

ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ

Цель работы: ознакомиться с люминесцентной установкой и методом измерения люминесценции и степени поляризации; изучить основные законы люминесценции.

Одним из наиболее эффективных методов, применяемых для исследования структуры вещества на молекулярном и атомном уровнях, является люминесценция.

Изучение характеристик люминесценции растворов позволяет получать обширную информацию о строении молекул и их сольватных оболочек, характере молекулярных взаимодействий и их кинетике.

Важной особенностью люминесценции является возможность наблюдения свечения при чрезвычайно малых концентрациях вещества (10^{-10} — 10^{-12} г/см³). Высокая чувствительность делает возможным применение люминесцентного анализа для решения многих научных и практических задач. Люминесцентные методы с успехом используются в геофизике, минералогии, металлургии, химической промышленности, в текстильном производстве, в криминалистике, медицине, биологии и даже строительстве.

1. Определение люминесценции

Полную энергию молекулы приближенно можно считать состоящей из трех частей (видов): энергии движения электронов ($E_{эл}$); энергии колебания ядер друг относительно друга ($E_{кол}$); энергии вращения молекулы как целой относительно осей инерции ($E_{вр}$):

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} . \quad (1)$$

Для микромира характерен квантовый характер законов движения объектов. В результате микрочастицы могут иметь лишь определенные дискретные (квантованные) значения энергии. Предполагая электронное, колебательное и вращательное движения не зависящими друг от друга, при изменении полной

энергии молекулы можно рассматривать отдельно изменение электронной энергии ($\Delta E_{эл}$), колебательной ($\Delta E_{кол}$), и вращательной ($\Delta E_{вр}$). Существенно, что

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр} . \quad (2)$$

При поглощении или излучении энергии молекулой может измениться как энергия всех видов ее движения, так и только отдельных.

До получения порции энергии состояние молекулы характеризуется наименьшим из возможных значением E_0 . Состояние молекул, в котором их электроны находятся на нижних энергетических уровнях, называют основным синглетным состоянием, а уровень электронной энергии — основным синглетным энергетическим уровнем молекулы. Обозначим его символом S_0 (рис.1). Основное состояние равновесное, так как распределение молекул

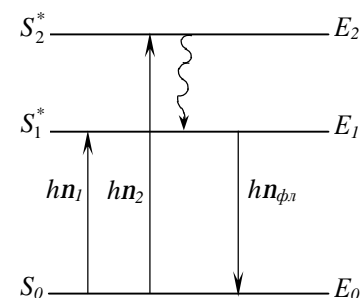
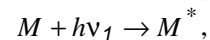


Рис 1. Электронные уровни энергии молекулы

по колебательным степеням свободы (колебательным уровням) подчиняется распределению Больцмана.

При получении порции энергии извне молекула может переходить в возбужденное электронное состояние S_1^* , которому будет соответствовать уровень энергии E_1 . Процесс поглощения запишем следующим образом:



где M и M^* — молекула в основном и возбужденном электронном состояниях соответственно; $h\nu_1$ — величина энергии поглощенного кванта, $h\nu = E_1 - E_0 = \Delta E_{1эл}$.

Если молекула может поглощать свет другой частоты так, что $h\nu_2 = DE_{2\alpha i} = E_2 - E_0$, то соответственно возбужденных электронных состояний будет два: S_1^* и S_2^* (рис. 1).

Возбужденное электронное состояние является неравновесным, и поэтому находиться в нем молекулы долго не могут. Электронная энергия возбужденной молекулы может расходоваться в результате протекания нескольких процессов: передаваться другой молекуле (миграция энергии); возможна фотохимическая реакция (фотосинтез, фотодиссоциация и др.); может быть использована для увеличения колебательной тепловой энергии. Во всех этих случаях электрон, участвующий в поглощении, либо возвращается на основной уровень с энергией E_0 , либо переходит на какой-либо энергетический уровень, лежащий ниже данного возбужденного уровня, например, E_1 .

Кроме вышеназванных процессов, может происходить излучение электромагнитной энергии молекулами, сопровождающее их переход на основной энергетический уровень. *Процесс излучения электромагнитной энергии молекулами, сопровождающий переход электронов с возбужденных уровней в основной, называется люминесценцией.* Существенно, что люминесценция является неравновесным излучением в отличие от теплового излучения. В результате люминесценции в общем случае может измениться не только электронная, но и колебательная и вращательная энергии молекулы. Важно, что при люминесценции обязательно происходят электронные переходы в молекулах. Тепловое излучение наблюдается как при электронных, так и при колебательных и вращательных переходах. При этом всегда распределение частиц (атомов, молекул или ионов) по соответствующим уровням энергии является равновесным.

Согласно С.И.Вавилову, *люминесценцией называется излучение, избыточное над тепловым, неравновесное и имеющее определенную длительность.*

В зависимости от длительности свечения (τ) люминесценция подразделяется на флуоресценцию ($\tau=10^{-6}$ – 10^{-10} с) и фосфоресценцию ($\tau=10^{-5}$ – 10^2 с). В люминесценции проявляется квантовый характер процессов поглощения и излучения света молекулами. Уровни энергии молекул, при переходе из которых на основной излучается квант света флуоресценции, называют синглетными, а уровни энергии молекул, при переходе из которых на основ-

ной излучается квант света фосфоресценции, называют триплетными. Синглетные и триплетные уровни энергии имеют существенно различную квантовую природу. Называют их так потому, что первые (короткоживущие) в магнитном поле не расщепляются, а вторые (долгоживущие или метастабильные) в магнитном поле расщепляются на три подуровня.

В зависимости от видов возбуждения люминесценцию подразделяют на *фотолюминесценцию* (возбуждение светом), *электролюминесценцию* (возбуждение электрическим разрядом или электронами), *хемилюминесценцию* (возбуждение в результате химических реакций) и т.д.

2. Основные характеристики люминесценции

Спектром люминесценции называют распределение интенсивности излучения в шкале длин волн или частот. Спектр является энергетической характеристикой люминесценции. Его положение в шкале частот определяется разностью энергий между возбужденным и основным уровнями энергии ($h\nu_{\text{люм}}=E_1-E_0$). Для растворов сложных молекул спектры люминесценции представляют собой полосы с шириной на полувысоте в десятки нанометров. Значительная ширина полос люминесценции связана с тем, что каждому электронному уровню энергии молекулы соответствует набор колебательных и вращательных подуровней и наличие взаимодействий между отдельными видами движения.

Явление испускания света имеет характер статистического процесса, подобно явлению радиоактивного распада. Каждый возбужденный атом или молекула характеризуются определенной вероятностью испускания, не зависящей от того, сколько времени он пробыл в возбужденном состоянии. В этом случае убыль числа возбужденных частиц с течением времени должна происходить по экспоненциальному закону:

$$n = n_0 \exp(-At), \quad (3)$$

где n_0 — число возбужденных молекул в начальный момент времени, соответствующий $t=0$. Продолжительность существования в возбужденном состоянии для различных частиц ансамбля различна, но средняя длительность τ возбужденного состояния имеет определенное значение, а именно $\tau=1/A$. Эта статистическая величина и принимается за характеристику длительности возбужденного

состояния. Так как интенсивность излучения системы пропорциональна числу имеющихся возбужденных частиц, то, следовательно, и интенсивность излучения должна убывать по такому же закону:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (4)$$

К такому же выводу приводят и классические рассуждения, где под величиной τ принимают *время, в течение которого интенсивность непрерывного свечения падает в $e=2,72$ раз*. Но если классический процесс затухания характеризует каждый отдельный атом или молекулу, то в квантовой теории он получает статистический смысл для их целой совокупности.

Итак, в зависимости от того, рассматриваем ли мы процесс излучения классически или в рамках квантовых представлений, одна и та же величина τ служит для оценки длительности процесса излучения (затягивания излучения) молекулы или для оценки длительности возбужденного состояния (запаздывания излучения).

Эффективность или к.п.д. люминесценции оценивается с помощью специальных понятий — *квантового и энергетического выходов*. Под квантовым выходом ($B_{\text{люм}}$) понимают отношение количества квантов люминесценции n к количеству поглощенных квантов N раствором за один и тот же промежуток времени:

$$B_{\text{люм}} = \frac{n}{N}. \quad (5)$$

Квантовый выход флуоресценции $B_{\text{фл}}$ определяется как отношение полного числа фотонов, испущенных в процессе флуоресценции к полному числу молекул, попадающих при возбуждении в состояние S_1^* ,

$$B_{\text{фл}} = \frac{n_{\text{фл}}}{N_{S_1^*}}.$$

Аналогично определяется квантовый выход фосфоресценции.

Квантовый выход люминесценции не может быть больше единицы, а в подавляющем большинстве случаев он меньше единицы.

Таким образом, *квантовый выход люминесценции есть вероятность того, что молекула, поглотившая квант света, испустит квант света люминесценции*.

Энергетическим выходом (χ) люминесценции называют отношение суммарной энергии света, испущенного в процессе люминесценции, к энергии поглощенного света:

$$\chi_{\text{люм}} = \frac{\int_{\nu} J_{\text{люм}}^{\nu} d\nu}{\int_{\nu} J_{\text{погл}}^{\nu} d\nu} = \frac{\int_{\nu} n_{\text{люм}}^{\nu} d\nu}{\int_{\nu} n_{\text{погл}}^{\nu} d\nu}. \quad (6)$$

Так как часть энергии поглощенного кванта расходуется молекулой на колебательное движение (преобразуется в тепловую), то энергетический выход обычно меньше квантового и спектр люминесценции в шкале частот расположен в области меньших частот, чем спектр поглощения.

Поляризация света люминесценции растворов связана с тем, что в молекулах каждому электронному переходу соответствуют вполне определенные значения составляющих дипольного, магнитного или квадрупольного моментов, характеризующих элементарные излучатели. Поляризацию люминесценции обычно характеризуют степенью поляризации. Пусть возбуждающее фотолюминесценцию излучение распространяется вдоль оси Y и поляризовано вдоль оси Z (рис.2). Если наблюдение вести под прямым углом к направлению распространения возбуждающего света (например вдоль оси X), то степень поляризации можно определить по формуле

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}. \quad (7)$$

В этой формуле: I_{\parallel} — интенсивность составляющей световых колебаний люминесценции, параллельной оси Z , а I_{\perp} — интенсивность составляющих, перпендикулярных к оси Z .

В общем случае величина степени поляризации люминесценции зависит от угла ϕ . При заданном угле $\phi=90^\circ$ степень поляризации люминесценции зависит от того, какой элементарный излучатель поглощает и какой испускает свет, а именно, какова их взаимная ориентация. Предположим, что молекулы люминесцирующего вещества находятся в растворителе высокой вязкости,

который препятствует их вращению за время между поглощением и излучением кванта света. Элементарные излучатели молекул ориентированы хаотически в пространстве. При возбуждении люминесценции линейно поляризованным светом возбуждаться, а следовательно и люминесцировать, будут только те молекулы, элементарные излучатели которых (диполи) будут иметь отличное от нуля значение составляющей дипольного момента на направление поляризации (на ось Z). Степень поляризации люминесценции будет функцией угла между ориентацией поглощающего и испускающего излучателей молекулы. Можно показать, что

$$P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}. \quad (8)$$

где α — угол между направлениями поляризации поглощения и испускания. Обычно угол α заключен между 0° и 90° . Поэтому значение P лежит в интервале от $1/2$ до $-1/3$. Фактически такие значения редко достигаются из-за различных факторов деполяризации: броуновского движения молекул, переноса энергии между молекулами, внутримолекулярных колебаний.

Формула (8) определяет зависимость степени поляризации люминесценции от частоты возбуждающего света, так как могут возбуждаться различные элементарные излучатели, а испускает всегда один.

Помимо зависимости от частоты возбуждающего света, степень поляризации люминесценции зависит от времени жизни возбуждающего состояния τ , вязкости среды η , температуры раствора T и объема молекулы с сольватной оболочкой V . Левшиным и Перреном получена формула, связывающая степень поляризации с этими величинами. Она имеет вид:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} - \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \tau \frac{RT}{V\eta}, \quad (9)$$

где R — универсальная газовая постоянная, P_0 — предельное значение степени поляризации, соответствующее $h = \infty$.

3. Основные законы люминесценции

1. Закон независимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света

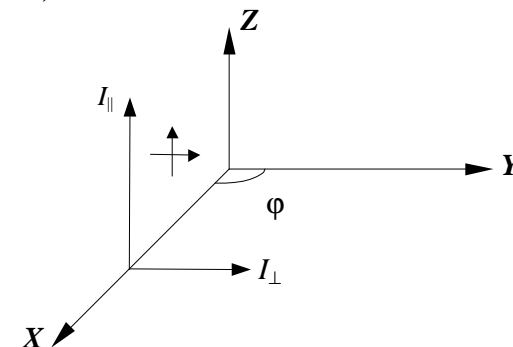


Рис. 2. К определению степени поляризации люминесценции

При возбуждении свечения различными длинами волн молекулы вещества, поглощая кванты различной величины, могут попадать на различные электронные и колебательные уровни возбужденных состояний (рис.3). Поэтому можно ожидать, что спектр люминесценции будет зависеть от длины волны возбуждения. Однако оказалось, что каждое вещество в конденсированном состоянии имеет совершенно определенный спектр люминесценции, который не чувствителен к изменению длины волны возбуждающего света.

Это объясняется тем, что молекулы, перешедшие в результате возбуждения на различные электронные и колебательные уровни возбужденных состояний, успевают за промежуток времени, много меньший, чем средняя длительность первого возбужденного состояния (τ), растратить часть энергии и образовать систему молекул в первом возбужденном состоянии, обладающих равновесным распределением колебательной энергии (dn/dE), определяемым температурой (рис.3). Из этих вполне определенных для данной температуры состояний происходят переходы молекул в невозбужденное состояние, сопровождающиеся излучением. Поэтому на опыте всегда наблюдается один и тот же спектр люминесценции, не зависящий от длины волны возбуждения. Это позволяет на практике пользоваться для возбуждения широкими спектральными участками, а также делает возможным (при отсутствии

вторичного поглощения) не учитывать состав возбуждающего света.

2. Закон Стокса - Ломмеля

Стоксом было сформулировано правило, согласно которому свет люминесценции всегда имеет большую длину волны по сравнению со светом, применявшимся для возбуждения. Однако во многих случаях правило Стокса не выполняется. Спектры поглощения и люминесценции многих веществ частично накладываются друг на друга (рис. 4).

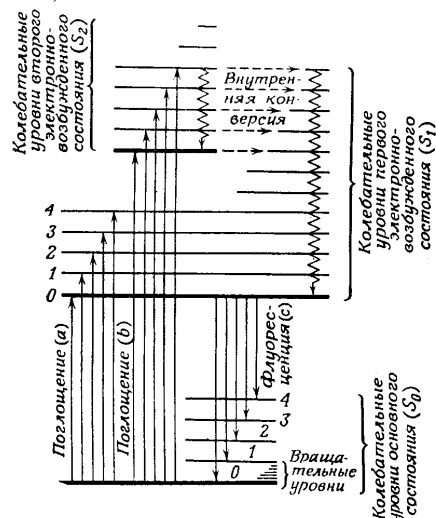


Рис. 3. Схема электронно-колебательных уровней энергии

Если для возбуждения взять частоту, например, $\nu_{ac} < \nu_{00}$, находящуюся в области наложения спектров, то согласно правилу Стокса должна проявляться лишь та часть спектра, которая расположена по левую сторону от выбранной частоты. Однако в соответствии с законом независимости спектра люминесценции от $\nu_{возб}$ в большинстве случаев наблюдается полный спектр люминесценции. Таким образом, правило Стокса нарушается. Часть спектра люминесценции, имеющая частоту, большую $\nu_{возб}$, называется *антистоксовской*. Ее возникновение можно объяснить наличием у излучающих молекул, помимо энергии возбуждения,

определенного запаса колебательной энергии. Сумма колебательной энергии и возбуждающего кванта позволяет получать большие кванты люминесценции, обуславливающие появление антистоксовской части спектра.

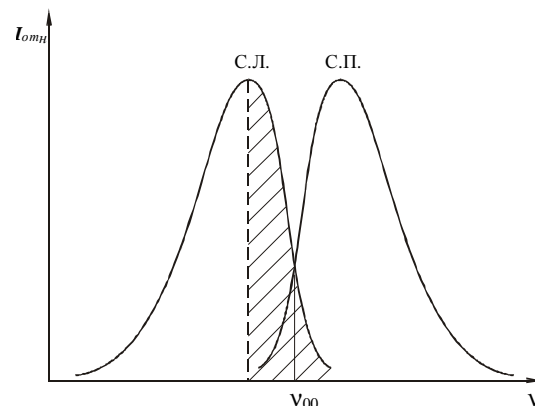


Рис. 4. Смещение спектра люминесценции относительно спектра поглощения
С.Л. — спектр люминесценции, С.П. — спектр поглощения

Ломмель уточнил правило Стокса, предложив для него следующую формулировку: *спектр излучения в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению с поглощением и его максимумом в сторону длинных волн.*

С.И.Вавилов установил, что энергетический выход люминесценции растет пропорционально длине волны возбуждения $\lambda_{возб}$, затем в некотором спектральном интервале он остается постоянным, после чего в области наложения спектров поглощения и люминесценции начинает быстро падать. Уменьшение энергетического выхода спектра свечения происходит в антистоксовской части спектра (рис.5).

Легко показать, что пропорциональность энергетического выхода длине волны возбуждения соответствует постоянству квантового выхода в той же спектральной области (рис.6). Вавилов дал своему закону формулировку, согласно которой люминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в более длинную, чем она сама. Наоборот, выход люминесценции резко уменьшается при обратном преобразовании длинных волн в короткие.

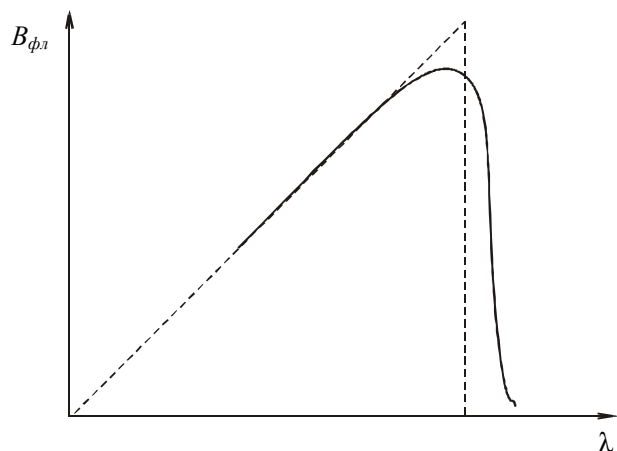


Рис. 5. Зависимость энергетического выхода люминесценции от длины волны возбуждения

3. Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции Левшина

Для широкого круга растворов красителей выполняется установленное Л.В.Левшиным правило зеркальной симметрии спектров поглощения и излучения (рис. 4), согласно которому спектры поглощения и люминесценции, изображенные в функции частот, оказываются зеркально-симметричными относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси частот через точку пересечения обоих спектров, т.е.

$$\nu_{\text{люм}} + \nu_{\text{погл}} = 2\nu_{0-0},$$

где $\nu_{\text{погл}}$ — частота поглощаемого, $\nu_{\text{люм}}$ — симметричная частота люминесценции, ν_{0-0} — частота линии симметрии, имеющая смысл частоты чисто электронного перехода.

Для осуществления зеркальной симметрии необходимо, чтобы распределение молекул по колебательным подуровням и сама система подуровней для основного и возбужденного электронных состояний были одинаковыми.

Практическая часть

1. Экспериментальная установка для исследования флуоресценции

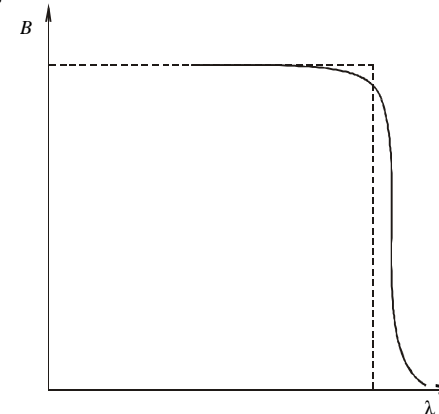


Рис. 6. Зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждения

1.1. Общая схема установки

В настоящей лабораторной работе для изучения флуоресценции используется экспериментальная установка, собранная на базе универсального монохроматора УМ-2. Блок-схема установки приведена на рис. 7.

В данной работе флуоресценция возбуждается светом, т.е. изучается фотофлуоресценция. Свет от источника *И* проходит через светофильтр *СФ*, который выделяет определенный спектральный интервал возбуждающего флуоресценцию света.

Питание источника света осуществляется специальным блоком питания *БПИ*. После прохождения поляроида *П* свет оказывается линейно поляризованным, т.е. колебания вектора напряженности электрического поля световых волн происходят в определенной плоскости, проходящей через направление их распространения. С помощью линзы *Л₁* свет фокусируется на кювету *К* с исследуемым раствором, находящуюся в светонепроницаемой камере *СНК*.

Свет люминесценции регистрируется в направлении, составляющем прямой угол с направлением распространения возбуждающего света. Состояние поляризации люминесценции определяется с помощью анализатора *А*. Затем излучение собирается

линзой L_2 и направляется на входную щель монохроматора M , который разлагает свет люминесценции в спектр. После монохроматора свет определенных спектральных интервалов собирается линзой L_3 и направляется на фотокатод фотоэлектронного умножителя $\Phi Э У$, который преобразует световой сигнал в электрический. Для питания $\Phi Э У$ используется специальный блок питания $БП$. Электрический сигнал после $\Phi Э У$ усиливается усилителем $У$ и регистрируется прибором $РП$.

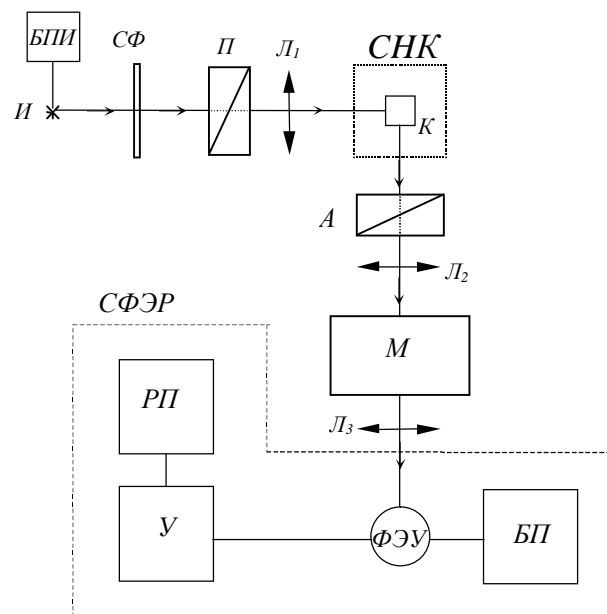
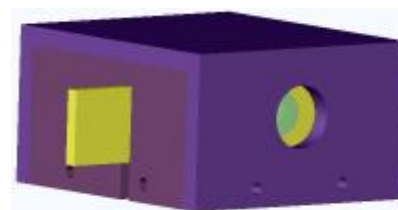


Рис. 7. Блок-схема лабораторной установки

1.2. Источник возбуждающего света

В лабораторной работе в качестве источника света применяется осветитель, в котором установлены два светодиода (рис. 8), имеющих максимум излучения на длине волны соответственно 408 и 456 нм. Переключение светодиодов осуществляется сдвигом планки- переключателя, на которой они установлены, вправо или влево. При этом на задней боковой поверхности планки видна

надпись, соответствующая максимум длины волны излучения включенного светодиода.



а – вид спереди

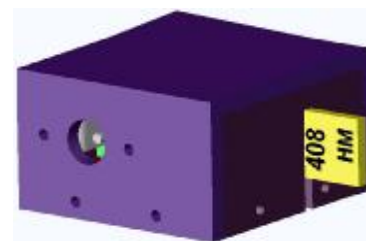


Рис. 8. Внешний вид осветителя

На задней стенке осветителя имеется разъем для подключения сетевого адаптера. Выходное напряжение сетевого адаптера – от 6 до 12 В постоянного напряжения, выходной ток – на менее 50мА.

1.4. Кюветное отделение

Кювета с раствором помещается в специальный держатель внутри светонепроницаемой камеры, которая предназначена для уменьшения фоновых световых помех. Камера снабжена специальными патрубками, которые имеют аналогичное назначение. Кроме того, внутри патрубков установлены линзы L_1 и L_2 , а также поляроиды (поляризатор и анализатор). Открывать камеру

можно только после закрытия шторки монохроматора или выключения питания ФЭУ.

1.3. Монохроматор

Для разложения света флуоресценции в спектр в работе используется универсальный монохроматор УМ-2, подробное описание устройства которого приведено в лаб. работе № 11. Градуировка барабана монохроматора по длинам волн прилагается отдельно.

1.5. Поляризаторы и светофильтры

В качестве поляризатора и анализатора используются дихроичные пленки, пропускающие только линейно поляризованный свет. Пленки зажаты между двумя стеклами и помещены в специальную оправу. Поляризатор и анализатор устанавливаются в патрубках, в которых сделаны прорезы, позволяющие их поворачивать на 90° .

Светофильтры необходимы для выделения отдельных линий спектра излучения лампы ДРШ-250, необходимых для возбуждения флуоресценции. В установке используются два составных светофильтра с максимумом пропускания на длинах волн 365 (№1) и 435,8 (№2) нм. Каждый светофильтр представляет собой стекло, окрашенное растворенными молекулами красителя или сернистым кадмием и селеном.

1.6. Система фотоэлектрической регистрации

Система фотоэлектрической регистрации света флуоресценции состоит из фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, его блока питания (БП), усилителя (У) и регистрирующего прибора (РП). Принцип работы фотоэлектронного умножителя основан на явлении селективного фотоэффекта. В результате фотоэффекта на нагрузке (сопротивлении) создается падение напряжения, пропорциональное величине падающего на фотокатод светового потока (интенсивности света флуоресценции). Это напряжение усиливается усилителем постоянного тока, собранным на базе операционного усилителя. Усилитель, так же, как и ФЭУ-79, расположен в специальном металлическом кожухе.

Для питания ФЭУ применяется высоковольтный блок со стабилизацией выходного напряжения. Вместе с блоком стабилизированных напряжений $+12\text{В}$ и -12В он расположен в металлическом корпусе (рис. 9).

На передней панели корпуса находятся сетевой выключатель, индикатор подключения к сети и два гнезда для подключения измерительного прибора.

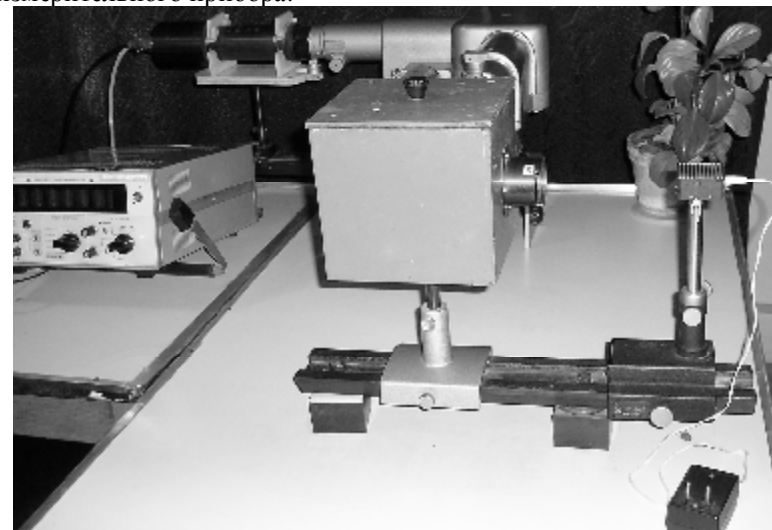


Рис 9. Внешний вид лабораторной установки для исследования люминесценции



Рис 10. Внешний вид высоковольтного блока

На задней панели корпуса находятся разъем для подачи напряжений +12В и –12В для питания усилителя тока ФЭУ, гнездо предохранителя, разъем высокого напряжения и винт заземления.

Высоковольтный блок запитан от источника стабилизированного напряжения –12В. Максимальное выходное напряжение – 1030В при токе нагрузки – 250мкА.

Измерение величины электрического сигнала осуществляется с помощью цифрового вольтметра (РП), который питается от сети 220 В.

Необходимо соблюдать следующий порядок включения и настройки системы фотоэлектрической регистрации установки:

- в исходном положении тумблер «сеть» БП и тумблер «сеть» вольтметра должны быть в нижнем положении, т.е. в положении «выключено»;
- проверить подключение на вход цифрового вольтметра сигнального кабеля;
- включить в сеть сетевые шнуры БП и вольтметра;
- включить тумблеры «сеть» БП и вольтметра;
- на вход цифрового вольтметра подать измеряемый сигнал;
- БП, при этом шторка монохроматора должна быть в положении «закрыто»;

2. Методика измерения спектров флуоресценции растворов

Для получения спектров флуоресценции необходимо измерить величину электрического сигнала, поступающего на цифровой вольтметр при различных положениях барабана монохроматора. Показания цифрового вольтметра пропорциональны интенсивности света флуоресценции на длине волны, которую пропускает монохроматор. Чтобы установить нужные значения длины волны света флуоресценции, следует пользоваться градуировочной таблицей монохроматора.

3. Методика измерения степени поляризации флуоресценции

В настоящей работе измерение степени поляризации производится статическим методом, т.е. путем непосредственного из-

мерения интенсивности вертикально и горизонтально поляризованных компонентов флуоресценции. Возбуждение осуществляется светом, поляризованным линейно в вертикальной плоскости. Расчет степени поляризации в этом случае ведется по формуле (7). Для того, чтобы измерить величину I_{\parallel} , необходимо установить поляризатор P в положение « I » (в этом случае он пропускает свет, поляризованный в вертикальной плоскости), анализатор A в положении « \parallel » (параллельно) и снять показания вольтметра. Для измерения интенсивности составляющей света флуоресценции, поляризованной в горизонтальной плоскости, достаточно повернуть анализатор в положение « \perp » (перпендикулярно).

Использованный метод измерения степени поляризации флуоресценции требует учета поляризующего действия призмы монохроматора и зависимости чувствительности фотокатода ФЭУ от ориентации электрического света. Этот учет можно осуществить, используя равенство нулю степени поляризации флуоресценции исследуемых растворов при возбуждении светом, электрический вектор которого ориентирован в горизонтальной плоскости. В этом случае интенсивность вертикальной и горизонтальной составляющих одинаковы, но влияние приборов приводит к тому, что показания вольтметра при двух крайних положениях анализатора будут неодинаковы. Отношение этих показаний будет характеризовать чувствительность установки к различной ориентации вектора напряженности электрического поля световой волны.

$$K = \frac{K_{\parallel}}{K_{\perp}}, \quad (10)$$

где K_{\parallel} — показания вольтметра при установке анализатора в положение « \parallel »; K_{\perp} — показания вольтметра при установке анализатора в положение « \perp ».

Таким образом, для того, чтобы определить K необходимо установить поляризатор в положение « K », в котором он пропускает свет поляризованный в горизонтальной плоскости, и снять показания вольтметра при двух положениях анализатора. При измерениях полученное значение I_{\perp} следует умножить на K . Тогда степень поляризации будет определяться формулой:

$$P = \frac{I_{\parallel} - KI_{\perp}}{I_{\parallel} + KI_{\perp}}. \quad (11)$$

При исследовании зависимости степени поляризации от длины волны флуоресценции величину K следует определить для каждого значения $\lambda_{\text{фл.}}$.

Упражнение 1. Проверка закона независимости спектра флуоресценции от длины волны возбуждающего света

Для выполнения этого упражнения необходимо получить спектр флуоресценции раствора родамина 6Ж в этаноле при двух длинах волн возбуждающего света (365 нм и 435,8 нм). Возбуждение линией ртутного спектра с $\lambda=365$ нм приводит к электронному переходу молекул родамина из S_0 в S_2 возбужденное состояние, а возбуждение линией с $\lambda=435,8$ нм приводит к электронному переходу из состояния S_0 в S_1 .

В данном упражнении поляроидами пользоваться не надо.

Порядок выполнения упражнения

1. Включить источник света согласно п. 1.2.
2. Включить систему фотоэлектрической регистрации согласно п.1.6.
3. Установить кювету с раствором в кюветное отделение.
4. Установить светофильтр №1.
5. Установить ширину щелей монохроматора ≈ 2 мм.
6. Пользуясь таблицей градуировки монохроматора, установить на его барабане длину волны 500 нм и зарегистрировать показания вольтметра.
7. Показания регистрировать через каждые 5 нм в интервале 540—580 нм и через 10 нм в интервале 500—540 нм и 580—640 нм.
8. Фиксируемые показания заносить в таблицу 2.
9. Аналогичные измерения провести со светофильтром №2.
10. Построить спектры флуоресценции раствора при двух длинах волн возбуждения в координатах $I/I_{\text{макс}}—\lambda$, где $I_{\text{макс}}$ — максимальное значение показаний вольтметра, и сделать выводы.

Таблица 2.

Результаты измерения спектра флуоресценции

| | | |
|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| $\lambda_{\text{фл.}}$ | $\lambda_{\text{возб}}=365$ нм | $\lambda_{\text{возб}}=435,8$ нм |
|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|

| нм | I | $I/I_{\text{макс}}$ | I | $I/I_{\text{макс}}$ |
|----|-----|---------------------|-----|---------------------|
| | | | | |

Упражнение 2. Измерение степени поляризации флуоресценции

В этом упражнении предлагается определить степень поляризации флуоресценции раствора родамина 6Ж в глицерине и этаноле на длине волны излучения 560 нм при возбуждении длиной волны 435,8 нм. Задание выполнить в соответствии с методикой измерения степени поляризации, описанной в п.3.

Результаты измерений занести в таблицу 3.

Таблица 3

Результаты измерений степени поляризации

| Раствор родамина | $\lambda_{\text{фл.}}$, нм | $\lambda_{\text{возб.}}$, нм | I_{\parallel} | I_{\perp} | K_{\perp} | K_{\parallel} | K | P |
|------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|-----|-----|
| в глицерине | 560 | 435,8 | | | | | | |
| в этаноле | 560 | 435,8 | | | | | | |

Произвести необходимые расчеты и сделать выводы (письменно) о причинах влияния вязкости растворителя и длины волны возбуждения на значение степени поляризации флуоресценции молекул родамина 6Ж.

Упражнение 3. Определение объема флуоресцирующих молекул с сольватной оболочкой (для самостоятельного выполнения в рамках УИРС).

В данном упражнении рекомендуется определить объем флуоресцирующих молекул по формуле Левшина-Перрена. Необходимые для расчета данные взять из справочников, данного описания и предыдущего упражнения.

Контрольные вопросы

1. Какое излучение называется люминесценцией?
2. Чем отличается люминесценция от теплового излучения?
3. Какими энергетическими и кинетическими параметрами ха-

рактизуют люминесценцию?

4. Сформулируйте и поясните основные законы люминесценции.
5. Чем отличается флуоресценция от фосфоресценции?
6. Почему спектр люминесценции растворов не зависит от длины волны возбуждения?
7. Чем обусловлено наличие поляризации люминесценции?
8. Как измеряется степень поляризации люминесценции?
9. От каких свойств молекул и растворителя зависит значение степени поляризации флуоресценции?
10. Приведите примеры практического применения явления люминесценции.