

значение λ в формулу (14.1). Это дает $V = 2,103$ В. При дальнейшем увеличении ускоряющего напряжения появляются остальные линии спектра испускания натрия.

§ 15. Резонансное свечение и люминесценция

1. В добавление к предыдущему параграфу рассмотрим опыты Вуда (1868—1955) по возбуждению свечения в газах, начатые в 1904—1905 гг. В эвакуированный стеклянный баллон Вуд помещал кусочек металлического натрия. После нагревания баллон наполнялся парами этого металла. Конденсорная линза концентрировала на парах натрия свет от горелки, в пламя которой вводилась поваренная соль. Такой источник света обильно испускал две желтые линии D_1 и D_2 натрия с длинами волн $\lambda_{D_1} = 589,6$ нм и $\lambda_{D_2} = 589,0$ нм. На пути падающего пучка пары натрия начинали светиться ярким желтым светом, распространявшимся во все стороны, а не только в направлении падающего света. Спектроскопическое исследование показало, что свечение состоит из тех же двух желтых линий натрия D_1 и D_2 . Оказалось также, что линии D_1 и D_2 сильно поглощаются парами натрия. С повышением температуры, а следовательно, и плотности паров поглощение увеличивается. Глубина проникновения падающего света в пар уменьшается. Вследствие этого продольные размеры светящейся области сокращаются. При достаточной плотности паров свечение сосредоточивается в тонком поверхностном слое в месте вхождения падающего пучка света. При этом обе линии D_1 и D_2 расширяются и в конце концов сливаются.

Аналогичное явление Вуд наблюдал и в парах ртути. Возбуждающим светом служило ультрафиолетовое излучение ртути с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм. Конечно, во избежание сильного поглощения сосудов, содержащий ртутные пары, в этом случае должен быть изготовлен из кварца, а источником света может служить, например, ртутная кварцевая лампа. Оказалось, что ртутные пары сильно поглощают свет именно с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм, а затем переизлучают его во все стороны с той же длиной волны. Явление удалось наблюдать, освещая ртутные пары и второй линией ртути $\lambda = 185,0$ нм, хотя в этом случае наблюдение значительно труднее, так как указанная линия поглощается гораздо сильнее. Впоследствии удалось распространить наблюдения и на другие элементы. Не вызывает сомнения, что описанное явление существует во всех веществах, хотя его воспроизведение практически осложняется сильным поглощением и необходимостью иметь подходящий источник света.

2. В то время, когда Вуд наблюдал описанные явления, их, конечно, истолковывали классически. Атому свойственны определенные собственные частоты, с которыми он и излучает

спектральные линии. При освещении атома монохроматическим светом определенной частоты в нем возбуждаются вынужденные колебания, и атом начинает переизлучать свет с той же частотой. Этот эффект должен быть выражен особенно сильно, когда частота внешнего излучения совпадает с одной из собственных частот атома, т. е. при резонансе. Поэтому явление получило название *резонансного излучения* или *свечения*.

Конечно, приходящий в колебание атом может не только переизлучать полученную энергию, но, например, передавать ее без излучения окружающим атомам. Эта часть энергии в конце концов выделяется в виде тепла. Такой эффект проявится в ослаблении или тушении резонансного свечения. Он будет выражен тем сильнее, чем сильнее взаимодействие между атомами рассматриваемого газа. В частности, это произойдет при увеличении плотности газа или при добавлении к нему атомов постороннего вещества. Так, в парах ртути при давлении 0,001 мм рт. ст. резонансное свечение хорошо выражено. Но при добавлении водорода под давлением 0,2 мм рт. ст. интенсивность свечения убывает вдвое, а при дальнейшем добавлении водорода ослабевает еще значительно. Аналогично действует добавление и других газов.

3. Приведенное классическое толкование резонансного излучения на первый взгляд представляется весьма убедительным и единственно возможным. При критическом рассмотрении это оказывается не совсем так. Действительно, резонансное излучение не есть обособленное явление, а представляет частный случай более общего явления — *излучения спектральных линий*. В основе обоих этих явлений должен лежать один и тот же механизм. Происхождение спектральных линий и спектральных серий классическая физика объяснить не могла. Это удалось сделать только квантовой теории. Естественно думать, что и резонансное излучение должно иметь также квантовое истолкование. Последнее действительно существует и заключается в следующем.

Квант падающего света $h\nu$ должен возбудить атом, т. е. перевести его с нормального энергетического уровня \mathcal{E}_1 на выше лежащий уровень. Пусть \mathcal{E}_2 — ближайший уровень, лежащий выше \mathcal{E}_1 . Если $h\nu < \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$, то энергии светового кванта $h\nu$ недостаточно, чтобы перевести атом на уровень \mathcal{E}_2 . В этом случае возбуждение атома световым квантом невозможно. Для возбуждения уровня \mathcal{E}_2 необходимо, чтобы $\mathcal{E}_2 \leq \mathcal{E}_1 + h\nu$. Максимальное возбуждение будет происходить при условии $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 + h\nu$, когда вся энергия кванта $h\nu$ расходуется на возбуждение уровня \mathcal{E}_2 . Через короткое время атом с уровня \mathcal{E}_2 возвращается на ближайший нижележащий уровень, т. е. \mathcal{E}_1 . При этом излучается световой квант $h\nu' = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$. Таким образом, $\nu' = \nu$, т. е. частоты возбуждающего и переизлучаемого

света одинаковы. В этом и состоит резонансное излучение, если его рассматривать с квантовой точки зрения.

То обстоятельство, что в парах натрия наблюдается излучение не одиночной линии, а двух близких линий D_1 и D_2 , объясняется тем, что второй возбужденный уровень \mathcal{E}_2 атома натрия в действительности состоит из двух близко расположенных уровней.

С квантовой точки зрения, как и с классической, понятно и явление *тушения свечения* при увеличении концентрации газа. Действительно, атом, находящийся на возбужденном уровне \mathcal{E}_2 , может передать свою энергию без излучения окружающим атомам. Этот эффект усиливается с увеличением плотности газа или при добавлении к нему посторонних примесей.

Изложенное представляет только основную схему явления, но не охватывает всех его сторон. В частности, мы оставили в стороне все вопросы, связанные с уширением энергетических уровней и спектральных линий. Но это не входит в нашу задачу.

4. Постулаты Бора составляют основу для понимания явлений *люминесценции*, которые до этого оставались совершенно непонятными. Ответим сначала на вопрос, что такое люминесценция?

Все тела испускают электромагнитные волны, интенсивность и степень поляризации которых в различных участках спектра определяются температурой тела и его поглощательной способностью в соответствии с законом Кирхгофа (1824—1887). Такое излучение называется *температурным* или *равновесным*. Помимо температурного излучения, многие тела в результате различных внешних возбудителей дают избыточное излучение, не определяющееся температурой тела. Таково, например, свечение экрана в телевизоре, свечение газа в газоразрядной трубке при прохождении через него электрического тока, свечение сахара при раскалывании, свечение некоторых живых организмов (светлячков), свечение гниющего дерева и т. д. Все это — примеры *холодного свечения*. Такое *избыточное над температурным излучение называется люминесценцией, если его длительность после прекращения внешнего воздействия (послесвечение) значительно превышает период световых колебаний*.

Первая часть этого определения и самый термин «люминесценция» были введены Е. Видеманом (1826—1899). Вторая часть — критерий длительности — был введен С. И. Вавиловым, чтобы отличить люминесценцию от более кратковременных явлений вторичного излучения — отражения и рассеяния света, тормозного излучения заряженных частиц, излучения Вавилова — Черенкова и пр. Конечно, этот критерий не определен вполне жестко и может служить только для *общей ориентировки*. В ряде случаев он не позволяет провести резкую грань между люминесценцией и нелюминесценцией. Раньше явления люминесценции делили на *флуоресценцию* и *фосфоресценцию*. Под флуоресценцией понимали излучение, прекращающееся мгновенно после прекращения действия вызывающего его внешнего возбудителя. Если же свечение продолжается некоторое время и после удаления возбудителя, то его называли фосфоресценцией. В свете более поздних исследований было выяснено, что никакой принципиальной разницы между флуоресценцией и фосфоресценцией нет. Различие между ними чисто количественное — по времени длительности послесвечения. Поэтому указанное деление потеряло смысл. Термин «флуоресценция» применяется и сейчас, но только для того, чтобы качественно подчеркнуть кратковременность свечения. Например, длительность резонансного свечения разреженных газов, как показали специальные измерения, порядка 10^{-8} — 10^{-9} с.

К приведенному определению люминесценции следует добавить некоторые замечания. Поскольку температура — *макроскопическое понятие*, разделять полное излучение на температурное и люминесценцию имеет смысл не для отдельных молекул и атомов, а *только для их совокупностей* — тел, имеющих определенную температуру. Если состояние тела столь неравновесно, что говорить об его температуре не приходится, то в этом случае нельзя говорить и о температурном излучении, и о люминесценции. Так будет и при свечении отдельных атомов и молекул. По этой причине для свечения газов, исследованного Вудом, мы предпочли нейтральный термин «резонансное излучение» вместо часто употребляемого термина «резонансная флуоресценция». Действительно, такое свечение наблюдается и в разреженных газах. Термин же «резонансная флуоресценция» оправдан, когда речь идет о свечении сравнительно плотных газов.

Вещества, в которых возбуждается люминесценция, называются *люминофорами*. По методу возбуждения свечения различают:

- 1) *фотолюминесценцию* — люминесценцию, возникающую при освещении люминофора видимым или ультрафиолетовым светом;
- 2) *рентгенолюминесценцию* — свечение люминофора при облучении его рентгеновскими или γ -лучами;
- 3) *катодолюминесценцию* — свечение люминофора при бомбардировке его электронами (катодными лучами);
- 4) *радиолюминесценцию* — свечение под действием ядерных излучений: α -частиц, β -частиц, γ -лучей, протонов и т. д.;
- 5) *электролюминесценцию* — свечение люминофора, например газонаполненной вакуумной трубки, в электрическом поле;
- 6) *хемилюминесценцию* — свечение тел при химических реакциях;
- 7) *триболюминесценцию* — свечение, возникающее при растирании, раздавливании или раскалывании некоторых кристаллов (например, сахара);
- 8) *кандолюминесценцию* — свечение (но не температурное), возникающее при помещении некоторых веществ в пламя, например в пламя газовой горелки.

5. Оставляем в стороне вопрос о полноте и обоснованности этого списка. Вопросам люминесценции, и даже ее отдельным видам, посвящена обширная специальная литература, и мы не можем входить в их обсуждение. Существенно только отметить *квантовый характер люминесценции*. Как и всякое излучение, люминесценция возникает в результате квантовых переходов излучающей системы с каких-то возбужденных энергетических уровней на уровни более низкие. С этой точки зрения становится понятным один из характерных признаков люминесценции — *длительность свечения*, — ибо многие тела могут находиться в возбужденных состояниях длительное время. Характер люминесценции определяется структурой энергетического спектра тела, средним временем его пребывания в возбужденных состояниях, правилами отбора при поглощении и излучении света и т. д.

Для фотолюминесценции Стоксом (1819—1903) в 1852 г. было установлено правило, согласно которому *длина волны λ' света люминесценции больше длины волны λ возбуждающего света*. Это правило указывает на квантовый характер фотолюминесценции. Действительно, если квант возбуждающего света переводит систему с нормального уровня \mathcal{E}_1 на возбужденный уровень \mathcal{E}_2 , то $\mathcal{E}_2 \leq \mathcal{E}_1 + h\nu$. При обратном возвращении системы на прежний уровень \mathcal{E}_1 частота излучаемого света будет $\nu' = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/h$, а потому $\nu' \leq \nu$. Система может вернуться с уровня \mathcal{E}_2 не на прежний уровень \mathcal{E}_1 , но на уровень, лежащий несколько выше. Тогда тем более $\nu' < \nu$.

Однако правило Стокса допускает исключения. Допустим, что световой квант переводит систему с какого-то возбужденного уровня \mathcal{E}'_1 на вышележащий уровень \mathcal{E}'_2 . Тогда, конечно, $\mathcal{E}'_2 \leq \mathcal{E}'_1 + h\nu$. Но так как $\mathcal{E}'_1 > \mathcal{E}_1$, то может случиться, что $\mathcal{E}'_2 > \mathcal{E}_1 + h\nu$. В этом случае при возвращении системы на невозмущенный уровень \mathcal{E}_1 будет испускаться квант с частотой $\nu' > \nu$.