovati, může býti systém převeden z normálního stavu do stavu vyššího neboli vzbuzeného. Tyto vzbuzené stavy jsou obecně nestabilní a systém se vrací po krátkém prodlení samovolně buď přímo nebo přes několik nižších stavů do stavu normálního, při čemž vyzáří příslušná monochromatická záření. Každá spektrální čára prvku odpovídá přechodu mezi dvěma kvantovými stavy systému. U atomů probíhá děj vzbuzení a vyzáření v oboru opticky snadno přístupném tak, že nejvolněji vázaný elektron je zvednut přivedením energie na některou z vyšších kvantových drah a pak při vyzáření příslušných spektrálních čar se opět vrací do své normální dráhy. Víme, že se spektrální čáry v čárových spektrech prvků dají seřaditi v několik skupin, v tak zv. spektrální serie, při čemž frekvence čar náležejících k téže serii lze vyjádřiti známou Rydbergovou-Ritzovou formulí seriovou, která má obdobný tvar jako frekvenční rovnice Bohrova. Z podobnosti obou vzorců plyne, že čáry jedné serie odpovídají přechodům »světlicího

\*) Dr. James Franck, profesor university v Göttingen, komal ve dnech 3. až 5. června 1924 přednášky v J. Č. M. F. a článek tento, napsaný podle jeho pokynů a jím revidovaný, podává jejich obsah.

elektronů z všech vyšších drah kvantových na touž základní, která jest ovšem pro různé serie různá. U molekul je děj ten mnohem složitější, neboť zde překládají se přes skoky elektronů ještě kvantové změny energie rotačního a kmitavého pohybu iontů, což je patrné na složitosti pásových spekter.<sup>1)</sup> Energie potřebná k vzbuzení atomů nebo molekul může jim býti dodána nejen jako světlo, nýbrž i ve formě kinetické energie srážkou s jinými atomy a molekulami anebo také s elektrony. Při tom mohou atomy nebo molekuly přijmouti jen diskretní hodnoty energie podle podobné rovnice:

$$\frac{1}{2} m v^2 = W_p - W_k.$$

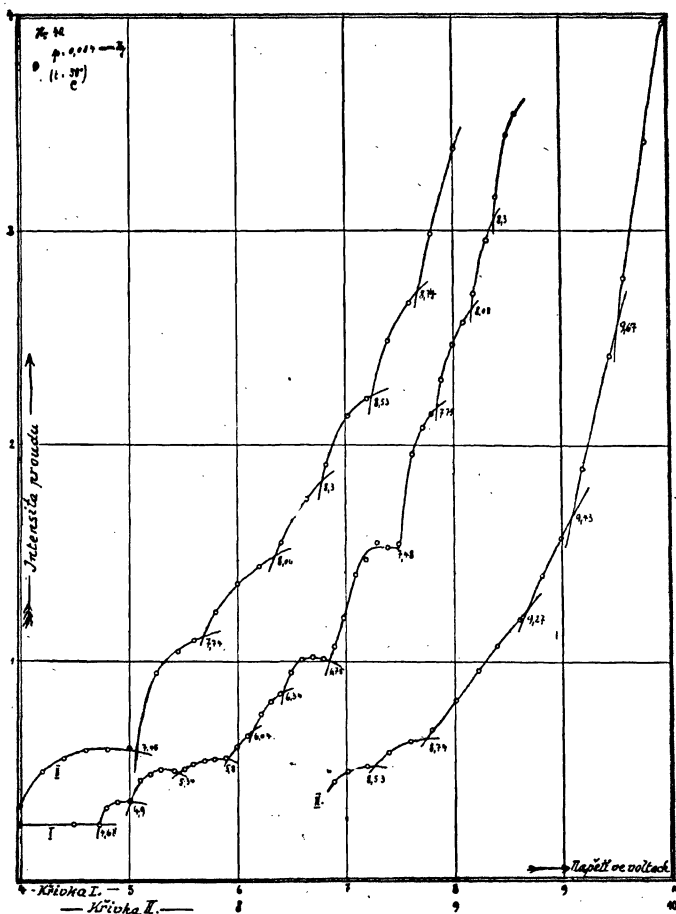


Obr. 1.

Tím jest nám dána možnost, abychom se přesvědčili o správnosti svých představ zkoumáním srážek atomů a molekul mezi sebou jakož i s elektrony. Lze očekávati, že jen taková srážka dvou atomů nebo molekul má za následek vzbuzení jednoho ze srazivších se útvarů, při níž jest relativní kinetická energie nejméně rovna jeho nejmenší budičí energii. Je-li relativní kinetická energie menší, zůstane po srážce nezměněna, pročež mluvíme o srážce elastické na rozdíl od neelastické, při níž přejde část kinetické energie ve vnitřní energii atomu nebo molekuly.

<sup>1)</sup> Viz na př.: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

Podobně je tomu při srážkách elektronů s atomy. Zde dá se experimentální potvrzení podati poměrně nejsnáze. Elektrický náboj elektronů umožňuje nám totiž udělit jim za pomoci elektrického pole přesně odstupňovatelná množství kinetické energie, která mohou

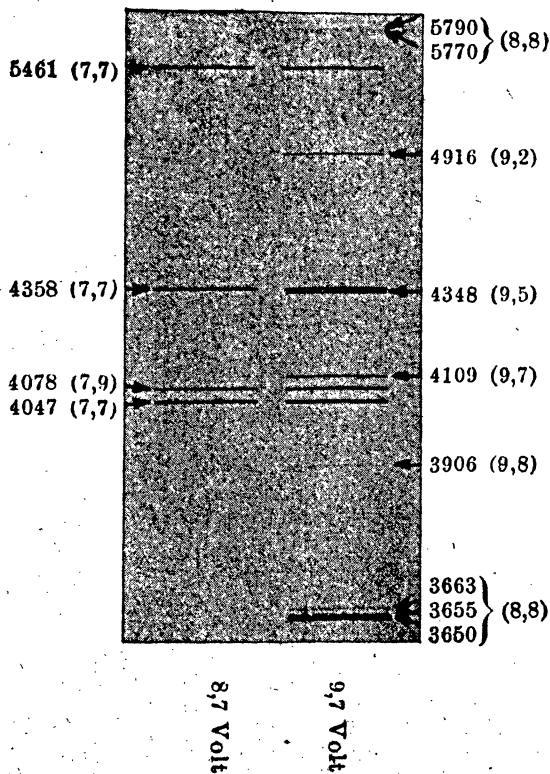


Obr. 2.

při srážce odevzdati atomům, a měřiti jejich energii po srážce.<sup>2)</sup> Obr. 1. ukazuje výsledek měření elektronového proudu v jednoatomovém plynu, totiž v rtuťových parách, za podmínek tak volených, že je vzbuzen pouze první kvantový přechod. Pořadnicí jest intenzita proudu a úsečkou napětí urychlující elektrony. Vidíme, že proud se stoupajícím napětím zprvu roste, až při určitém kritickém

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Berichte, Phys. Ztschr. 1919 a 1921.

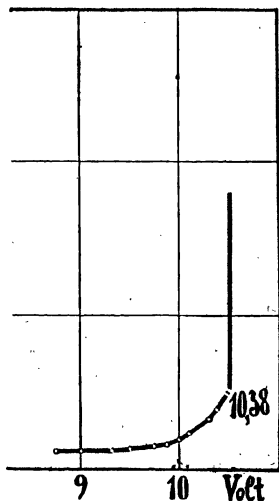
napětí náhle klesne, což nám ukazuje, že se při tomto napětí elektrony po prvé neelasticky srazily s atomy rtuti a tím svou energii ztratily. Další taková maxima proudu leží při napětích, která jsou celistvými násobky onoho kritického napětí, kde tedy elektrony dosáhly po druhé, po třetí atd. energie potřebné ke vzbuzení. Jestliže



Obr. 8.

jsme tímto způsobem skutečně atomy vzbudili, musí také nastati světelná emise, která odpovídá přechodu z nejnižšího vzbuzeného stavu do stavu normálního. Musí se tedy objeviti první čára té spektrální serie, jejíž základní drahou jest dráha normálního stavu. Serie ta nazývá se též absorpční serie, poněvadž vystupuje silně v absorpčním spektru. Spektroskopické zkoumání toto očekávání skutečně potvrzuje. Vhodnou volbou pokusných podmínek je možno dosáhnouti, že i ostatní vzbuzené stavy stanou se zřejmými, jak to ukazuje obr. 2. Každému ohybu křivky odpovídá vzbuzení vyššího kvantového stavu. Spektroskopické pozorování musí nám tedy při stoupajícím napětí ukázati postupné objevování se čar, které od-

povídají přechodům z kvantových stavů pořadem postupně vzbuzených do stavů nižších nebo do stavu normálního. Skutečně vidíme na obr. 3., jenž je vzat z novějších pozorování G. Hertze, že na př. při napětí 8·7 volt není ani stopy po čarách 3650 Å a 4916 Å, kdežto při napětí 9·7 volt objevují se již v plné síle. Obr. 4. ukazuje konečně, jak zvláště zřetelně vystupuje při vhodném způsobu měření kvantový přechod, při kterém jeden elektron je atomu úplně odňat. Nastává tedy ionisace atomů a nově vzniklé elektrony a



Obr. 4.

kladné ionty způsobují náhlý a velmi značný vzrůst proudu. Energii odpovídající napětí, při kterém nastává ionisace (zde 10·38 volt ve rtuťových parách), můžeme též vypočísti z mezní frekvence  $\nu_{\infty}$  absorpční serie násobením Planckovým kvantem účinnosti. Tato frekvence odpovídá totiž přechodu elektronu z normální dráhy na nekonečně kvantovou dráhu, jak snadno vysvitne ze srovnání seriové formule Rydbergovy-Ritzovy s frekvenční rovnicí Bohrovo u. Druhý člen ve frekvenční rovnici je tedy roven nule, z čehož plyne zmíněný vztah  $h\nu_{\infty} =$  ionizační energii.

Při srážce elektronu s atomem může tedy být atom při dostatečné energii převeden ze stavu, v němž je zasažen, do jiného kvantového stavu, při čemž vzrůst vnitřní energie atomu děje se na účet kinetické energie elektronu. V zásadě probíhá tu vše podobně jako při vzbuzení atomu absorpcí světla. Přes to však je mezi oběma způsoby vzbuzení rozdíl, a to podstatný. Kvantové přechody, kterých je možno docílití nárázením elektronů, nejsou totiž

omezeny tak zvaným principem výběru, který omezuje přechody uskutečnitelné absorpcí světla. Příkladem tohoto rozdílu budiž vzbuzení tak zvaných metastabilních stavů, které se dají dokázat u většiny jednoatomových plynů vzbuzením nárazy elektronů. Jsou to takové vzbuzené stavy, kterých nelze docílit absorpcí světla a z nichž, jsou-li již nárazem vzbuzeny, nemůže atom přejít do normálního stavu spontánním vyzářením. Dalším příkladem může být, že v mnohých případech je možno docílit nárazem elektronu toho, že atomu jsou odňaty dva elektrony najednou nebo že jeden elektron je odňat a druhý zdvižen na vyšší kvantovou dráhu. Přes tyto rozdíly mezi vzbuzením nárazem elektronu a absorpcí světla nesmíme si představovati náraz elektronu jako děj čistě mechanický, neboť proti tomu mluví vedle nemechanických zákonů kvantové teorie též na př. propustnost atomů vzácných plynů pro elektrony malých rychlostí, kterou objevil R a m s a u e r. Okolnosti ty jakož i řada dalších ukazují spíše, že děj při nárazu elektronu jest dějem elektrickým. Je to kvantově teoretická analogie vlivu, který má podle klasické teorie vykonávati elektron na jiný elektron v pohybu jej míjející. Tím je možno vysvětliti, že patrně lze uskutečnití nárazem elektronu jen takové kvantové přechody, při nichž se změni elektrický moment atomového systému. Nejzřetelněji to můžeme pozorovati u budících zjevů, které může elektron způsobiti při srážce s molekulami. Zde se ukázalo, že u homeopolárních molekul nemůže elektron způsobiti nárazem disociaci v normální atomy, i když jest energie jeho dostatečně veliká, aby mohla vyvolati takový kvantový přechod. Ba zdá se dokonce, že ani libovolně rychlý elektron s libovolně velkým přebytkem energie by nebyl schopen tuto disociaci způsobiti. Použití nárazu elektronů při zkoumání víceatomových plynů dále ukázalo, že, pokud dosavadní zkušenost sahá, jsou možny všechny budící děje, které jsou současně spojeny se skokem elektronu, tudíž se změnou elektrického momentu. Současně se skokem elektronu může se tedy změnit kvantově i rotační a kmitavý pohyb atomů v molekule. Ionisace homeopolární molekuly jest, jak se zdá býti nyní po mnohých omylech zjištěno, vždy rozpad molekuly na molekulový ion a volný elektron. Podle toho tedy disociace homeopolárních molekul, způsobená nárazem elektronů, jest asi vždy sekundárním dějem. Primární děj jest vzbuzení molekuly; sekundární děj, rozpad vzbuzené molekuly na atomy, nastává teprve při srážkách s jinými atomy a molekulami. O tomto ději zmíníme se později podrobněji při tak zv. srážkách druhého druhu. Jinak je tomu, jsou-li elektrony zasaženy heteropolární molekuly. Právě tak jako může zde býti změněna absorpcí světla kvantovaná energie rotační a kmitová molekuly, aniž by s tím musel býti spojen skok elektronu, může býti také molekula rozložena nárazem elektronu v kladné a záporné ionty, tedy disociována ve své iontové součásti. Blíže byly v tomto ohledu zkoumány některé sloučeniny vodíku a kovů s halovými prvky. Vidíme zde opět, že náraz elek-

tronu jest dějem elektrickým. Elektron může změnit při nárazu elektrický moment molekuly podobně jako světlo, ale opět s tím rozdílem, že zde neplatí princip výběru.

Obraťme se nyní k vzájemným srážkám atomů. Tu lze potvrdit správnost našich představ jen nepřímou, avšak přece jen s velkou jistotou. Ježto totiž jsou atomy elektricky neutrální, nemůžeme v tomto případě použít tak pohodlných metod jako při srážkách s elektrony. Víme však, že podle kinetické teorie plynů můžeme považovati srážky atomů v plynech za dokonale elastické, ovšem jen potud, pokud je relativní kinetická energie při srážce malá vzhledem k nejmenší budicí energii srazivších se atomů. Tak jest tomu skutečně při normálních teplotách. Střední kinetická energie při  $18^{\circ}\text{C}$  jest asi  $5.3 \cdot 10^{-14}$  ergů, kdežto na př. nejmenší budicí energie caesia, která je zvláště malá, činí  $2.2 \cdot 10^{-12}$  ergů a je tedy velká vzhledem k zmíněné střední kinetické energii! Ovšem jest i při této teplotě několik málo atomů, jichž kinetická energie je větší než uvedená energie budicí, poněvadž mají atomy v plynu Maxwellovo rozdělení rychlostí; avšak jednoduchým počtem můžeme se přesvědčiti, že nepatrný zlomek těchto atomů lze zanedbat. Poněvadž kinetická energie atomů roste úměrně s absolutní teplotou, lze očekávati, že při dostatečně vysoké teplotě přestane býti značná část srážek elastickou a že kinetická energie při srážkách těch přejde v energii kvantovou. Jeden ze srazivších se atomů přejde při tom z normálního stavu do některého stavu vzbuzeného a vyžářív příslušné světlo, vrátí se opět do normálního stavu. Nastane tedy spektrální emise dotyčného plynu a sice, zvyšujeme-li ponaáhlu teplotu, má se objeviti v každém plynu nejprve ta spektrální čára, která odpovídá přechodu z prvního vzbuzeného stavu do stavu normálního, tedy první člen absorpční serie. Srovnáváme-li různé plyny, musí zářiti při nejnižší teplotě plyn, jehož budicí energie je nejmenší. Zvyšujeme-li dále teplotu a tím i relativní energii při srážkách, dosáhnou vzbuzené atomy vyšších úrovní energie a objeví se tedy postupně další spektrální čáry. Poněvadž známe u mnohých prvků seřazení spektrálních čar v serie, máme možnost vypočítati podle frekvenční rovnice Bohrovy energie potřebné ke vzbuzení jednotlivých čar. Podle toho leží čáry, které lze nejsnáze vzbuditi, většinou v modré a fialové části viditelného spektra nebo ve spektru ultrafialovém, kdežto čáry ležící ve žluté a červené části spektra odpovídají většinou přechodům mezi vyššími vzbuzenými stavy a lze je tedy těžce vzbuditi než čáry základní. U alkalických kovů leží čára nejmenší budicí energie, první člen absorpční serie, vesměs ve viditelném spektru. Tepelné vzbuzení alkalických kovů musí se tedy při poměrně nízké teplotě projevit objevením se zmíněných čar, což zkušenost vskutku potvrzuje. Tak objevuje se, jak známo, žlutý dublet *D* sodíku nebo červená čára rubidia v plamelech nízké teploty, jako je na př. lihový plamen. Systematickým zkoumáním, jak se chovají alkalické kovy a alkalické zeminy v pla-



menech, byly všechny naše předpoklady potvrzeny. Dalším důkazem jsou měření vodivosti plamenů, do nichž byly dány alkalické kovy nebo jejich sole, které se při teplotě plamenů snadno rozkládají.<sup>3)</sup> Ionizační energie je totiž u většiny prvků o málo menší než dvojnásobná energie, jíž je třeba ke vzbuzení prvního kvantového stupně. Jestliže při nějaké teplotě je tento první stupeň velmi často vzbuzen, lze očekávat, že nastane též ionisace plynu, ač poměrně řídkěji, přece jen v takové míře, že ji můžeme zjistiti ze zvýšené vodivosti plynu. Elektrické metody jsou totiž mnohem citlivější než metody spektroskopické. Již v obyčejném plameni Bunsenově je vzrůst vodivosti velmi značný. V řadě alkalických kovů je opět přírůstek vodivosti plamene při dané teplotě způsobený přidáním caesia, které má nejmenší ionizační energii, největší, přírůstek způsobený lithiem nejmenší. Zvýšíme-li ještě více teplotu, pozorujeme, že ionty vytvořené ionisací vyzařují opět samy iontová spektra (často označovaná jako spektra jiskrová). Při tom se chovají prvky různých skupin v periodické soustavě různě podle své stavby. Atomy alkalických zemin mají dva volně vázané elektrony. Odejmeme-li jim ionisací jeden z nich, obdržíme ionty podobné atomům alkalických kovů s jedním valenčním elektronem, takže lze očekávat, že se dají rovněž snadno vzbuditi. Skutečně můžeme pozorovati iontová spektra alkalických zemin již při teplotě svítiplynového dmychadla (asi 1900° C). Odejmeme-li však atomu alkalického kovu ionisací jeho jediný volně vázaný elektron, obdržíme ion podobný atomu vzácného plynu, který lze nespádně vzbuditi; proto se také iontová spektra alkalických kovů v plamenech neobjevují.

Saha<sup>4)</sup> použil těchto důsledků B o h r o v y atomové teorie pro tepelné záření plynů v astronomii. Podařilo se mu tím způsobem shrnouti množství astrofysikálních pozorování v ucelený obraz a vysvětliti mnohé zdánlivé nesrovnalosti. Tak bylo na př. dlouho nejasno, proč lze pozorovati spektrální čáry těžkého vápníku ve vyšších částech sluneční atmosféry než čáry lehkého vodíku. Nyní lze vysvětliti toto paradoxon růzností budících energií obou prvků. Vodík potřebuje ke vzbuzení čar ležících ve viditelné části spektra mnohem větší budící energie než vápník. Ve vyšších částech sluneční atmosféry, v nichž je teplota nižší než v částech níže ležících, stačí energie při srážce k tomu, aby vzbudila vápník, nestačí však ke vzbuzení vodíku, jenž je v této výši přítomen procentuelně v mnohem větším množství. Podobně se může státi, že spektrum nějakého prvku, který se dá snadno ionisovati, nelze nalézt v horkých atmosférách hvězd, poněvadž prvek ten je při tamější teplotě úplně ionisován. Tak na př. hledala se dosud marně na slunci spektra caesia a rubidia. Podle Saha jest nutno je hledati na místech nejnižší teploty, která se vyskytují v některých částech

<sup>3)</sup> A. Noyes a H. A. Wilson, *Astroph. Journ.*, Jan. 1923.

<sup>4)</sup> Saha, *Phil. Mag.* 1920, 40, 478, 809; 1921, 41, 276.

slunečních skvrn, a skutečně byla tam nalezena. Analogické těmto astronomickým pozorováním jsou pokusy o tepelném záření plynů v elektrické peci, které provedl na řadě látek King<sup>5)</sup> a které opět potvrdily vše, co jsme dosud řekli.

V zásadě chovají se podobně i molekuly při srážkách s atomy nebo navzájem, jak jsme viděli již při srážkách s elektrony. Zbývá nám nyní jen odpovědět na otázku, zda se při srážce mohou dva atomy spojit v molekulu. Při takovémto spojení uvolní se určité množství energie jako reakční teplo, k níž nutno ještě přičísti relativní energii sraživších se atomů. Víme sice, že molekula může za různých okolností přijmouti více energie než činí její energie disociační, aniž by se při tom rozpadla (viz na př. nárazy elektronů), avšak vždy jen kvantově význačné diskrétní hodnoty. Mohly by se podle toho spojit v molekulu jen takové dva atomy, u nichž by zmíněný součet energií před srážkou byl právě roven některé z těchto diskrétních hodnot molekuly právě se tvořící, neboť není možno, aby utvořená molekula podržela přebytkovou energii ve formě kinetické energie, protože by tím byl porušen zákon o zachování pohybu těžiště. Tak přesný souhlas je však velmi nepravděpodobný, takže by takovýto vznik molekuly byl úplně vyloučen, kdyby nebylo možno při srážce odebrati přebývající energii. Ježto nemůžeme u neutrálních atomů předpokládati, že by odevzdání energie se dalo ve formě záření, zbývá jen možnost, že tato energie se odevzdá jako kinetická energie třetímu atomu, který v okamžiku srážky obou spojujících se atomů se s nimi sráží. Tato nutnost trojnásobných srážek při adičních reakcích v plynech, která byla již dávno známa, avšak dříve patrně nesprávně odůvodňována, je tímto vysvětlena jako důsledek kvantové mechaniky. K tomu jest nutno ještě poznamenati, že při substitučních reakcích, které probíhají podle schematu  $A + BC = AB + C$ , nejsou nutny trojnásobné srážky, poněvadž uvolněný atom  $C$  může převzít přebytkovou energii jako kinetickou energii relativně k  $AB$ . Obrácením právě zmíněného děje jest tepelná disociace molekul. Při srážce molekuly s atomem nebo jinou molekulou spotřebuje se relativní kinetická energie na rozloučení atomů v molekule.

Dosud zabývali jsme se případem, že při srážce atomových útvarů, která se stane s dostatečně velikou relativní energií, může kinetická energie přejíti v energii kvantovou. Další možnosti ukazují nám teoretické úvahy Kleinovy a Rosselandovy.<sup>6)</sup> Má-li být v nějakém plynu termodynamická rovnováha, musí míti jeho atomy a molekuly Maxwellovo rozdělení rychlostí. Srážky, které jsme dosud uvažovali a které budeme nazývat podle Kleina a Rosselanda srážkami prvního druhu, způsobují zmenšení počtu atomů, jež mají velikou rychlost. Proto musíme předpokládati,

<sup>5)</sup> A. S. King, na př. *Astroph. Journ.* 1922, 55, 380.

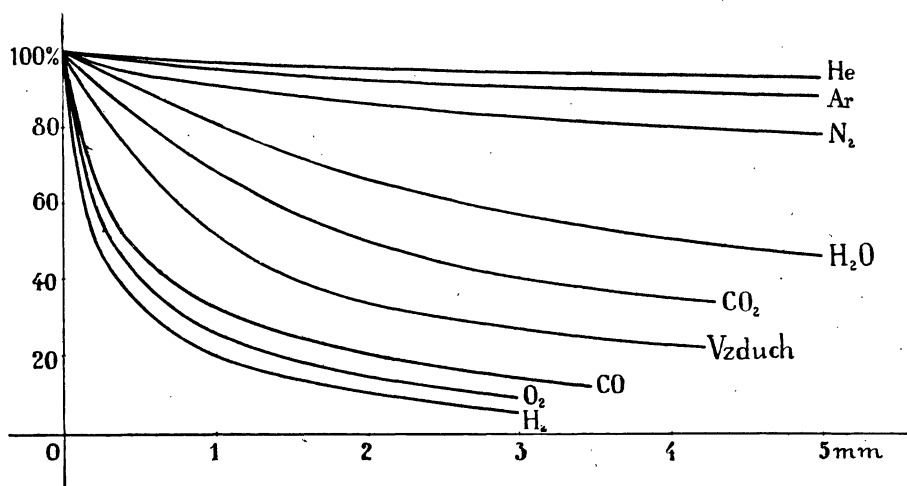
<sup>6)</sup> Klein a Rosseland, *Ztschr. f. Phys.*, 1921, 4, 46.

že při termodynamické rovnováze případně na každou srážku prvního druhu srážka druhého druhu, která jest právě obrácením srážky prvního druhu. Při srážce druhého druhu přejde vnitřní kvantová energie vzbuzeného atomu nebo molekuly při srážce s pomalými částicemi plynu v kinetickou energii obou srazivších se útvarů, čímž se opět doplní počet rychlých atomů a molekul. Vyskytnou-li se však tyto srážky druhého druhu při termodynamické rovnováze, musí se dáti dokázati jejich existence též při pokusech, při nichž není v plynu termodynamická rovnováha. Jako se vzbuzením emisních dějů světelnými srážkami projevila jsoucnost srážek prvního druhu, tak musí se při srážkách vzbuzených atomů nebo molekul s jinými atomy a molekulami též ukázati působnost srážek druhého druhu zrušením jejich světelné emise. To je ovšem úplně nezávislé na způsobu, kterým vzbuzené atomy nebo molekuly získáme.

Nejjednodušším příkladem srážek druhého druhu jest zhasnutí fluorescence v plynech nízkého tlaku, přidáme-li jiné plyny, které s nimi chemicky nereagují. Ozáříme-li totiž nějaký plyn nízkého tlaku světlem takové frekvence, kterou plyn ten absorbuje, pozorujeme v souhlase s B o h r o v o u atomovou teorií, že plyn opět vyzaří absorbovanou energii na všechny strany. Při tom objeví se přirozeně ve fluorescenčním spektru vedle spektrální čáry, kterou byl plyn ozářen, jen ty čáry, jichž budící energie je nejvýše rovna budící energii oné čáry. Přimícháme-li k fluoreskujícímu plynu jiný neutrální plyn, bude se stoupajícím tlakem přimíšeného plynu stoupati také pravděpodobnost srážek mezi vzbuzenými částicemi plynu a normálními částicemi plynů přimíšeného a tím poroste i pravděpodobnost srážek druhého druhu, t. j. kvantových přechodů bez záření; následkem toho zmenší se tedy intenzita vyzařovaného světla fluorescenčního. Nejsnáze lze celou věc přehlédnouti v jednoatomových plynech, a to při tak zv. rezonanční fluorescenci, která vzniká, ozáříme-li plyn prvním členem jeho absorpční serie. Fluorescenční spektrum obsahuje totiž v případě tom pouze tuto spektrální čáru, poněvadž jiné přechody do normálního stavu nejsou možné. Křivky na obr. 5<sup>7)</sup> znázorňují zhasínání fluorescence rtuťových par (čáry 2536·7 Å) různými přimíšenými plyny, při čemž je intenzita fluorescence nanášena jako pořadnice a tlak přimíšeného plynu jako úsečka. Pozorujeme, že všeobecný průběh křivek je sice týž, že však zhasínání jest u jednotlivých plynů různé. Nejsilněji zhasínají vodík, kyslík a kysličník uhelnatý. Plyny ty způsobují již při tlaku menším než 0·5 mm klesnutí intenzity fluorescence na polovinu. Mnohem slaběji zhasínají kysličník uhličitý a vodní páry a ještě slaběji dusík a argon. U helia je tlak, při němž intenzita klesne na polovinu, roven řádově jedné atmosféře. Tyto pokusně získané křivky dávají nám možnost přibližně vypočítati podle ki-

<sup>7)</sup> H. Stuart, Gött. diser.

netické teorie plynů, kolik ze srážek s molekulami přimíšeného plynu, které vzbuzený atom rtuťový utrpí v době prodlení, t. j. v době mezi dějem budícím a dějem emisním, je skutečnými srážkami druhého druhu. V našem případě obdržíme na př. procentuelní množství srážek druhého druhu rovné u kyslíku 100%, u vodíku 70%, u dusíku pouze 2% a u helia dokonce jen 0·03%. Vidíme tedy, že poměrné množství srážek těch závisí velmi na druhu přimíšeného plynu; právě tak je závislé na druhu fluoreskujícího plynu. Tak je na př. ono množství rovno u dusíku ve fluoreskujících parách sodíkových 100%, kdežto v rtuťových parách činí pouze 2%. Mimo



Obr. 5.

to plyne z dalších pokusů, že různé vzbuzené stavy vzbuzeného plynu se chovají různě citlivě ke srážkám s molekulami téhož přimíšeného plynu. Také nemusí atomy výše vzbuzené odevzdati celou svou vnitřní energii najednou při jediné srážce, nýbrž může se tak státi postupně, podobně jako při světelné emisi. V zásadě stejné poměry jsou i při fluorescenci víceatomových plynů, jen že zde jsou přirozeně fluorescenční spektra složitější. Zhasínání fluorescence molekul bylo dosud blíže zkoumáno jen u par jodových. Při tom byly pozorovány tytéž zjevy jako u plynů jednoatomových.

Viděli jsme tedy, že při srážkách druhého druhu přejde budící energie v jinou formu energie; v případě dosud zmíněném byla to tepelná energie plynu. Obrátme se nyní k případu, že vzbuzený atom nebo molekula odevzdá atomu nebo molekule na něj narazivší svou energii rovněž jako budící energii. Nejjednodušší příklad takového srážek druhého druhu poskytuje nám tak zvaná sensibilizovaná fluorescence. Vzniká takto: V plynu vytvoří se absorpcí světla — podobně jako shora — vzbuzené atomy. K tomuto plynu

přimísí se jiný druh atomů, který má nižší budící stupně, než je  $h\nu$  světla, které první druh atomů absorboval. Srazí-li se nyní vzbuzené atomy s normálními přimíšenými atomy, může se jejich budící energie spotřebovat k tomu, aby přivedla normální atomy do vyššího kvantového stavu a pouze její zbytek přejde opět v kinetickou energii srazivších se atomů. Vzbudíme-li na př. rtuťové atomy ve směsi par rtuti a thalia ozáříce ji čarou 2536·7 Å a volíme-li tlak tak, aby se vzbuzené atomy rtuť dostatečně často srážely s atomy thalia, pozorujeme, že fluorescence atomů rtuťových zeslábně a místo ní objeví se fluorescence atomů thaliových. Při tom objeví se za poměrně nízké teploty jen ty spektrální čáry thalia, jichž budící energie je nižší než  $h\nu$  čáry 2536·7 Å. Že zbytek energie přejde v energii kinetickou, můžeme dokázat zkoumáním D o p p l e r o v a zjevu na nepřímou vzbuzených spektrálních čarách. V případech přicházejících prakticky v úvahu, je rozšíření čar způsobené D o p p l e r o v ý m zjevem tak malé, že se nedá přímo spektroskopicky dokázat. Přes to však se tento zjev nezbytně projeví tím, že čáry takto rozšířené budou tímtež plynem hůře absorbovány než fluorescenční čáry vzbuzené ozářením plynu příslušnou frekvencí. Zjev ten lze skutečně pozorovati. Pokus byl proveden takto: Sodíkové páry byly ozářeny druhým členem absorpční série. S t r u t t nalezl, že za těchto podmínek objeví se ve fluorescenčním světle vedle budící čáry též první člen absorpční série sodíku, tedy čárová dvojice *D*. Tento výsledek vysvětlujeme tím, že mezi kvantovým stavem dosaženým ozářením a prvním vzbuzeným stavem jsou možny kvantové přechody spojené se zářením. Vedle této možnosti je zde však ještě možnost kvantových přechodů bez záření při srážkách druhého druhu. Zvětšíme-li počet přechodů bez záření přidáním argonu tlaku 1—2 mm, obdržíme vzbuzené atomy rychle se pohybující, které mohou vyzářovati ve fluorescenci čáry *D*. Rozdíl energií obou kvantových stavů, mezi nimiž se děje přechod bez záření, rozdělí se jako energie kinetická podle věty o momentech mezi atom argonu a atom sodíku. Vskutku se ukázalo, že takto vyvolané fluorescenční záření čar *D* jest sodíkovými parami téže teploty mnohem hůře absorbováno než rezonanční fluorescence vyvolaná v téže směsi ozářením čarami *D*. Sensibilisovaná fluorescence byla zkoumána též ve směsích rtuti a olova, rtuti a vismutu, rtuti a stříbra, rtuti a kadmia. Ve všech případech byly pozorovány řečené zjevy. Byla-li však teplota plynové směsi při pokusu tak vysoká, že relativní energie při srážce byla rovna podstatné části budící energie  $h\nu$  čáry 2536·7 Å, objevily se v sensibilisované fluorescenci také čáry, jichž budící energie byla větší než energie zmíněné čáry. Je tedy zřejmo, že při srážce vzbuzených atomů, na př. vzbuzených atomů rtuť s atomy kadmia, kvantová energie atomů rtuť s relativní kinetickou energií při srážce spolupůsobila k dosažení vyššího kvantového stavu kadmia.

Analogické pokusy, jež by dokázaly sensibilisovanou fluorescenci molekul, nebyly dosud provedeny. Pokusy ty dají se též těžko uskutečnit, poněvadž molekuly, které mají nízké budící energie, jsou většinou právě takové, které snadno chemicky silně reagují, případně snadno disociují. Proti tomu můžeme dokázati přenos kvantové energie ze vzbuzených atomů na molekuly právě těmito disociačními zjevy, které v molekulách atomy ty způsobují. Pozorujeme pak tedy místo sensibilisované fluorescence sensibilisovanou reakci fotochemickou. Jednoduchý takový příklad lze provésti, ozáříme-li směs rtuťových par a vodíku opět čarou 2536·7 Å. V tomto případě srážejí se vzbuzené atomy rtuť s molekulami vodíku, a poněvadž kvantová energie absorbovaná v atomech rtuť je větší než disociační energie vodíku, jest při tom vodík disociován v atomy. Ukazuje pak všechny obvyklé reakce atomárního vodíku. Jest okludován stěnami nádoby a redukuje kysličníky, které při dané teplotě s molekulárním vodíkem nereagují.

V podstatě není ani valného rozdílu mezi fotochemickými reakcemi obyčejnými a sensibilisovanými. Podle Einsteina základního zákona fotochemického nastává fotochemická reakce tehdy, když dopadající záření je absorbováno a je-li jeho  $h\nu$  větší než energie spotřebovaná při molekulárním ději chemickém. Při tom jest primárním dějem utvoření vzbuzené molekuly, jak jsme to již viděli při srážkách s elektrony, a sice spotřebuje se při absorpci ve většině případů hlavní část energie ke zvednutí jednoho z elektronů molekuly na vyšší kvantovou dráhu, kdežto jen menší část energie dodá se kmitovým kvantům a prakticky zanedbatelná část kvantům rotačním. Přeměna přijaté energie v energii chemickou nastane teprve, když vzbuzená molekula je vyrušena při srážce s jinými atomy a molekulami dříve, než může svou energii vyzářiti. Utrpí tu do jisté míry jakousi srážku druhého druhu sama v sobě, při čemž kvantová energie vzbuzeného elektronu přejde do rotačních a kmitových stupňů volnosti molekuly, takže nyní při tepelných srážkách je molekula disociována.

Všechny svoje dosavadní zkušenosti můžeme teď shrnouti takto: Atomy a molekuly jsou před srážkou i po srážce jen v určitých kvantových stavech. Při srážce samé může býti celá přítomná energie použita ke vzbuzení kvantových přechodů bez ohledu na to, v jaké formě je ve srazivších se systémech. Při tom vždy platí zákony o zachování energie a momentu, což je hlavně proto důležité, že se podle novějších představ Bohrový atomové teorie zdá, že tyto zákony při dějích emisních a absorpčních platí jen statisticky.