

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

Václav Posejpal

Lenardova theorie fosforescence

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 40 (1911), No. 4, 457--473

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/124043>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1911

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>

Lenardova theorie fosforescence.

Vykládá Dr. Václ. Posejpal.

§ 1. Budu v následujícím slovem *luminiscence* rozuměti děj zvratný, kde nějaká hmota byvši vystavena na čas účinnému záření — světlu (viditelnému neb ultrafialovému), paprskům katodovým, Röntgenovým neb Becquerelovým — stává se zdrojem emise světelné. Tuto emisi světelnou samu budu také nazývati *luminiscencí* a speciálně pak dle délky jejího trvání buď *fosforescencí* neb *fluorescencí*. Každou látku, jež jest schopna fosforescence, budu nazývati *fosforem*. Předmětem této práce pak bude seznámiti čtenáře s teorií luminiscence, v první řadě dlouhého trvání, jak ji postupně budoval P. Lenard v různých svých pracích, až konečně ji v článku „Über Lichtemission und deren Erregung“ (Ann. d. Phys. (IV.) 31, 641, 1910) přivedl k jistému definitivnímu stadiu.

Dobrá theorie luminiscence musí dovésti netoliko vysvětliti s jednotného hlediska všechny zjištěné experimentální fakty sem hledící, ale musí, ježto luminiscence jest jen speciální případ emise, obsahovati dosti bodů, na něž by se výklad emise vůbec dal připoutati, t. j. theorie luminiscence musí býti současně teorií emise vůbec.

Pokusy, podati theorii luminiscence, jsou tak staré, jako objev sám; z těch jako vážné lze označiti, pokud jde o luminiscenci dlouhého trvání, theorie, jež podali E. Wiedemann (1889, 1895), O. de Wiesser (1901) a v nichž jest uložen již také zárodek theorie Lenardovy. Jako vůbec k vypracování jakékoliv theorie, jest třeba k postavení dobré theorie fosforescence experimentálního materiálu náležité kvality, jest třeba dat, jež vyplynuly z pokusů co možno jednoduchých, vykonaných za podmínek přesně definovaných. Těmito podmínkami jest v našem případě v první řadě rozuměti vedle podmínek čistě fysikálních, jako jest teplota, skupenství atd., *chemické složení fosforu*. Bylo pak sice pracemi E. Becquerela (1839—1882), Lecoq de Boisbaudran (1886—1890), A. Verneila (1886—1888), a jakož i prací Lenarda a Klatta z r. 1889 zjištěno, které jsou

podstatné složky dobrého fosforu, ale vědomostí ty nestačily. Teprve novější práce Lenardovy, z r. 1904 (společně s Klattem vykonané) a z r. 1910 přinesly dosti přesného experimentálního materiálu, že mohl Lenard, opíraje se současně o výsledky svých ostatních četných prací, v nichž otázka emise jest stále v popředí, podati theorii luminiscence, v první řadě dlouhého trvání, již sám ovšem nazývá jen obrazem, na jehož doplnění ještě chce pracovati, jež však jest rozhodně velice pozoruhodným výkonem. Chtěje hlavní myšlenky této theorie učiniti snadno přístupnými čtenářům Časopisu, rozdělím si úlohu ve dvě části: v první uvedu stručně fakta, jež tvoří jádro experimentálního materiálu, získaného v první řadě ovšem Lenardem, v druhé pak vlastní theorii.

§ 2. Dobrymi fosfory jsou fosfory zhotovené ze sirníků alkalických zemin, kalcia, barya, strontia, a také sirník zinečnatý ZnS . Každý alkalický fosfor má obsahovati: 1. sirník příslušné alkalické zeminy ve stavu chemicky naprosto čistém, jež se nejlépe tím dá kontrolovati, že takový sirník neukazuje za žádných okolností ani stopy fosforescence, 2. jednu neb několik chemicky rovněž naprosto čistých tavitelných přísad, jako na př. síran sodnatý, lithnatý, borax, fosforečnan lithnatý a p., 3. nějaký těžký kov, z nichž první místo zaujímá vismut. dále měď, olovo, nikl, mangan, stříbro, zinek atd. Označujeme pak fosfor, jež na př. obsahuje sirník vápenatý, přísadu převážně sodnatou a těžký kov vismut, $CaBiNa$. Těžkého kovu smí žádaný fosfor obsahovati zpravidla jen minimální množství, pročež jej do fosforu zavádíme ve formě několika málo kapek příslušného dusičnanu. Hotoví pak se fosfor tím způsobem, že jmenované součástky v náležitém poměru smícháme a pak v platinovém tyglíku vypálíme čili, jak se říká, kalcinujeme. Tak na př. velmi dobrymi fosfory jsou:

$CaBiNa$, jež obsahuje (v gramech): 2 sulfidu, 0,1 Na_2SO_4 , 0,05 $Na_2B_4O_7$, 0,05 $CaCl_2$, 0,00048 Bi ; žíhání hezky silně v kamnech Hempelových po 20 minut.

$SrBiNa$: 3 sulfidu, 0,1 Na_2SO_4 , 0,00024 Bi ; žíhání obdobně 12 minut.

Fosfory dle těchto předpisů správně zhotovené vydávají, byvše ozářeny světlem (nejlépe ultrafialovým), paprsky kathodo-

vými, Röntgenovými neb Becquerelovými, světlo fosforescenční tak silné, že je lze spektrálně rozkládati. Jest pak spektrum fosforescenční všeobecně složeno z několika spektrálních pásem, jichž počet nikdy nepřevyšuje čtyři, z nichž každé co do svého trvání i co do intenzity závisí, pokud jde o týž kov a alkalickou zeminu, jednak na povaze a množství přísady, jednak na teplotě. Za to poloha ve spektru jest pro každé pásmo veličina charakteristická, neměnitelná. Závislost intenzity fosforescenčního pásma na přísadě dovoluje vhodnou volbou přísady stlačití intenzitu u libovolných pásem až na nullu, což má velkou důležitost, studujeme-li vliv teploty na fosforescenční světlo: můžeme totiž vždy pracovati s fosfory, vykazujícími jen jedině fosforescenční pásmo — čímž jest vyloučena možnost záměny dvou pásem sousedních.

Jest tedy pro fosforescenční spektrum daného fosforu rozhodujícím vlastně jen těžký kov a příslušná alkalická zemina, kdežto přísada rozhoduje jen o rozdělení intenzity v tomto spektru. Proto se také při psaní jednotlivých fosforů přísada vynechává, tak že se krátce píše na př. *CuBi*, *SrBi* atd. Sírnik zinečnatý jeví se pak s tohoto hlediska býti fosforem téhož složení, jako jsou fosfory alkalických zemin, jen že místo alkalické zeminy zaujímá také zinek, jest to tedy fosfor *ZnZn*.

Vliv teploty na fosforescenci daného fosforu se jeví dvojným způsobem dle toho, má-li fosfor fosforeskovati při téže teplotě, při které byl vzbuzen, neb při jiné. Jde-li o prvý případ, jest vliv teploty všeobecně tento: Předpokládejme, že máme fosfor, jehož fosf. spektrum vykazuje za obyčejné, ne příliš vysoké teploty několik pásem, na př. tři. Trvání těchto pásem není všeobecně nikdy stejně dlouhé; některé z nich uhasne po přerušení účinného ozáření velmi brzo, jest pásmem *okamžitým*, jiné světélkuje více méně dlouho, jest pásmem *trvalým*. Začneme-li nyní teplotu postupně snižovati neb zvyšovati, budou pásma trvalá v obou případech se stávati více a více okamžitými. Pásmo, které bylo okamžitým, může při snižování teploty zůstati okamžitým, ale pak při zvyšování teploty přejde v trvalé a při ještě dalším zvyšování teploty zase v okamžité. Neb stane se toto okamžité pásmo při snižování teploty nejprve trvalým

a pak přejde eventuelně zase v okamžité, za to však zůstane při zvyšování teploty trvale okamžitým.

V druhém případě předpokládejme, že jsme fosfor vzbudili při nějaké nízké teplotě, na př. nejnižší z těch, jichž jsme dosáhli v případě prvé. Přerušíme-li osvětlení, zhasnou okamžité pásma, jež při této teplotě jsou okamžitými, pásma trvalá budou světélkovati. Předpokládejme k vůli jednoduchosti, že teplota byla tak nízkou, že všechna tři pásma našeho fosforu při ní byla okamžitými, tak že krátce při přerušení účinného osvětlení fosfor se jeví býti tmavým. Začneme-li nyní jeho teplotu zvyšovati, začne světélkovati. Analysujeme-li pak při jednotlivých tepelných stupních jeho světlo, shledáme, že spektrum se skládá vždy z těch pásem, která při dané teplotě se projevila býti pásmy trvalými.

Důležito jest poznamenati, že pro každý fosfor existuje jistá *vrchní tepelná mez*, nad níž není možno žádným prostředkem fosfor k fosforescenci, byť i jen okamžité, vzbuditi. Obdobné meze spodní však není.

Z toho, co právě řečeno, jest patrnó, že probíhá-li fosfor tepelnou stupnicí, projde každé pásmo jeho fosforescenčního spektra třemi různými stadii, jež lze takto charakterisovati:

a) Stadium mrazové neb spodní okamžité stadium. V tomto stadiu probíhají ve fosforu při účinném osvětlení dva děje daného pásma se týkající, jež způsobují: 1^o rychle vznikající a rychle odumírající světélkování tohoto pásma; 2^o hromadění a ukládání něčeho, co nazveme krátce *vzbuzení*. Ukládání tohoto vzbuzení jest v tomto mrazovém stadiu neobyčejně dokonalé, roste asymptoticky s délkou a intenzitou účinného osvětlení, uchovává se ve fosforu po neobyčejně dlouhou dobu, aniž se spotřebuje na světélkování pásma, jež může nastati teprve zvýšením teploty. Oba děje probíhají neodvisle, některý z nich může býti tak slabý, že téměř schází. Schází-li prvý děj, jest pásmo v tomto mrazovém stadiu úplně neviditelným a ukáže se teprve, když příslušným zahřátím bylo přivedeno do nového stadia (trvalého), ve kterémž nahromaděné vzbuzení se vydá na světélkování.

b) Stadium trvalé. Zde probíhají oba děje stadia *a*), přistupuje k nim však ještě děj třetí, totiž dlouhotrvající světélkování, dobře patrné po přerušení účinného osvětlení. Z toho

jde, že v tomto stadiu ukládání vzbuzení není již tak dokonalé jako ve stadiu prvním, vzbuzení propadá spotřebě, začínající ihned s jeho ukládáním.

Jinak hromadění ukládaného vzbuzení roste stejně jako ve stadiu mrazovém asymptoticky s intenzitou účinného ozáření a délkou jeho trvání.

c) *Stadium žárové* neb *svrchní okamžité stadium*. Ukládání a následujícího z toho hromadění vzbuzení není. Účinné osvětlení vzbudí jen rychle začínající a rychle odumírající světélkování pásma, t. j. děj 1. ze stadia a). Obor tohoto stadia končí u svrchní tepelné meze pásma, za níž vzbuditelnost přestává. Svrchní tepelná mez leží pro některá pásma poblíž červeného záru, u četných však značně níže.

Každé z těchto tří stadií jest vázáno sice na určitý, snadno poznatelný obor tepelný, charakteristický pro příslušné pásmo, avšak přechod z jednoho stadia do druhého děje se spojitě.

Pro vznikání a odumírání fosforescenčních pásem platí všeobecné pravidlo, že pásma tak vznikají, jak odumírají: okamžitá rychle, trvalá zvolna, pásmo okamžité zazáří téměř okamžitě po účinném osvětlení, ale také po jeho přerušení téměř okamžitě shasne, pásmo trvalé potřebuje delšího účinného osvětlení, než dosáhne plné intenzity, a po jeho přerušení zvolna slábne, až shasne docela. Experimentálně zjištěno, že zákon, dle kterého toto odumírání pásma trvalého se dá vyjádřit, vyhovuje rovnici:

$$(1) \quad i = a \cdot (c + at)^{-2}$$

kdežto odumírání pásma okamžitého (ať ve stadiu okamžitém nebo trvalém) se děje dle exponentielly:

$$(2) \quad i = C \cdot e^{-at}$$

V těchto rovnicích značí i intenzitu pásma v čase t po přerušení účinného osvětlení, ostatní jsou konstanty.

Cenná data pro theorii obdržíme, vzbuzujeme-li fosfor světlem spektrálně rozloženým a hledáme, které délky vlnité tohoto světla jsou pro to které pásmo fosforescenční účinnými, čili jinými slovy, studujeme-li *spektrální rozdělení světla účinného na dané pásmo*. Rozumí se, že jest nejvýhodnějším pra-

covati při teplotě, za níž pásmo má stadium trvalé, poněvadž zde se jeví jak okamžité světélkování, tak trvalé. Toto spektrální rozdělení lze znázorniti graficky, učiníme-li osu X osou délek vlnitých účinného světla, osu Y osou intenzit uvažovaného pásma. Pro pohodlí lze do téhož osového systému vkresliti i pásmo samo jak co do rozložení jeho intenzity, tak také co do spektrální polohy. Aby pak se grafické znázornění vlastního pásma lišilo od grafických znázornění jeho intenzity co funkce délky vlnité účinného světla, jest plocha odpovídající pásmu vyčárkována. Pro příklad uvádím grafické znázornění spektrálního rozdělení světla účinného u fosforů mědi, tedy $CaCu$, $SrCu$, $BaCu$ a sice u každého z nich na jeho pásmo nejintenzivnější, jež označeno pokaždé co pásmo α . Tato pásma α jsou ve všech třech fosforech téměř stejné barvy. Křivky, odpovídající vzbuzení dlouho trvajícího světélkování, jsou označeny písmenou d , ty, jež se vztahují na vzbuzení okamžitého, momentálního světélkování téhož pásma, písmenou m . Vidíme z tohoto příkladu, že dlouhotrvající vzbuzení d vykazuje vždy několik maxim (tři nejčastěji), úplně diskretních d_1, d_2, d_3 , tak že dosti široké části spektra padající mezi tato maxima jsou úplně neúčinnými. Naproti tomu momentální vzbuzení m vykazuje vždy jen jediné maximum, zvolna se snižující ke krátkým délkám λ , prudce klesající k délkám vlnitým dlouhým. Tvoří tudíž spektrální obor tohoto momentálního vzbuzení kontinuum a to tak položené, že zpravidla právě zahrnuje všechna d maxima.

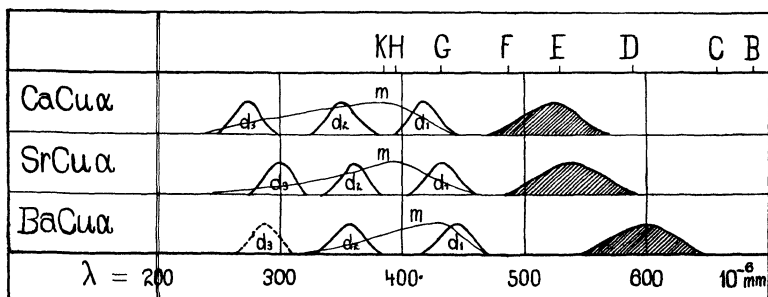
K obr. budiž ještě připomenuto, že všechny křivky, jak tam jsou, podávají sice správně rozdělení intenzity fosforescenčního pásma, o něž jde, jako funkci délky vlnité světla účinného, ne však hodnoty této intenzity. Tím se vysvětluje, že všechna maxima jsou stejně vysoká: intenzity světelné, jež jim odpovídají, stejnými nejsou. Srovnávacích měření intenzit dosud nemáme.

Výsledky, k nimž toto studium spektrálního rozložení světla účinného dosud přivedlo, jsou v podstatě tyto:

1°. Pravidlo Stokesovo, dle kterého délky vlny světla účinného mají býti vesměs kratší než délky vlny světla vzbuzeného, shledáno veskrze v platnosti.

2°. Fosforescenční pásma, v něž se rozpadají spektra různých fosforů, obsahujících též těžký kov, jsou si velice blízka

od fosforu k fosforu. Nicméně nezaujímá pásmo, jež bychom mohli v těchto fosforech považovati za identické, vždy touž spektrální polohu, ale je tím více posunuto ke konci červenému, čím větší má daný fosfor dielektrickou konstantu. Totéž platí i o spektrálním rozdělení světla účinného na toto pásmo. Oba druhy maxim, d i m , jsou ve všech fosforech analogicky položeny a dle téhož pravidla posunuty. Tento fakt jest zcela zřetelně patrný z uvedeného obrázku, vynikne však ještě zřetelněji



z číselného materialu, jež podávají tabulky: I. pro tytéž fosfory mědi, tabulka II. pro fosfory vismutu. V těchto tabulkách značí λ délku vlnitou odpovídající maximu buď pásma neb jeho dlouhotrvajícího vzbuzení d , λ_0 podíl $\lambda : \sqrt{C}$, kdež C jest dielektrická konstanta příslušného fosforu. Vidíme, že délky λ_0 jsou v každém sloupci dosti dobrými konstantami, lepšími, jde-li o účinná maxima než o pásmo samé.

Tabulka I.

Fosfor	Délka vlnitá								Dielektr. konstanta C
	pásma		účinného maxima						
	α		d_1		d_2		d_3		
	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0	
<i>CaCu</i>	515	181	416	146	349	123	ca 275	ca 97	8,08
<i>SrCu</i>	535	181	430	145	360	122	„ 300	„ 101	8,48
<i>BaCu</i>	600	186	441	137	ca353	ca110	„(285)	„ (89)	10,34

Tabulka II.

Fosfor	Délka vlnitá								Dielekt. konstanta C
	pásma		účinného maxima						
	α		d_1		d_2		d_3		
	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0	λ	λ_0	
<i>CaBi</i>	445	157	418	147	320	113			8,08
<i>SrBi</i>	470	159	436	147	330	111			8,48
<i>BaBi</i>	540	168	463	144	360	112			10,34

Zahříváme-li fosfor, stoupá, ovšem že nepatrně, jeho dielektrická konstanta. Tím se vysvětlí, že jak pásma, tak maxima jich d vzbuzení se posunují zvolna se stoupající teplotou ke konci červenému. — Stejně se dají vysvětliti nepatrná posunutí pásem a jich maxim účinných vlivem různých přísad.

3°. Se stoupající teplotou se rozšiřují jak pásma, tak jejich účinná maxima d , s teplotou klesající se oboje zužují, ale tak, že nikdy se nestanou čarami. Blíží-li se pásmo stadiu okamžitému, ať svrchnímu, neb spodnímu, nepřechází vzbuzení d ve vzbuzení m , nýbrž intenzita vzbuzení d zvolna slábne, až účinná maxima d zmizí docela. Rozdíl mezi spodním okamžitým stadiem a svrchním pak se v tom jeví, že převádíme-li pásmo ze spodního stadia do trvalého zvyšováním teploty, začne pásmo na místech d světélkovati, kdežto při přechodu ze svrchního okamžitého stadia nikoliv. Věc odpovídá ukládání d vzbuzení ve spodním stadiu.

Vzbuzení m zůstává za všech teplot vzbuzením okamžitým, nikdy se neschraňuje a podléhá vlivu teploty potud, že s klesající teplotou intenzita okamžitého světélkování roste. Posunování maxima m vzbuzení nelze kontrolovati pro velké obtíže technické.

4°. Jednotlivá pásma téhož fosforu jeví naprostou neodvislost. Každému pásmu náleží jemu vlastní spektrální rozdělení světla účinného a to tak, že vzbuzení d , jež na př. ve spodním

okamžitým stadiu bylo uschráněno, nemůže žádným jiným pásmem býti stráveno. Každému pásmu přísluší určité přísady, jež jeho intenzitu zvyšují, jeho tepelná stadia nesplývají s tepelnými stadii pásem ostatních.

§ 3. Východiskem *theorie* jest hypothesisa o elektronové stavbě atomu. Atom jest zbudován z ponderabilní hmoty a z elektronů. Elektrony kladné jsou na hmotu atomu pevně připoutány, elektrony záporné jsou volny a cirkulují kolem kladných jako středu v uzavřených drahách. Tyto záporné elektrony dělí Lenard na tři skupiny, totiž:

1°. *Elektrony elektrosvětelné*. Jest známo, že dopadne-li na izolovanou desku zinkovou záření krátkých vln, fialové neb ultrafialové světlo, že se deska stane brzy kladně elektrickou. To jest tak zvaný elektrosvětelný efekt, o němž Lenard dokázal, že pozůstává ve výstupu pomalých paprsků kathodových z desky, t. j. záporných elektronů, opouštějících atomy, a jež Lenard nazývá krátce *elektrosvětelnými*.

2°. *Elektrony emissní* jsou ty, jež při návratu prvých se dostávají do živých oscillací a tím způsobují emissi.

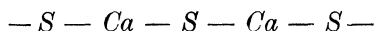
3°. *Elektrony valenční* mají schopnost snadno se posunovati k elektronům atomu cizího; tím tento cizí atom se stává negativním, atom, jež elektrony opustily, pozitivním, tím vzniká vzájemné přitahování obou atomů, chemická affinita. Počet pak elektronů, které atom opustily, udává jeho valenci.

Supposicí theorii vtastní jest předpoklad *fosforescenčních center*. Jest pak tímto fosforescenčním centrem rozuměti jakýsi druh molekuly tak zbudované, že jest schopna jednak vzbuzení přijímati, jednak toto stravovati na emissi fosforescenční. Tato centra budou dle své povahy všelijak se různiti. Především bude je možno rozdělití na dvě velké skupiny, z nichž prvá obstarává dlouhotrvající fosforescenci, druhá pak fosforescenci momentánní. Budeme nazývati centra první skupiny krátce *d-centra*, centra druhé skupiny *m-centra*.

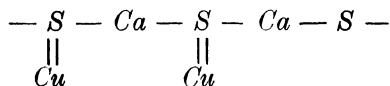
d-centra. Poněvadž jeden a týž fosfor emituje světlo, složené všeobecně z několika fosforescenčních pásem α , β atd., budou se jeho *d-centra* rozpadati v tolikéž skupin, v $d\alpha$, $d\beta$ atd. centra.

Avšak jedno a totéž pásmo jest vzbuditelno různými délkami vlnitými, vykazujíc účinná maxima d_1 , d_2 atd. Nutno tedy ještě každou skupinu center na př. $d\alpha$ dělití v menší skupiny, obsahující centra $d_1\alpha$, $d_2\alpha$ atd.

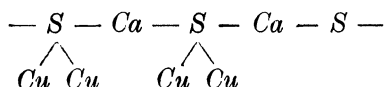
Vzpomeneme-li na chemické složení fosforu, lze toto rozrůznění center pochopiti následujícím způsobem: Předpokládejme k vůli jednoduchosti, že se jedná o fosfor $CaCu$. O sirníku CaS můžeme předpokládati, že tvoří molekuly s kruhovou stavbou, tedy



a že fosforescenční centrum tím vzniká, že atomy těžkého kovu, tedy zde mědi, se připojují k vedlejším valencím síry. Dle toho pak, kolik valencí mědi se při tom uplatní, dostaneme buď centrum $d\alpha$, neb $d\beta$, takže by na př. centrum $d\alpha$ mělo stavbu:



kdežto centrum $d\beta$



při čemž všeobecný vzorec pro kterýkoliv druh centra bude $Ca_xCu_yS_z$,

Rozrůznění center na př. $d\alpha$ v centra $d_1\alpha$, $d_2\alpha$ atd. lze vyložiti stereochemicky růzností, se kterou atomy Cu se připojují k vedlejším valencím síry, jichž má tato značné množství (S se jeví dvojmocnou, trojmocnou, čtyřmocnou, šestimoc., sedmimoc. a osmimocnou). Tato centra nejsou dle toho, co známo o hotovení fosforu, příliš bohata na těžký kov, ale neobsahují také ani příliš mnoho atomů alkalií a síry, neboť lze při hotovení fosforu sirník nahraditi do značné míry jinou látkou, aniž se fosforescence oslabí; nesmí však sirník scházeti docela. To, co se ze sirníku dá nahraditi něčím jiným, představuje současně s tavitelnými přísadami pouhou výplň, jejíž úlohou jest zabrániti tvoření se skupin atomových příliš bohatých na účinný kov a tím neaktivních.

Prvkem, jenž fosforescenci v centru obstarává, jest v první řadě atom příslušného těžkého kovu. Mechanismus děje jest pak v podstatě tento. Dopadne-li na fosfor světlo určité délky vlnité, uvedou se tím elektrosvětelné elektrony v těch atomech těžkého kovu, ve kterých jejich doba kmitová souhlasí s dobou kmitu dopadajícího světla do tak silné resonance, že opouštějí svůj atom a zachycují se na ostatních atomech centra, a to v první řadě na atomech síry. Tím povstává vzbuzení daného fosforu. Nachází-li se fosfor na teplotě, při které jeho pásmo, jemuž vzbuzení náleží, jest ve spodním okamžitém stadiu, zůstanou elektrosvětelné elektrony na atomech síry přichyceny trvale, vzbuzení se jen ukládá, ale nestravuje. Musíme se domnívati, že jsou to atomy síry, na nichž elektrosvětelné elektrony atom kovu opustivší se zachycují, poněvadž právě přítomnost síry podmiňuje luminiscenci dlouhého trvání. Když konečně všechny elektrosvětelné elektrony ze svých atomů unikly, jest vzbuzení dokonáno. Zvýšíme-li nyní teplotu fosforu tak, aby pásmo přešlo do stadia trvalého, začnou následkem molekulárního tepelného pohybu elektrosvětelné elektrony od atomů síry se uvolňovati a jsouce atomy kovu, jež opustily, přitahovány, k těmto se vraceti. Tento návrat elektrosvětelných elektronů bude oscillatorický a značně tlumený, amplitudy, s nimiž elektrony do atomu se vrátivší kmitají, budou se stále zmenšovati, až konečně každý elektrosvětelný elektron začne opisovati obdobné dráhy, jaké opisoval, než na atom začalo působiti účinné světlo. Se zmenšováním amplitudy bude se, jak jest to při pohybech oscillatorických tlumených pravidlem, zmenšovati také doba kmitu každého z těchto elektronů. I může tato doba během popsaného děje dosáhnouti v jistém okamžiku hodnoty odpovídající době kmitové vlastní elektronům emisním, čímž se tyto dostanou do živých oscilací a způsobí tím emisi světelnou: fosfor fosforeskuje. Toto fosforeskování potrvá potud, pokud všechny elektrosvětelné elektrony, jež atom opustily, se zpět nevrátí.

Osvětlíme-li fosfor za teploty, při níž pásmo jest ve stadiu trvalém, budou hned některé z elektronů, jež na síře se přichytily, zase se osvobodovati a do atomu vraceti, zvláště až počet elektronů na atomech síry přichycených dosáhne jistého čísla: tedy

s počínajícím vzbuzením začne ihned světélkování, s počátku slabé, ale stoupající dosti rychle ke svému maximu.

Tak na př. máme-li fosfor $CaCu$ tak připravený, že vydává pouze pásmo α (viz obraz), znamená to, že se v něm vytvořila pouze centra $d_1\alpha$, $d_2\alpha$, $d_3\alpha$, jež v jeho hmotě jsou stejnoměrně promíchána. Rozestřeme-li tento fosfor plošně a vrhneme naň spektrum spojité, tu na místech, kam padlo světlo délek vlnitých mezi 400—450 $\mu\mu$, nastane elektrosvětelný efekt v atomech mědi, náležejících centrům $d_1\alpha$, a s tím spojené vzbuzení a světélkování, odpovídající účinnému maximu d_1 , atd.

Dostane-li se pásmo do svrchního okamžitého stadia, přestává všeliká činnost d-center: Není ani hromadění vzbuzení, ani trvalého světélkování. To znamená, že d-centra této teploty nesou a se rozpadávají, aby se zase při návratu nižší teploty vytvořila. Viděli jsme, že poloha účinných maxim d závisí na dielektrické konstantě fosforu tak, že pro určité maximum na př. d_1 platí $\lambda : \sqrt{C} = \lambda_0$ t. j. konstantě.

Z toho, co řečeno, možno atom považovati za elektrický resonátor, obdobný resonátoru Hertzově, jehož doba kmitu odpovídá době kmitové účinného světla. Víme však, že pro Hertzův resonátor, jenž se nachází v dielektriku o konstantě C a má koeficient samoindukce L , platí

$$\lambda = 2\pi \sqrt{L \cdot \frac{C}{2}},$$

a tudíž

$$\lambda_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{C}}$$

jest stálé, značíc délku vlny vlastní tomuto resonátoru, kdyby byl ve vakuu. Z těchto fakt vychází, že elektrosvětelné elektrony našeho atomu, jež svým výstupem z atomu podmiňují vzbuzení fosforu, opisují v atomu takové dráhy, že jejich elektrické pole tak daleko se rozprostírá do okolí atomu, že o době kmitové těchto elektronů rozhoduje ne nejbližší okolí, nýbrž průměrná dielektrická konstanta fosforu. Tedy jejich kmity daleko vystupují za prostor zaujatý atomem. Tím však se vysvětluje, že právě tyto elektrony se resonancí, vzbuzenou účinným osvětlením, přivedou snadno k opuštění atomu.

Pro délky vlnité maximální intensity pásma samotného vztah $\lambda : \sqrt{C} = \lambda_0$, již mnohem méně se osvědčuje, tedy dráhy emissních elektronů již méně vybočují z atomu, tak že by za C se měla klásti ne průměrná dielektrická konstanta fosforu, ale ta, jež náleží prostoru atomem vyplněnému.

m-centra. Tato centra obstarávají momentánní, krátko-trvající fosforescenci. Jsou to tudíž vlastně centra fluorescenční. V každém fosforu budou se tato centra rozpadati analogicky jako d-centra v tolik skupin $m\alpha$, $m\beta$ atd., kolik pásem má fosforescenční spektrum tohoto fosforu. Jednotlivé skupiny však se již dále dětiti nebudou. Tedy na př. fosfor $CaCu$, vydávající toliko pásmo α , obsahuje jen $m\alpha$ centra.

Pokud konstituce těchto m-center se týče, tedy jsme vedeni faktem již zmíněným, že podmínkou dlouhotrvající fosforescence jest přítomnost síry v centrech, k předpokladu, že m-centra jsou bez síry. Jsou tedy m-centra molekuly, kde atomy těžkého kovu že váží na vedlejší valence nějakého jiného atomu než S , tedy na př. na O , tak že jsou to na př. ve fosforu $CaCu$ molekuly CaO neb $CaCO_3$ s atomy Cu na O vázanými, jež tvoří tato m-centra. Tento předpoklad jest potvrzen zkušeností. Bylo totiž pomocí fosforoskopu zjištěno (Lecoq de Boisbaudran a Crookes), že kysličníky a uhlíčitany Ca , Sr a Ba , chovájí-li malá množství kovů, námi za aktivní označených, vydávají velmi krátkou fosforescenci téže barvy, jak ji shledáváme u našich fosforů. Tak na př. Cu světélkuje v CaO zeleně, jako jeho pásmo α v CaS .

Tato věc souhlasí s předpokladem, učiněným při d-centrech, že totiž doba kmitová emise fosforescenční ($d\alpha$, $d\beta$ centra) závisí na počtu valencí kovového atomu, jež se v jádře uplatnily, ale ne na místech druhého atomu, na němž se uplatnily. Vidíme, že můžeme jíti ještě dále a říci, že doba kmitová emise fosforescenční nezávisí na tomto druhém atomu vůbec, ať jest to S neb O . Naproti tomu doba kmitová vzbuzení čili doba kmitová elektrosvětelných elektronů ($d_1\alpha$, $d_2\alpha$, $d_3\alpha$ centra) závisí na místech S , na nichž se atom aktivního kovu uplatnil (rozdíly stereochemické), a bude tudíž tato doba kmitová tím více záviseti na povaze tohoto atomu samého, bude jiná, je-li tímto atomem O neb S . Z toho jest patrné, že spektrální rozdělení světla účinného pro

m-centra a jimi způsobenou momentánní fosforescenci jest jiné než pro d-centra a dlouhotrvající fosforescenci.

Poněvadž kysličníky CaO , SrO , BaO jsou v žáru mnohem stálejšími než příslušné sírníky, jest pochopitelno, že za teplot, kdy jest pásmo ve svrchním okamžitém stadiu, m-centra ještě dobře pracují, vypovídající teprve při svrchní tepelné mezi, kdežto po d-centrech již není ani stopy. m-centra jsou molekuly daleko menší než d-centra: Proto berou na tepelném molekulárném pohybu hmoty daleko větší podíl, čímž se vysvětluje, že jak jejich účinná maxima, tak i pásma sama se rozprostírají přes širší části spektra než u d-center.

§ 4. *Zkouška theorie.* Každá theorie fosforescence musí jednak snadno dovésti vysvětliti pravidlo Stokesovo a zákon o odumírání fosforescence, jež jsou stěžejními experimentálními fakty jednak musí, jak na začátku bylo vytčeno, skýtati snadný přechod k theorii emise vůbec.

Tuto poslední úlohu řeší Lenardova theorie velice snadno. Můžeme totiž obraz zde vykreslený aplikovati krátce na všechny případy emise, ne toliko na emisi luminiscenční. Můžeme se tedy speciálně, pokud jde o emisi spektrální atomů kovových v hořících plamenech, elektrických obloucích, paprscích kanálových atd., domnívati, že jejich emise jest také způsobena návratem Lenardových elektrosvětelných elektronů, jež dříve z atomů byly vypuzeny, ovšem že nějakým jiným způsobem, než jest právě efekt fotoelektrický. Skutečně Lenard dokázal (Ann. d. Phys. 9. 649. 1902), že atomy kovu obsažené ve svítících plamenech ustavičně zápornou elektřinu ztrácejí a zase získávají, což nověji potvrdil Wien (Ann. d. Phys. 27. 1025, 1908; 30. 349. 1909.) pro plyny, jež byly uvedeny do svícení paprsky kanálovými.

Víme, že čarové spektrum daného atomu kovového se skládá všeobecně z několika spektrálních serií, že však jeden atom může v daném okamžiku z těchto serií emitovati jen jednu jedinou: kterou, o tom rozhoduje chemická stavba nejbližšího okolí. Jest velmi blízkým se domnívati, že v případě fosforů, ve kterých atom kovu již není tak volným jako v plynech, na místo spektrálních serií nastoupí spektrální pásma. Analogie mezi oběma jest úplná. Týž atom emituje v daném okamžiku jen jednu serii

dle povahy svého okolí a ve fosforu jen jedno pásmo dle toho, ve kterém centru se nalézá. Zvyšováním teploty se rozšíří jak čáry serie, tak pásmo.

Výklad pravidla Stokesova jest se stanoviska této theorie také velmi snadný a jest obsažen vlastně již v tom, co řečeno dříve. Vzbuzení fosforu nastává účinkem paprsků, jichž doba kmitová souhlasí s dobou kmitovou elektronů elektrosvětelných daného kovového atomu. Budiž tato doba τ_0 . Vracející se elektrony přicházejí do svých původních drah oscillatoricky, začínají s dobou kmitovou velmi značnou, na př. τ_m , jež pak s postupujícím klesáním amplitud se zmenšuje, až dosáhne τ_0 .

Při některé hodnotě τ ,

$$\tau_m > \tau > \tau_0,$$

jež se rovná době kmitové vlastní elektronům emissním, přivedou se tyto do resonance a způsobí emisi fosforescenční téže doby τ , jež tedy jest delší než doba kmitová τ_0 světla účinného, tudíž světlu fosforescenčnímu náleží delší délky vlnité než světlu účinnému.

Také zákony odumírání fosforescence lze snadno odvoditi z této theorie. Poněvadž každé pásmo fosforescenčního světla odumírá samostatně, nelze mluvit o zákonu odumírání integrálního záření fosforescenčního, takového všeobecně platného zákona není, lze mluvit jen o zákonu pro odumírání pásma. Jak již víme, dá se u všech pásem odumírání dlouhotrvajícího světélkování vyjádřiti jedinou formulí, a rovněž tak odumírání světélkování okamžitého.

Dlouhotrvající světélkování. Předpokládejme, že vzbuzení se stalo v dolním okamžitém stadiu pásma a že fosfor byl vzbuzen dokonale, t. j. všechny elektrosvětelné elektrony v každém jádře opustily atom kovu a jsou v jeho okolí přichyceny. Budiž jejich počet v kterémkoliv jádře n . Takové vzbuzené jádro představuje nabitý kondensator o nábojích úměrných n . Převédeme-li nyní pásmo do stadia trvalého, začne světélkování. Jeho intensitu lze měřiti u každého jádra počtem elektronů, jež za sekundu se vracejí k svému atomu, tedy

$$i = - \frac{dn}{dt}.$$

Avšak tento počet bude úměrný síle, která elektrony zpět žene, a ta jest, jako u každého kondensatoru, úměrna čtverci náboje, tedy

$$- \frac{dn}{dt} = an^2,$$

z čehož vychází integrací

$$n = \frac{1}{at + c}$$

a tedy

$$i = \frac{a}{(at + c)^2}$$

což jest zákon již uvedený (rov. 1.).

Světélkování okamžité. Jest obstaráváno m-centry, ve kterých není žádného vázání elektrosvětelných elektronů, následkem vzbuzení atom opustivších, tyto se tedy ihned vracejí, jsouce všelijak rozptýleny po nejbližším okolí atomu a centra. Intensitu bude opět lze měřiti počtem za sekundu se vracejících elektronů, tedy

$$i = - \frac{dn}{dt},$$

avšak tento počet bude nyní úměrný počtu srázů těchto volných elektronů s příslušným centrem, tedy

$$- \frac{dn}{dt} = an,$$

z čehož integrací vychází

$$i = c e^{-at},$$

což jest zase zákon (2) námi již uvedený.

Není pochyby, že obraz luminiscence, jehož výklad tímto končím, jest velmi suggestivní a že může při studiu této zajímavé partie optiky konati dobré služby jako pomůcka heuristická. Nelze však předpovídati, co definitivní theorie těchto zjevů, od níž jsme ještě dosti daleko, bude moci z tohoto obrazu podržeti. Poněvadž se mi jednalo o to, seznámiti čtenáře Časopisu s jádrem myšlenky, vyhnul jsem se opatrně všemu, co by mohlo naší theorii dělati hned s počátku obtíže. Abych však aspoň na

jednu z těchto obtíží upozornil, tedy připomínám, že při vzbu-
zování spektrem, sahajícím daleko do části ultrafialové, obdržíme
vedle d-vzbuzení a m-vzbuzení ještě třetí druh vzbuzení způ-
sobeného právě tímto světlem ultrafialovým, a jež Lenard nazývá
u-vzbuzení. Spektrální rozdělení účinného světla jest zde velmi
jednoduché, sahá od nejzazší ultrafialové až asi ke 400 $\mu\mu$, inten-
sita světélkování klesá úměrně se stoupajícím λ účinného světla
a svou délkou leží toto světélkování na hranici dlouhotrvajícího
světélkování. Vysvětliti toto u-vzbuzení bez nových předpokladů
theorie prozatím nemůže.

O geometrických a fysikálních methodách k určení parallaxy sluneční.

Dr. Karel Vodička.

(Pokračování.)

Definice parallaxy. Je-li O střed země (obr. 4.), R polo-
měr směřující k místu pozorovacímu A , Δ pravá, Δ' zdánlivá
distance objektu S , z pravá, z' zdánlivá zenitová distance čítaná
od geocentrického zenitu Z' , jest výšková parallaxa p' objektu S
dána vzorcem

$$\sin p' = \frac{R}{\Delta} \sin z',$$

a její maximální hodnota p_0 pro $z' = 90^\circ$ určená rovnicí

$$\sin p_0 = \frac{R}{\Delta}$$

sluje *horizontální* parallaxou; obě spojeny jsou rozvojem

$$p' = p_0 \sin z' - \frac{1}{6} p_0^3 \sin z' \cos^2 z' \dots,$$

v němž i při měsíci, pro který p_0 může dosáhnouti až 62', při
maximální hodnotě druhého členu pro $\sin z' = \sqrt{\frac{1}{3}}$, možno již
tento druhý člen vynechati a psáti

$$p' = p_0 \sin z'.$$

Pro zemi kulovou byla by horizontální parallaxa pro
všechna místa povrchu zemského veličinou stálou; ježto země