

# 32 ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Відомо, що існують різні види випромінювання речовини: випромінювання заряджених частинок, які рухаються з прискоренням, теплове випромінювання, відбивання і розсіювання світла тощо. Ці та інші види випромінювання характеризуються відповідними квантовими переходами із станів з більшою енергією в стани з меншою енергією. Наприклад, теплове випромінювання тіл зумовлене переходами із квантових збуджених станів, розподіл яких однозначно визначається температурою. Всі інші види випромінювання не визначаються істотно і однозначно температурою, тому таке випромінювання часто називають холодним випромінюванням. До холодного випромінювання, зокрема, відносять і люмінесценцію.

**Люмінесценцію називають надлишок випромінювання тіла при певній довжині хвилі над його тепловим випромінюванням.** Таке визначення впливає, наприклад, з такого експериментального факту. При кімнатних (і нижчих) температурах усі тіла випромінюють світло в далекій інфрачервоній ділянці спектра, а у видимій частині вони практично не випромінюють ніякого світла. Якщо ж взяти розчин барвника у воді при кімнатній температурі і освітити його ультрафіолетовим промінням, то він світитиметься видимим світлом і кольором, який залежить від природи барвника. Отже, світіння барвника значно перевищує його температурне випромінювання. Світіння барвника і є люмінесцентним свіченням.

Найбільш загальне визначення люмінесценції дав С.І. Вавилов: **люмінесценція – це нерівноважне випромінювання збуджених частинок, яке визначається як надлишок над температурним випромінюванням в певній спектральній ділянці і має тривалість, більшу за  $10^{-11}$  с (тобто, значно більшу за період світлових коливань).** Однак, ознака за тривалістю виявляється іноді недостатньою, наприклад, щоб відділити резонансне розсіювання світла при великій тривалості життя збуджених станів так званої резонансної флуоресценції.

Люмінесцентне випромінювання є нерівноважним випромінюванням. Це означає, що для його підтримки до тіла весь час слід підводити енергію збудження, що можна здійснити різними способами.

## § 32.1. Класифікація і механізм люмінесценції

Люмінесценцію поділяють на групи за методами її збудження.

**Фотолюмінесценція** – це світіння, яке виникає під дією видимого світла або ультрафіолетових променів.

**Катодолюмінесценція** – світіння, зумовлене дією катодних променів (швидких електронів).

**Рентгенолюмінесценція** – свічення під дією рентгенівських променів (частинні випадки радіоломінесценції, зумовленої впливом проникаючої радіації).

**Електролюмінесценція** – свічення, яке виникає при збудженні електричним полем.

**Хемілюмінесценція** – свічення речовини при протіканні хімічних реакцій. Наприклад, свічення, яке виникає при окисленні фосфору. Хімічними процесами обумовлено і свічення, яке виникає в різних живих організмах. Цю різновидність хемілюмінесценції називають

**біоломінесценцією** (свічення моллюсків, світлячків, риби під час гниття тощо).

Відомі також **триболомінесценція** – свічення, яке виникає під впливом механічних дій, зокрема, внаслідок тертя деяких речовин; **кристалоломінесценція** – свічення при механічному стиску кристалів; **акустоломінесценція** – свічення при дії механічної хвилі на кристал і пов'язана з нею **акустоінжекційна люмінесценція**, яка обумовлена акустоелектричною інжекцією електронів і дірок з металічного контакту в п'єзокристал під дією акустичної хвилі; **сонолюмінесценція** – свічення, яке виникає при проходженні ультразвукових хвиль в рідких розчинах.

За тривалістю свічення процеси люмінесценції умовно поділяють на два види: **флуоресценцію і фосфоресценцію**. Флуоресценцією називають люмінесценцію з тривалістю свічення порядку  $10^{-8} - 10^{-9}$  с. Флуоресцентне свічення припиняється відразу після припинення дії на речовину. Флуоресценція характерна для багатьох речовин, переважно рідин і газів. Під фосфоресценцією розуміють свічення, яке продовжується тривалий час (від  $10^{-8}$  с до декількох годин) після припинення дії збудника свічення. Таке тривале вивічування мають деякі тверді тіла, які називають **фосфорами**. Зауважимо, що люмінесцентне випромінювання є некогерентним, оскільки окремі акти випромінювання відбуваються незалежно один від одного. При цьому на відміну від резонансного розсіяння світла (і процесів когерентного випромінювання світла) в люмінесценції не зберігається зв'язок між фазами збуджуючого світла і світла, що резонансно випромінюється.

За механізмом елементарних процесів розрізняють резонансну, спонтанну, вимушену (стимулюючу) та рекомбінаційну люмінесценцію.

**Резонансна люмінесценція.** Механізм резонансної люмінесценції характеризується такими процесами. При збудженні люмінесценції атом, поглинаючи енергію, переходить з основного рівня 1 (рис. 32.1) на збуджений рівень 3. В атомах багатьох речовин (Hg, Na, Cd, ...), простих молекулах і домішкових атомах, люмінесцентне випромінювання може відбуватися безпосередньо при переході  $3 \rightarrow 1$  (цей перехід на рис. 32.1 позначений пунктиром). В цьому випадку частоти люмінесцентного випромінювання і збуджуючого світла співпадають, тобто випромінювання є резонансним. Резонансна люмінесценція характерна для одноатомних парів і газів.

**Спонтанна люмінесценція.** При взаємодії збудженого атома з оточуючими його атомами він може передати їм частину своєї енергії і перейти на рівень 2 (перехід  $3 \rightarrow 2$ , безвипромінювальний перехід, рис. 32.1). При наступному переході  $2 \rightarrow 1$  і відбувається люмінесцентне випромінювання, яке називають **спонтанною (самовільною) люмінесценцією**, оскільки всі описані вище переходи відбуваються спонтанно (самовільно).

**Вимушена (стимульована) люмінесценція.** В деяких випадках збуджений атом (молекула), перш ніж перейти на рівень випромінювання 2 (рис. 32.2), переходить на рівень 4, який є метастабільним. Для переходу на рівень 2, з якого відбувається люмінесценція при переході на рівень 1, атому потрібно надати деяку додаткову енергію. Це можна здійснити за рахунок теплової енергії або енергії світла. Люмінесценцію, яка виникає при таких процесах, називають **вимушеною (стимульованою, іноді її називають метастабільною)**.

Із рис 32.1 і 32.2 видно, що частина енергії збудження витрачається на тепло внаслідок безвипромінювальних переходів (переходу  $3 \rightarrow 2$  (рис. 32.1) і  $3 \rightarrow 4$  (рис. 32.2)), вна-

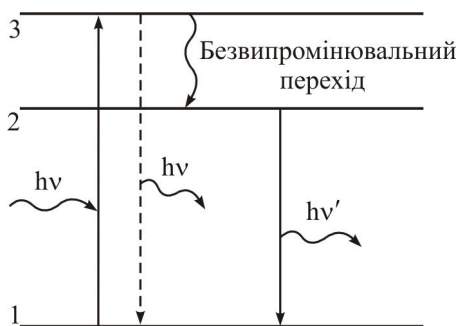


Рис. 32.1

лідок чого частота випроміненого світла (перехід 2→1) менша, ніж поглинутого:

$$\nu_{\text{л}} = \nu_{\text{пог}} - \frac{\Delta W}{h}, \quad (32.1)$$

де  $\nu_{\text{л}}$  – частота люмінесцентного випромінювання,  $\nu_{\text{пог.}}$  – частота поглинутого світла,  $\Delta W$  – енергія, яка перетворюється в тепло,  $h$  – стала Планка. Цей експериментальний факт

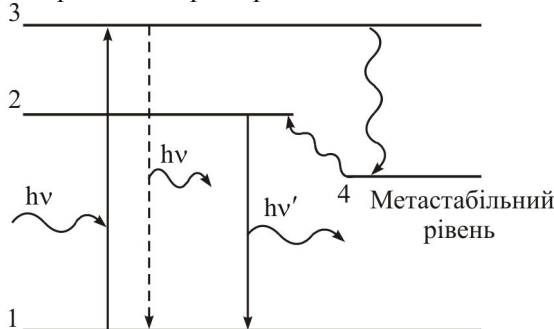


Рис. 32.2

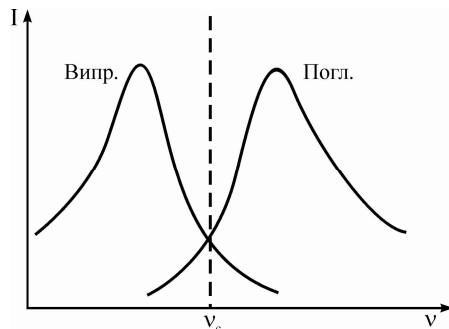


Рис. 32.3

лежить в основі так званого закону Стокса, відповідно якого спектр флуоресценції (випромінювання) зсунутий в бік більш довгих хвиль в порівнянні зі спектром поглинання (рис. 32.3).

Можливі процеси, коли випромінюючий атом (молекула) отримує додаткову енергію від інших атомів (молекул), тоді випромінений фотон буде мати більшу частоту. Таке випромінювання називається **антистоксовим випромінюванням**. Ця додаткова енергія може бути як енергією теплового руху атомів (молекул) так і результатом сумування енергії збудження – передачі енергії, поглиненої декількома атомами одному випромінюючому атомові.

**Рекомбінаційна люмінесценція** відбувається в результаті випромінювальної рекомбінації частинок (наприклад, вільних електронів і дірок в напівпровідниках), які виникли при поглинанні енергії збуджуючого світла.

Всі ці види (типи) люмінесценції характерні для випромінювання окремих атомів, молекул або іонів речовини, які **слабо** взаємодіють між собою і при збудженні й випромінюванні поведуть себе майже **незалежно**. При цьому всі процеси від моменту поглинання до випромінювання відбуваються в окремих атомах, іонах, молекулах. Світіння таких речовин називають **світінням дискретних центрів**. Сюди перш за все слід віднести пари і гази, а також рідини і розчини, молекули яких слабо взаємодіють між собою. Щоправда, рекомбінаційна люмінесценція відбувається не тільки в окремих атомах, вона може відбуватися і в значному об'ємі речовини, особливо, в твердих тілах. В кристали внаслідок збудження відокремлюються позитивні і негативні заряди (електрони, іони, дірки тощо). Наступна їх рекомбінація супроводжується випромінюванням. Таким чином, рекомбінаційне висвітлювання може відбуватися як в окремих атомах чи іонах, так і в кристалах речовини, де воно має **колективний (кооперативний) характер**. Отже, у випадку рекомбінаційної люмінесценції розрізняють два класи світіння: так зване **світіння дискретних центрів і світіння речовини**.

Люмінесцювати можуть речовини у всіх агрегатних станах – гази і пари, розчини органічних речовин, скла, кристалічні речовини за виконання основної умови – наявності дискретного спектра. Речовини з неперервним енергетичним спектром (наприклад, метали в конденсованому стані) не люмінесцюють, оскільки в них енергія збудження неперервним чином переходить в теплоту. Крім того, для виникнення люмінесценції імовірність випро-

мінювальних переходів повинна перевищувати імовірність безвипромінювальних переходів. Співвідношення між цими ймовірностями визначає ефективність люмінесценції. Інтенсивність люмінесценції залежить від інтенсивності збудження, тому вона не може слугувати характеристикою люмінесценції.

Для кількісної характеристики люмінесцентної здатності тієї чи іншої речовини користуються поняттям квантового виходу люмінесценції  $\eta_{\text{кв}}$ . **Квантовим виходом називають відношення числа квантів люмінесценції  $N_{\text{л}}$  до кількості квантів  $N_{\text{н}}$ , що поглинаються:**

$$\eta_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{л}}}{N_{\text{н}}}. \quad (32.2)$$

Крім поняття квантового виходу, часто користуються поняттям **енергетичного виходу люмінесценції**

$$\eta_{\text{ен}} = \frac{W_{\text{л}}}{W_{\text{н}}}, \quad (32.3)$$

де  $W_{\text{л}}$  і  $W_{\text{н}}$  – відповідно, енергія люмінесценції і поглинання (випромінювання). Оскільки,  $W_{\text{н}} = h \langle \nu_{\text{н}} \rangle N_{\text{н}}$ ,  $W_{\text{л}} = h \langle \nu_{\text{л}} \rangle N_{\text{л}}$ , то

$$\eta_{\text{ен}} = \eta_{\text{кв}} \frac{\langle \nu_{\text{л}} \rangle}{\langle \nu_{\text{н}} \rangle}, \quad (32.4)$$

де  $\langle \nu_{\text{л}} \rangle$  і  $\langle \nu_{\text{н}} \rangle$  – середні значення частот люмінесценції і поглинутого випромінювання, відповідно.

В залежності від частоти світла, збуджуючого люмінесценцію, квантовий вихід може бути меншим, рівним або більшим за одиницю. В першому випадку не кожний поглинутий фотон викликає свічення. В другому випадку ( $\eta_{\text{кв}} = 1$ ) кожному поглинутому фотону відповідає фотон люмінесценції. Однак, і в цьому випадку відбувається втрата енергії ( $\eta_{\text{ен}} < 1$ ). Це означає, що частота фотона люмінесценції менша за частоту поглинутого фотона ( $\nu_{\text{л}} < \nu_{\text{н}}$ ). **Подібну втрату енергії називають стоксівською.**

Якщо для збудження люмінесценції застосувати короткохвильове (ультрафіолетове або рентгенівське) випромінювання, енергія якого достатня для збудження не одного, а двох і більше центрів свічення, то це може призвести до того, що квантовий вихід може стати більшим за одиницю ( $\eta_{\text{кв}} > 1$ ). Це означає, що один поглинутий фотон може викликати випромінювання двох, трьох і більше фотонів. Однак, очевидно, що середня енергія люмінесценції середовища буде меншою за поглинуту.

**Експерименти показують, що далеко не всі молекули, які при поглинанні світла перейшли у збуджений стан, випромінюють кванти люмінесценції. Частина їх, залежно від умов, в яких перебуває речовина, втрачає здатність випромінювати. Якщо кількість таких молекул є достатньо велика, то люмінесценція гаситься.**

### § 32.2. Застосування люмінесценції

**Практичні застосування люмінесценції – найрізноманітніші.** Явище люмінесценції дало змогу створити джерела світла, які мають значні переваги перед лампами розжарювання. Люмінесцентні лампи не потребують нагрівання, дають випромінювання в порівняно вузькій спектральній ділянці і дуже економічні. Випромінювання ламп розжарювання у діапазоні видимої ділянки спектра становить лише близько 3 – 5% витрачуваної енергії, а

світловіддача ламп розжарювання складає 10 – 12 лм/Вт. Так звані люмінесцентні лампи високого тиску мають у видимій ділянці спектра світловіддачу до 40 лм/Вт, а натрієві лампи, в яких пара натрію світиться під дією електричного розряду, мають світловіддачу порядку 60 лм/Вт.

Для отримання випромінювання близького за складом до денного світла, застосовують лампи високого тиску у формі трубок, внутрішню поверхню яких покривають сумішшю люмінесціюючих речовин. Такі лампи називають **лампами денного світла**.

На явищі люмінесценції ґрунтується **люмінесцентний аналіз**, який поділяється на **люмінесцентний аналіз виявлення і хімічний люмінесцентний аналіз**.

Люмінесцентний аналіз виявлення застосовується в **палеонтології** (дослідження деталей відбитків рослин і тварин, які включені в осадові породи), в **біології** (виявлення і вивчення власних свічень мікрооб'єктів), в **археології** (дослідження стертих і зіпсованих в окремих місцях написів старовинних рукописів) тощо.

Хімічний люмінесцентний аналіз дозволяє встановити наявність атомів того чи іншого хімічного елемента в складній речовині за їх свіченням (якісний хімічний люмінесцентний аналіз). Хімічний люмінесцентний аналіз має ряд переваг перед звичайним спектральним аналізом. Люмінесцентний аналіз, на відміну від звичайного спектрального аналізу, не супроводжується розкладом на елементи досліджуваної речовини, і для роботи потрібна дуже мала кількість матеріалу (до  $10^{-15}$  г). Висока чутливість люмінесцентного аналізу дає можливість виявляти наявність мізерних домішок порядку  $10^{-11}$  г в 1 г досліджуваної речовини. Це робить можливим використовувати люмінесцентний аналіз при дослідженнях в медицині, біології, агротехніці тощо.

Біоломінесценція дозволяє отримувати інформацію про процеси, які відбуваються у клітинах на молекулярному рівні. По люмінесценції можна вивчати хімічні перетворення і міжмолекулярні взаємодії.

Слід відзначити також інші відомі практичні застосування люмінесценції: дефектоскопія, рентгеноскопія, сцинтиляційні лічильники, електронні прилади, екрани (в осцилографах, телевізорах, локаторах і т.д.), люмінесцентні фарби і лазерні матеріали.