

М. АЛЕНЦЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ ИОДА ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 17 VIII 1948)

Измерения зависимости выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего света были до настоящего времени проведены почти исключительно с растворами красителей (^{1,2}). Эти измерения подтвердили на большом экспериментальном материале установленную С. И. Вавиловым в 1927 г. (¹) простую закономерность в ходе изменения выхода: квантовый выход флуоресценции остается постоянным в широкой области возбуждения и резко падает, когда длина возбуждающей волны становится больше длины волны максимума в спектре флуоресценции.

В 1945 г. С. И. Вавилов (³), исходя из общих термодинамических и квантовых соображений, показал, что этот закон должен иметь универсальный характер для люминесценции тех веществ, у которых спектр свечения не зависит от длины волны возбуждающего света.

Ввиду принципиальной важности этого вывода представляло интерес произвести соответствующие измерения для флуоресценции паров простых веществ.

В качестве объекта исследования была выбрана желто-зеленая флуоресценция паров иода, которая легко наблюдается при комнатной температуре и при возбуждении длинами волн более 500 м μ .

Сосудом для паров служила стеклянная цилиндрическая ампула диаметром 2 см и длиной около 10 см. На одном конце ампулы было выдута полусфера, а другой конец оттянут и отогнут в сторону в виде рога. Этот рог был зачернен и при наблюдении флуоресценции вдоль ампулы образовывал черный фон. Примесь рассеянного возбуждающего света к свету флуоресценции при этих условиях практически совершенно отсутствовала. В ампуле были помещены несколько кристалликов иода, и после длительной откачки она была запаяна.

Возбуждение флуоресценции паров иода производилось светом кинолампы 301 W, который проходил через двойной монохроматор Ван-Ситтерта. Изображение выходной щели монохроматора фокусировалось внутри вертикально стоящей ампулы при помощи ахроматического объектива. Наблюдение производилось сверху. Для получения достаточной яркости флуоресценции щели монохроматора были взяты довольно широкими (1 мм) и ширина возбуждающей полосы была около 30 м μ при длине волны 500 м μ и доходила до 45 м μ при 600 м μ .

Относительное распределение энергии разных длин волн, падающей на ампулу из монохроматора, было измерено термостолбиком (кривая А, рис. 1).

Доля этой энергии, которая поглощалась в ампуле, была определена при помощи дифференциальной схемы с двумя серно-серебряными фотоэлементами, включенными навстречу друг другу. Пучок света из монохроматора разделялся на две части. Одна половина направлялась на один фотоэлемент, другая через ампулу с парами иода — на второй. Измерения производились два раза: один раз, когда пары иода были выморожены путем погружения рога в жидкий воздух, другой раз при комнатной температуре. Результаты измерения поглощения в процентах от падающей энергии приведены на кривой *B* рис. 1, а кривая *C*, ординаты которой представляют произведение ординат кривых *A* и *B*, дает относительную энергию, поглощаемую слоем паров иода внутри ампулы для каждой из длин волн возбуждающего света*.

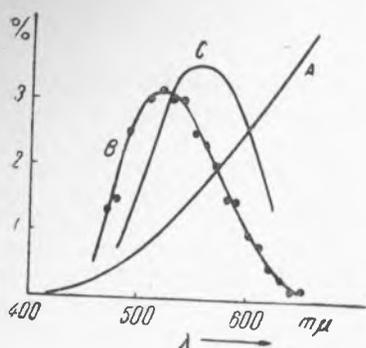


Рис. 1. — *A* — падающая на ампулу энергия; *B* — поглощаемая в парах иода часть в процентах от падающей на ампулу энергии; *C* — поглощаемая в парах энергия (в произвольных единицах)

800 μm , большая часть энергии в спектре флуоресценции приходится на видимую область. Так как яркость флуоресценции при возбуждении разложенным светом очень мала, то измерения были произведены по методу гашения. Для этого был построен специальный спектрофотометр, состоящий из монохроматора и ослабляющего клина, в котором все изменения длин волн, в которых производилось измерение и положение ослабляющего клина, записывались в полной темноте. Чтобы избежать возможных ошибок от колебаний пороговой чувствительности глаза, измерение спектра флуоресценции паров при возбуждении каждой длиной волны всегда сопровождалось измерением спектра, получающегося при возбуждении неразложенным светом кинолампы, для чего средняя щель в монохроматоре Ван-Ситтерта вынималась. Распределение энергии в этом довольно ярком спектре было измерено на обычном спектрофотометре, и он являлся эталонным спектром при пороговых измерениях спектров флуоресценции, которая возбуждалась светом отдельных длин волн.

На рис. 2 приведены результаты этих измерений. Около каждой кривой представлена длина волны возбуждающего света. Для приблизительного учета энергии в инфракрасной части спектров кривые были продолжены, как указано пунктиром.

Отношение площадей под каждой из этих кривых к величине энергии, поглощаемой в слое паров при соответствующей возбуждающей волне, и представляет собой относительный энергетический выход.

* Этот „непрерывный“ спектр поглощения, так же как и приводимые дальше спектры флуоресценции, конечно, не отражает полосатой структуры многолинейчатого спектра паров иода, так как дает усредненные значения поглощения в довольно широких спектральных интервалах.

Полученная таким образом зависимость энергетического выхода флуоресценции паров йода от длины волны возбуждающего света представлена на рис. 3, кривая А. Кривая В представляет относитель-

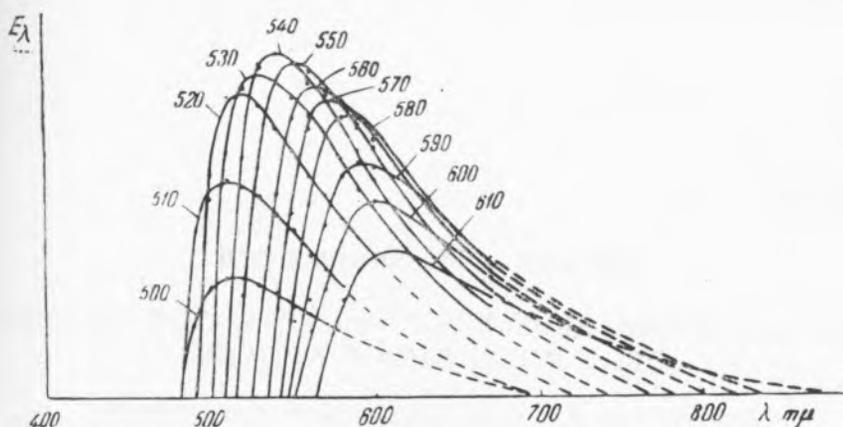


Рис. 2. Спектры флуоресценции паров йода при возбуждении разными длинами волн (около каждого спектра указана возбуждающая его волна)

ный квантовый выход, полученный умножением значений энергетического выхода на отношение средней длины волны в спектре флуоресценции к длине возбуждающей волны.

Как видно, выход получился несколько падающим с увеличением возбуждающей волны*. Однако следует думать, что этот спад является результатом неточной оценки той части энергии в спектрах флуоресценции, которая приходится на инфракрасную часть, и что квантовый выход в области возбуждения от 500 до 610 μ остается постоянным.

Закон Вавилова оказывается, таким образом, выполняющимся и в этом случае флуоресценции пара, состоящего из простых двухатомных молекул со спектром свечения, резко меняющимся при изменении длины волны возбуждающего света.

В заключение выражаю благодарность акад. С. И. Вавилову за руководство при выполнении данной работы.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академия Наук СССР

Поступило
8 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. Wawilow, Z. f. Phys., 42, 311 (1927). ² С. С. Соломин, ДАН, 31, 741 (1941). ³ S. Vavilov, J. of Phys., 9, 68 (1945).

* Спад кривой выхода со стороны коротких волн вызван тем, что при сравнительно широком интервале длин волн, вырезаемом монохроматором, часть коротких волн ($< 500\mu$) в возбуждающем свете попадает в область непрерывного поглощения, прилегающую к полосатому спектру поглощения в парах йода и соответствующую фотодиссоциации молекул йода.