

В 1907 г. Лебедеву удалось решить еще более сложную задачу — доказать наличие светового давления на газы и даже измерить его.

Величину светового давления проще подсчитать из квантовой теории. Пусть  $N$  — число летящих фотонов в единице объема падающего излучения,  $m_\phi$  — масса одного фотона,  $c$  — его скорость,  $m_\phi c$  — импульс. За время  $dt$  на площадку  $dS$  попадут все фотоны, находящиеся в цилиндре с площадью основания  $dS$  и высотой  $c dt$ , т. е.  $Nc dt dS$  фотонов. Из них доля  $\rho Nc dt dS$  отразится, а доля  $(1-\rho) Nc dt dS$  поглотится поверхностью. Поглощенные фотоны будут передавать стенке количество движения  $m_\phi c$ , а отраженные  $2m_\phi c$ . Полное количество движения, переданное стенке, должно равняться импульсу сил давления за то же время, т. е.

$$2m_\phi c \rho Nc dt dS + m_\phi c (1 - \rho) Nc dt dS = p dS dt.$$

Сокращая на  $dt dS$ , получим:

$$p = (1 + \rho) N m_\phi c^2 = (1 + \rho) M c^2 = (1 + \rho) \omega, \quad (39.2)$$

где  $M = N m_\phi$  есть масса единицы объема излучения, и мы использовали соотношение Эйнштейна между массой и энергией

$$\omega = M c^2 \quad (39.3)$$

для фотонов.

В качестве примера укажем, что солнечные лучи дают на черную пластинку ( $\rho \approx 0$ ) с площадью в  $1 \text{ м}^2$  при нормальном падении с силой, равной  $4 \cdot 10^{-6} \text{ н}$ , причем поглощаемая пластинкой мощность составляет около  $0,13 \text{ вт}$ . Давление на зеркальную пластинку ( $\rho \approx 1$ ) будет вдвое больше, поглощаемая мощность — практически нуль.

#### § 40. Люминесценция

Нагретые тела светятся. При этом энергия теплового движения атомов и молекул переходит в энергию излучаемого света.

Наряду с подобным температурным лучеиспусканием наблюдается свечение тел, вызванное превращением других форм энергии в световую. Эти явления холодного свечения объединяются общим термином люминесценция. В зависимости от источника энергии, возбуждающего свечение, различают хемилюминесценцию, электролюминесценцию и фотолюминесценцию.

Изучая свечение фосфора, гнилых деревьев, светлячков, В. В. Петров доказал, что оно обусловлено медленным горением, окислением этих тел или их составных частей. При этом энергия химической реакции окисления частично превращается в световую — происходит хемилюминесценция.

В электрическом разряде энергия, накопленная ионами и электронами, движущимися в электрическом поле, при их соударениях может излучаться в виде света — происходит электролюминесценция.

При фотолюминесценции энергия поглощенного телом света затем вновь излучается в виде света обычно большей длины волны. Для многих веществ, главным образом жидкостей и газов, свечение прекращается практически почти одновременно с прекращением освещения. В других случаях, преимущественно для твердых тел, затухающее послесвечение имеет место в течение длительного времени (минуты, часы). Первый вид люминесценции называют флуоресценцией, а второй — фосфоресценцией.

При фотолюминесценции энергия поглощенного фотона  $h\nu_0$  может частично растрачиваться на различные внутримолекулярные процессы и отдаваться соседним молекулам. Поэтому энергия испускаемого фотона  $h\nu$  может оказаться меньше, чем  $h\nu_0$ , на величину энергии  $A$ , оставшуюся в веществе, т. е.

$$h\nu = h\nu_0 - A. \quad (40.1)$$

Обычно

$$A > 0, \text{ т. е. } \nu < \nu_0 \text{ и } \lambda > \lambda_0$$

(так называемое правило Стокса, установленное в 1852 г.). С повышением температуры могут наблюдаться и обратные — антистоксовские — случаи ( $\nu > \nu_0$  и  $\lambda < \lambda_0$ ), как в явлении комбинационного рассеяния (см. § 37).

Широкое и тщательное изучение количественных закономерностей люминесценции было предпринято С. И. Вавиловым с сотрудниками. Поскольку не все поглощенные телом фотоны «высвечиваются» обратно, то отношение излучаемой энергии к энергии, поглощенной люминесцирующим веществом, принято называть выходом или коэффициентом полезного действия люминесценции. С. И. Вавилов установил, что энергетический выход люминесценции  $\eta$  сначала растет пропорционально длине волны возбуждающего света, в некотором интервале длин волн остается практически неизменным, а затем быстро падает, как это изображено на рис. 1.160.

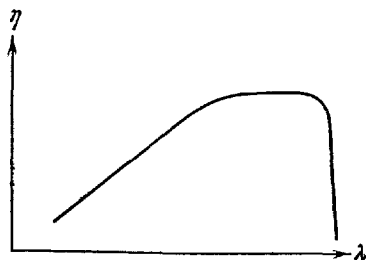


Рис. 1.160

Следует отметить, что кратковременное (флуоресценция) и длительное (фосфоресценция) послесвечение обусловлено процессами несколько различного типа.

При флуоресценции процессы «возбуждения» при поглощении света разыгрываются целиком внутри поглощающих молекул. Излучение возникает при переходе электрона, возбужденного падающим светом, обратно на нормальный энергетический уровень. Продолжительность послесвечения определяется продолжительностью существования возбужденных состояний молекулы. В отличие от комбинационного рассеяния, при флуоресценции молекул имеет место реальное поглощение фотона и между моментом поглощения и моментом испускания проходит некоторое,

хотя, как правило, очень малое время. В случае же комбинационного рассеяния имеет место обмен энергией между молекулой и взаимодействующим с ней фотоном, причем этот обмен лишь условно можно трактовать как мгновенное поглощение — испускание.

При флуоресценции энергия фотона, поглощаемого молекулой, должна быть в точности равна возможной разности ее энергетических

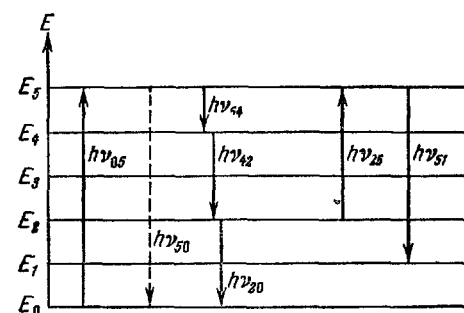


Рис 1.161.

уровней, в то время как при комбинационном рассеянии энергия исходного фотона произвольна. Рис. 1.161 поясняет механизм флуоресценции, показывая два маршрута переходов (сплошные и пунктирные стрелки) из ряда возможных. Фотон большой энергии  $h\nu_{05}$  поглощается, переводя молекулу из исходного состояния с энергией  $E_0$  в возбужденное состояние с энергией  $E_5$ . Обратный переход может идти прямо (пунктирная стрелка) или в виде каскадного процесса (сплошные стрелки), при котором могут испускаться различные кванты. Сумма энергий всех испущенных квантов будет равна энергии одного поглощенного

Свечение флуоресцирующих веществ является свойством, присущим молекулам самого светящегося вещества, и мало зависит от внешних условий. Нагревание таких веществ приводит к возникновению некоторого количества термически возбужденных молекул и облегчает появление антистоксовских линий. Механизм возникновения таких линий показан на том же рисунке (переходы  $h\nu_{51} \rightarrow h\nu_{50}$  или  $h\nu_{54}$ ).

Изучение спектров флуоресценции молекул позволяет разбираться в их строении и свойствах так же, как и на основе анализа их собственных инфракрасных и комбинационных спектров.

Фотолюминесценцию жидкостей и газов можно наблюдать для ряда веществ без специальных приборов. Так, если пропускать лучи света через раствор некоторых красок (например, флуоресцина), керосин, растворы хинина и т. д., то след пучка света в растворе хорошо виден. Это происходит не в силу рассеяния света, а потому, что вещество, облучаемое проходящим светом, само начинает излучать. При такой флуоресценции состав испускаемого света даже на глаз отличается от состава света проходящего.

В фосфоресцирующих кристаллах, называемых фосфорами, возбуждаемый поглощенным светом электрон нередко отделяется от центра свечения, т. е. от иона, атома или комплекса ионов, группирующихся около атома постороннего вещества, называемого *активатором*. Свечение возникает при возвращении на прежнее место отделившегося электрона или какого-либо другого электрона. Так как подвижность электрона в кристалле мала, то длительность возбужденного состояния может быть весьма значительна. Повышение температуры сильно сокращает это время.

Важной особенностью люминесценции является возможность наблюдения свечения при очень малых концентрациях ( $< 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup>) и малом количестве вещества ( $\sim 10^{-13}$  кг). Такая чрезвычайная чувствительность делает возможным применение люминесцентного анализа для решения многих важных практических задач в геологической разведке, например на нефть, при сортировке продукции, в палеонтологии, в криминалистической практике (исследования пятен крови, надписей невидимыми чернилами) и т. д.

Часто люминесцентный анализ удается применить, даже если интересующее нас соединение не люминесцирует. В этом случае подыскивается такой реактив, который, вступая в соединение с интересующим нас веществом, дает люминесцирующие продукты. Таким путем в пробах воздуха, взятых в стратосфере, было надежно определено относительное содержание озона, хотя общее его количество в пробе не превышало  $10^{-7}$  г.

Люминесценция помогает фотографировать спектры невидимых ультрафиолетовых лучей. Трудность этой задачи состоит в том, что даже при наличии приборов со специальной кварцевой оптикой проходящие через нее ультрафиолетовые лучи поглощаются желатиной фотопластины и не производят в эмульсии соответствующего действия. Затруднение устраняется тем, что фотопластина смазывается тончайшим слоем сильно флуоресцирующего машинного масла. Эта пленка превращает ультрафиолетовые лучи в видимые, которые не поглощаются желатиной и оказывают фотографическое действие. На аналогичном принципе основано

действие ультрафиолетового микроскопа, описанного в § 15. Люминесцентные краски все шире проникают в театральную живопись, позволяя создавать очень интересные «самосветящиеся» (т. е. светящиеся под действием невидимых лучей) декорации и картины, а также в цветное кино и телевидение.

Широкое применение нашли светящиеся составы или люминофоры, в которых фосфоресценция обусловлена обязательным присутствием активатора. Составы временного действия высвечиваются после предварительного облучения ультрафиолетовым или видимым светом.

Различными светящимися составами покрываются шкалы, циферблаты, указатели приборов, предназначенных для ночного использования. «Заряжаясь» днем, такие фосфоры высвечиваются в течение всей ночи.

Светящиеся составы постоянного действия обычно содержат ничтожные количества радиоактивных препаратов (0,001—0,050 мг на 1 г состава), которые являются непрерывно действующими возбудителями свечения.

В быту широкое применение получают люминесцентные электролампы. В § 34 рассматривались недостатки раскаленных тел как источников света. Было показано, что при тепловом излучении энергия испускается в широком диапазоне частот, причем на видимую область приходится небольшая доля энергии. В результате в лучших лампах накаливания световая отдача составляет около 10 лм/вт и коэффициент их полезного действия не превышает 3%. Для увеличения к. п. д. целесообразно использовать источники излучения с избирательной («селективной») светоотдачей в видимой области спектра. Такой светоотдачей обладают многие газы, в частности ртутные пары. Однако испускаемый последними свет имеет линейчатый спектр, расположенный в основном в фиолетовой и ультрафиолетовой областях, очень отличающийся по своему физиологическому восприятию от привычного непрерывного спектра.

Для улучшения спектрального состава таких газосветных ламп используется следующий метод, предложенный в 1920 г. С. И. Вавиловым. На внутреннюю поверхность трубки, в которой под действием холодного разряда светятся ртутные пары, наносится специально подобранная смесь фосфоров. Подбираются они так, чтобы их фосфоресценция, вызываемая ультрафиолетовым излучением ртути, по своему составу дополняла излучение ртутных паров в видимой области спектра до состава, наиболее близкого к спектру дневного света. Таким образом, в этих лампах используется не только непосредственно отдаваемое излучение паров ртути в видимой области, но и ультрафиолетовое излучение, трансформируемое фосфорами. Такие лампы, получившие название ламп дневного света, при спектральном составе излучения, весьма близком к составу дневного света, имеют к. п. д., приближающийся к 8—10%.

Кроме перечисленных выше типов люминесценции, следует указать еще на свечение тел под действием радиоактивных излучений. Огромная энергия, несомая  $\alpha$ -частицей, вызывает интенсивную вспышку — сцинтилляцию — на экране из сернистого цинка. Сцинтилляционные счетчики из кристаллов антра-

цена, NaJ, TlJ и др. позволяют считать отдельные элементарные частицы. Сцинтилляции в этом случае усиливаются с помощью описанных в § 36 фотоумножителей и регистрируются электрическим путем.

### § 41. Фотохимические явления. Фотография

Поглощение фотонов молекулами вещества может привести в некоторых случаях и к химическим превращениям. Эйнштейн в 1905 г. указал, что при таких фотохимических превращениях вещества каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы. Опыт подтвердил этот закон. Легко понять, что свет может вызвать такие превращения вещества, которые в обычных условиях требовали бы весьма высокой температуры. Действительно, комнатной температуре 290° К отвечает энергия поступательного движения молекул

$$\frac{3}{2} kT \approx 0,04 \text{ эв} = 6,4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж},$$

в то время как энергия фотона зеленого излучения ( $\nu = 6 \cdot 10^{14}$  гц)  
 $\epsilon = h\nu \approx 2,5 \text{ эв} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$

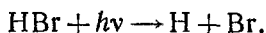
Таким образом, поглощение фотонов видимого излучения эквивалентно нагреванию до многих тысяч градусов. Понятно также, что чем меньше длина волны излучения, тем оно должно быть химически более активным.

Если для расщепления молекулы нужна энергия  $A$ , то для того, чтобы расщепление можно было произвести воздействием излучения, необходимо, чтобы энергия одного фотона была не меньше  $A$ .

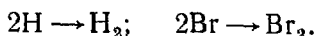
Следовательно, наименьшая частота химически активного излучения  $\nu_0$  равна  $\nu_0 = \frac{A}{h}$ .

Излучение меньших частот будет химически неактивно.

Примером реакции такого типа является разложение бромистого водорода светом



Свободные атомы водорода и брома затем соединяются:



Часто фотохимическое разложение молекул сопровождается вторичными реакциями. Примером реакций такого типа является реакция смеси водорода и хлора. Известно, что в темноте эти газы остаются механически смешанными, не вступают в химическое соединение. Мгновенная вспышка света приводит к бурной