

Дослідження спектрального складу люмінесценції кристалофосфору

Сергій Поліщук

Мета роботи: опанування методикою люмінесцентних досліджень.

Прилади і матеріали: монохроматор УМ-2, ртутна лампа, блок живлення ртутної лампи, фотопомножувач, блок живлення фотопомножувача, мікроамперметр .

Завдання:

1 при домашній підготовці:

- користуючись рекомендованою літературою, вивчити основні закономірності люмінесценції ;
- з методичної розробки до роботи описати у робочому зошиті установку, метод приготування люмінофору, оптичну схему монохроматора;
- вивчити будову і принцип дії фотопомножувача.

2 при виконанні роботи:

- скласти електричну схему і показати її викладачеві для перевірки;
- приготувати кристалофосфор;
- дослідити залежність інтенсивності люмінесценції кристалофосфору від довжини хвилі;
- оформити звіт і подати його викладачеві.

Правила техніки безпеки:

- під час приготування ельфів бережіться олівів ;
- бережіть очі від випромінювання ртутної лампи;
- будьте уважні при використанні блоків живлення фотопомножувача (напруга близько 1 кВ) та ртутної лампи (напруга 220 В).

Теоретичні відомості та опис установки: Люмінесценція - випромінювання, що являє собою надлишок над тепловим випромінюванням тіла при даній температурі і яке має тривалість, що значно перевищує період світлових коливань.

Ознака протяжності світіння однозначно відрізняє люмінесценцію не лише від рівноважного теплового випромінювання, а й від інших - нерівноважних процесів. Ця ознака дає можливість надійного експериментального розмежування люмінесценції від інших видів випромінювання. Незважаючи на достатньо широкий часовий інтервал тривалості люмінесценції (для різних тіл від 10^{-9} с до 10^6 с), вона все ж протікає значно довше, ніж період власного коливання молекули, що світиться (10^{-14} – 10^{-15} с).

Умовно розрізняють два типи гломінесценції: флуоресценцію і фосфоресценцію. Тривалість післясвічення (часу повного припинення свічення після припинення збудження) у першому випадку 10^{-8} с - 10^{-5} с, у другому від 10^{-4} с до декількох діб.

Для виникнення люмінесценції речовині попередньо потрібно надати енергію - збудити свічення. Існують різні методи такого збудження: ультрафіолетовим і видимим світлом (фотолюмінесценція), за рахунок протікання хімічних реакцій (хемілюмінесценція), гамма-випромінюванням (радіолюмінесценція), рентгенівським промінням (рентгенолюмінесценція), нагріванням (термолюмінесценція), ударом (триболюмінесценція), бомбардуванням електронами (катодолюмінесценція), електричним розрядом (електролюмінесценція) та ін.

У даній роботі збудження люмінофорові здійснюється ультрафіолетовим світлом (фотолюмінесценція), яке випромінює ртутна лампа.

Хоча до цього часу все ще немає повної теоретичної ясності в трактуванні явищ люмінесценції конденсованих систем (твердих тіл і рідин), та все ж зрозуміло, що світло, яке здатне викликати люмінесценцію деякої речовини, має поглинатись цією речовиною. Довжина хвилі збуджуючого світла повинна знаходитись близько середини смуги абсорбції. Так як остання для рідин і твердих тіл достатньо широка, то в межах смуги абсорбції можна значно варіювати довжину хвилі збуджуючого світла. При цьому, як показали дослідження, спектральний склад люмінегійонний не змінюється.

Колір виникаючого свічення є характерною ознакою люмінесценції. Він відрізняється від кольору збуджуючого світла, за рахунок чого полегшується спостереження люмінесценції. Джорджем Стоксом у 1852 році встановлено правило, згідно якого світло люмінесценції характеризується більшою довжиною хвилі, ніж поглинуте тілом світло, яке викликає люмінесценцію. На правилі Стокса базується метод поліпшення умов спостереження люмінесценції, суть якого полягає в тому, що збудження здійснюється з невидимим ультрафіолетовим світлом, люмінофор же випромінює видиме світло.

Багаточисельні досліди показали, і що чисті речовини не люмінесціюють. Для одержання люмінофорові необхідно в речовину ввести певні домішки. Із збільшенням концентрації домішок інтенсивність свічення спочатку зростає, а потім починає падати, настає так зване концентраційне гасіння. У зв'язку з цим, при приготуванні люмінофора необхідно строго дотримуватись встановленої рецептури.

Склад люмінесцентного випромінювання залежить як від роду домішок, так і від основної речовини. На цій особливості базується люмінесцентний аналіз - визначення складу речовини за спектром його випромінювання. Тверді і рідкі тіла дають смугасті спектри люмінесценції. Для їх одержання вимірюють залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі. Метою цієї роботи і є знаходження такої залежності.

Не вся поглинута речовиною енергія випромінюється потім у вигляді енергії люмінесценції. Енергетичним виходом люмінесценції прийнято називати відношення енергії, що випромінюється, до енергії, що поглинається люмінесціюючою речовиною. Ця величина для даного люмінофору, при інших рівних умовах, залежить від температури. При досягненні певного значення температури енергетичний вихід починає зменшуватись, має місце температурне гасіння.

Для значного числа люмінофорові люмінесценція спостерігається тільки при низьких температурах. У цій роботі досліджуються речовини, що люмінесціюють і при кімнатній температурі. Їх готують за наступним рецептом: 10 грам цукру розчинити у 10 грамах води. До розчину додати 2 мг фарбника (флуоресцеїну) і добре перемішати розчин. Потім воду необхідно випарувати і довести температуру суміші слабим рівномірним нагріванням до 145°C . При досягненні вказаної температури, цукровий сироп виливають на металеву плиту, де він швидко затвердіває в льодяник. Температуру необхідно витримувати точно, оскільки при більш високій температурі цукор зазвичай розкладається і буріє. При менших температурах замість льодяника отримується тягуча маса. В обох випадках інтенсивність люмінесценції різко знижується. Швидке охолодження сприяє виникненню свічення, тому сироп і виливають на масивну металеву плиту. Виготовлений таким чином томінофор може існувати декілька діб, по закінченню цього терміну цукор кристалізується і люмінесценція зникає. Кристалізація прискорюється, якщо під час виливання в сироп потрапляють

кристалики цукру, який не розчинився, або пилу. Тому необхідно прийняти міри, що запобігають такому попаданню.

Схема установки, яка використовується для дослідження спектрального складу люмінесцентного випромінювання, зображена на рис.1. Зразок люмінофору 1, який розташовується на тримачі 2, збуджується випромінюванням ртутної лампи СВД-І20А 5, яка живиться змінним струмом від блоку 6. Значення струму не повинно перевищувати 1,2А. Його регулювання здійснюється трансформатором блоку живлення. Ртутна лампа, що являє собою газорозрядну трубку, дає лінійчастий спектр випромінювання парів ртуті. За допомогою світлофільтра УФС-6 4 з цього спектру виділяється лінія 365 нм. Ультрафіолетове світло кварцевою лінзою 3 фокусується на зразок і збуджує його свічення. Люмінесцентне випромінювання фокусується конденсором 7 на вхідну щілину монохроматора УМ-2 8. Прилад УМ-2 являє собою спектральний монохроматор, призначений для різних дослідних робіт і вирішення ряду аналітичних задач. Область його спектральної чутливості поширюється від 380 нм до 1000 нм. Оптична схема монохроматора зображена на рис.2. Люмінесцюче світло через захисне скло 1 та вхідну щілину 2 потрапляє на об'єктив коліматора 3 і паралельним пучком проходить через диспергуючу призму 4. Під кутом 90 градусів до падаючого пучка світла розміщується вихідна труба монохроматора, яка складається із об'єктива 5, щілини 6 і захисного скла 7.

Повертаючи за допомогою вимірного барабана призмийний столик на різні кути відносно падаючого пучка світла, одержуємо у вихідній щілині світло різної довжини хвилі, яке проходить через призму в мінімумі відхилення. Після проходження монохроматора, дисперговане люмінесцентне випромінювання падає на фотокатод фотоелектричного помножувача ФЕУ-84 9 (рис.1). У фотопомножувачі світловий сигнал перетворюється в електричний. Чим більша інтенсивність падаючого на фотокатод світлового потоку, тим більший струм фіксує мікроамперметр 11, тому покази мікроамперметра будуть пропорційні інтенсивності люмінесценції.

Фотопомножувач живиться постійним струмом високої напруги від блоку 10. У зв'язку з цим при виконанні роботи слід строго виконувати правила техніки безпеки.

Послідовність виконання роботи:

- 1 Приготувати люмінофор.
- 2 Виготовити з люмінофору зразок розміром 5х5х3 мм і розмістити його на препаратотримачі під кутом 45° до вісі монохроматора і до вісі ртутної лампи.
- 3 Рукоятку на трансформаторі ртутної лампи поставити в положення "0", ввімкнути трансформатор в мережу і, збільшуючи напругу на трубі ртутної лампи, досягти її запалювання. Рукояткою трансформатора встановити струм через лампу 1,2 А. При цьому слід мати на увазі, що по мірі прогрівання лампи струм, який протікає через неї, зменшується і лампа може згаснути. У зв'язку з цим, струм, що протікає через лампу, слід регулювати до повного її прогрівання.
- 4 Повністю закрити вхідну щілину.
- 5 За допомогою вимірювального барабану, на основі градуальної таблиці ??, встановити довжину хвилі, на яку припадає максимум в спектрі випромінювання (для виготовленого люмінофору вона дорівнює 520 нм, для стандартного 540 нм).
- 6 Ввімкнути в мережу блок живлення фотопомножувача і подати високу напругу на фотопомножувач. Вона повинна становити 900 В.
- 7 Ввімкнути в мережу мікроамперметр.
- 8 Повільним розкриттям вхідної щілини встановити світловий "зайчик" мікроамперметра на поділку 90.

9 Вимірювальний барабан встановити на позначку, що відповідає довжині хвилі 380 нм і зняти покази мікроамперметра. Збільшуючи довжину хвилі, проводити вимірювання через кожні 10 нм до 700 нм.

УВАГА! Для запобігання пошкодження фотопомножувача категорично забороняється:

- (a) регулювати: вихідну щілину монохроматора, діафрагму ртутної лампи, напругу на фотопомножувачі;
 - (b) переключати діапазони виміру мікроамперметра;
 - (c) проводити зміну люмінофору при ввімкнутій високій напрузі на фотопомножувачі.
- 10 Вимкнути високу напругу на фотопомножувачі. Замінити виготовлений зразок на стандартний і повторити вимірювання відповідно пунктів 4, 5, 6, 8 і 9.
 - 11 По закінченню роботи вимкнути із мережі блоки живлення фотопомножувача, ртутної лампи, мікроамперметра.
 - 12 Знайти середнє значення струму для кожної довжини хвилі і побудувати графіки залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі для обох зразків.

нм	град	нм	град
380	290	550	2200
390	445	560	2255
400	590	560	2305
410	745	580	2360
420	885	590	2420
430	1030	600	2470
440	1120	610	2510
450	1295	620	2555
460	1410	630	2590
470	1520	640	2630
480	1625	650	2665
490	1720	660	2705
500	1810	670	2735
510	1900	680	2765
520	1975	690	2790
530	2055	700	2820
540	2125	710	2840

References

- 1 Кучерук І.М., Горбачук І.Т. Загальний курс фізики: Т.3.: Оптика. Квантова фізика. - К.: Техніка, 2006. – 518с., ст. 327 - 330.
- 2 Кучерук І.М., Дущенко В.П. Загальна фізика. Оптика. Квантова фізика. - К.: Вища школа, 1991. – 463с., ст. 340 - 342.
- 3 Хмелюк К.Д., Цициліано Д.Д. Фізика атома і твердого тіла. - К.: Вища школа, 1974. - 231с., ст.201 - 207.
- 4 Методична розробка до роботи.

Завдання для самоконтролю:

- 1 Дайте означення люмінесценції.
- 2 Перелічіть методи збудження люмінесценції.
- 3 Сформулюйте правило Стокса.
- 4 Сформулюйте закон Вавилова.
- 5 Де застосовується люмінесцентний аналіз?
- 6 Як змінюється інтенсивність люмінесценції з температурою?
- 7 При яких умовах відбувається концентраційне гасіння?
- 8 Зобразіть зонну схему кристалофосфору?
- 9 Чому одержані спектри люмінесценції смугасті?
- 10 Яка будова фотопомножувача?

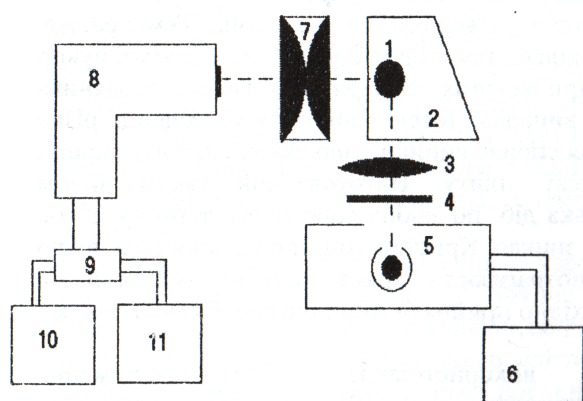


Рис. 1.

- 1 люмінофор;
- 2 препаратотримач;
- 3 фокусуюча лінза;
- 4 світлофільтр УФС-6;
- 5 ртутна лампа СВД-120 А;
- 6 блок живлення лампи;
- 7 конденсор;
- 8 монохроматор УМ-2;
- 9 фотопомножувач;
- 10 блок живлення фотопомножувача;
- 11 мікроамперметр;

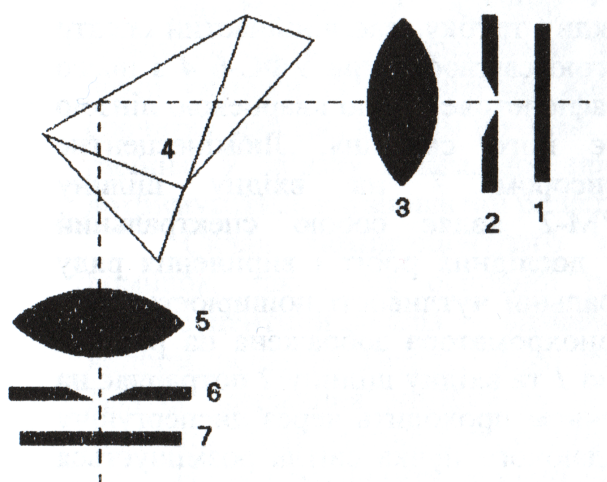


Рис. 2.

- 1 захисне скло вхідної щілини;
- 2 вхідна щілина;
- 3 об'єктив коліматора;
- 4 диспергуюча призма;
- 5 об'єктив зорової труби;
- 6 вихідна щілина;
- 7 захисне скло вихідної щілини.

Тестові завдання для вхідного контролю:

1 Під кристалофосфорами розуміють:

- (a) будь-які тверді тіла;
- (b) будь-які кристалічні речовини;
- (c) неорганічні кристалічні речовини;
- (d) органічні кристалічні речовини.

2 Люмінесценцію можна викликати:

- (a) ударом;
- (b) охолодженням;
- (c) освітленням;
- (d) хімічною реакцією.

3 Яке з цих тверджень хибне? Фосфоресценція притаманна:

- (a) виключно газам;
- (b) лише рідинам;
- (c) переважно твердим тілам;
- (d) усім агрегатним станам.

4 При флуоресценції і фосфоресценції тривалість післясвічення:

- (a) приблизно однакова;
- (b) може бути як більшою, так і меншою;
- (c) для флуоресценції менша;
- (d) для фосфоресценції менша.

5 Із правила Стокса слідує наступне співвідношення між довжиною хвилі $\lambda_{\text{люм}}$, що відповідає максимуму у смузі люмінесценції, і довжиною хвилі $\lambda_{\text{зб}}$, що відповідає максимуму у смузі збудження:

- (a) $\lambda_{\text{люм}} = \lambda_{\text{зб}}$;
- (b) $\lambda_{\text{люм}} > \lambda_{\text{зб}}$;
- (c) $\lambda_{\text{люм}} < \lambda_{\text{зб}}$;
- (d) у залежності від умов спостереження може бути як $\lambda_{\text{люм}} < \lambda_{\text{зб}}$, так і $\lambda_{\text{люм}} > \lambda_{\text{зб}}$

6 Причиною антистоксового свічення є:

- (a) порушення закону збереження енергії у люмінесцентних явищах;
- (b) двохфотонне збудження (енергії двох налітаючих на люмінофор фотонів складаються);
- (c) додавання до енергії збуджуючого фотона теплової енергії люмінесцюючої речовини;
- (d) невідомі дотепер явища.

7 Після припинення збудження кристалофосфора інтенсивність його свічення згасає з часом:

- (a) за експоненціальним законом;
- (b) за гіперболічним законом;
- (c) лінійно;
- (d) за параболічним законом.

8 Чи впливають на люмінесценцію кристалів домішки?

- (a) суттєво не впливають;
- (b) наявність домішок у будь-якій концентрації гасить світіння;
- (c) введення домішок завжди підсилює люмінесценцію;
- (d) при малих концентраціях домішок яскравість люмінесценції зростає, а при значних – зменшується аж до повного гасіння.

9 Якщо кристалофосфор охолоджувати, то інтенсивність його люмінесценції:

- (a) суттєво не змінюватиметься;
- (b) буде швидко зменшуватися;
- (c) спочатку буде зменшуватися, а при досягненні певної температури почне збільшуватися;

(d) буде зростати.

10 У даній роботі фотопомножувач живиться напругою, порядок якої

- (a) 10 В;
- (b) 100 В;
- (c) 1000 В;
- (d) 10000 В.

Тестові завдання для підсумкового контролю:

1 При люмінесценції:

- (a) $t = T$;
- (b) $t > T$;
- (c) $t < T$;
- (d) $t \approx T$.

де t - тривалість люмінесценції, T - період власних коливань молекули, що світиться.

2 Флуоресценція спостерігається у:

- (a) газах;
- (b) лише в рідинах;
- (c) виключно у твердих тілах;
- (d) переважно у газах і рідинах.

3 Світло, яке здатне викликати люмінесценцію деякої речовини, повинно:

- (a) поглинатися цією речовиною;
- (b) проходити через цю речовину;
- (c) розсіюватися цією речовиною;
- (d) відбиватися від цієї речовини.

4 Який з нижче наведених законів збереження енергії відповідає правилу Стокса?

- (a) $h\nu = A + \frac{mV^2}{2}$;
- (b) $\frac{mv^2}{2} = Q + h\nu$;
- (c) $h\nu + m_0c^2 = h\nu_1 + mc^2$;
- (d) $h\nu = A + h\nu_1$.

5 Закон Стокса-Ломмеля формулюється так:

- (a) спектр люмінесценції і його максимум зміщені в бік довших хвиль порівняно зі спектром поглинання і його максимумом;
- (b) спектр люмінесценції і його максимум зміщені в бік коротших хвиль порівняно зі спектром поглинання і його максимумом;
- (c) спектр люмінесценції і його максимум співпадають зі спектром поглинання і його максимумом;
- (d) спектр люмінесценції і його максимум не залежать від спектру поглинання і його максимуму.

6 Чи змінюються інтенсивності | стоксового і антистоксового випромінювання зі зміною температури кристалофосфора?

- (a) температурна залежність відсутня;
- (b) зі зменшенням температури зростає лише стоксове випромінювання, інтенсивність антистоксового не змінюється;
- (c) інтенсивність обох випромінювань при збільшенні температури зростає;
- (d) з підвищенням температури інтенсивність стоксового випромінювання зменшується, а антистоксового збільшується.

7 Які з нижче перелічених елементарних процесів притаманні люмінесценції: 1) резонансний 2) спонтанний, 3) вимушений, 4) рекомбінаційний?

- (a) лише останній;

- (b) третій і четвертий;
- (c) перший, другий і третій;
- (d) всі чотири.

8 Квантовий вихід люмінесценції:

- (a) завжди менший одиниці;
- (b) завжди рівний одиниці;
- (c) може бути більшим одиниці;
- (d) може бути меншим одиниці, рівним одиниці і більшим одиниці.