United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization

INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015

1. Люмінесценція і її застосування 3
2. Визначення люмінесценції 4
3. Природа люмінесценції 5
4. Шкала електромагнітних хвиль 6
5. Люмінесцентні об'єкти 8
6. Класифікація люмінесценції за типом збудження 9
7. Основні типи люмінесценції 10
8. Спектри люмінесценції 11
9. Діаграми Яблонського 12

Люмінесценція і її застосування

Люмінесценція (від лат. *lumen*, род. відмінок *luminis* — світло и *-escent* — суфікс, що означає слабку дію) — нетеплове світіння речовини, що відбувається після поглинання енергії збудження. Вперше люмінесценція була описана в XVIII столітті. Термін "люмінесценція" був введений Е. Відеманном в 1889 р.

Спочатку явище люмінесценції використовувалося при виготовленні світних фарб та світлових сумішей на основі так званих фосфорів, для нанесення на шкали приладів, призначених для використання в темряві. Особливої уваги в СРСР люмінесценція не приваблювала аж до 1948 року, коли академік С. В. Вавилов на сесії Верховної ради запропонував розпочати виготовлення економічних люмінесцентних ламп і використовувати люмінесценцію в аналізі хімічних речовин. У побуті явище люмінесценції використовується найчастіше в люмінесцентних лампах “ денного світла ” та електронно-променевих трубках кінескопів. На використанні люмінесценції засноване явище підсилення світла, експериментально підтверджене роботами В. А. Фабриканта і лежить в основі науково-технічного напряму квантової електроніки, конкретно знаходить своє застосування в підсилювачах світла і генераторах стимульованого випромінювання (лазерах).

Визначення люмінесценції

Будемо називати “ люмінесценцією надлишок над тепловим випромінюванням тіла в тому випадку, якщо це надмірне випромінювання має кінцевою тривалістю приблизно 10^{-10} секунд і більше ”. Таке канонічне визначення люмінесценції, було сформульовано академіком С. В. Вавиловим в 1948 році. Це означає, що яскравість люмінесцентного об'єкту в спектральному діапазоні хвиль його випромінювання істотно більше, ніж яскравість абсолютно чорного тіла у цьому ж спектральному діапазоні, і що має ту ж температуру, що і люмінесцентне тіло.

Перша частина визначення дозволяє відрізнити люмінесценцію від теплового випромінювання, що особливо важливо при високих температурах, коли термовипромінювання набуває великої інтенсивності. Важливою особливістю люмінесценції є те, що вона здатна проявлятися при значно більш низьких температурах, так як звичайно не використовує теплову енергію випромінюючої системи. За це люмінесценцію часто називають “ холодним світінням “. Критерій тривалості, який запропоновано Льовшиним і введено Вавиловим, дозволяє відокремити люмінесценцію від інших видів нетеплового випромінювання: розсіювання і відображення світла, комбінаційного розсіювання, випромінювання Черенкова. Тривалість їх менше періоду коливання світлової хвилі (тобто $<10^{-10}$ с).

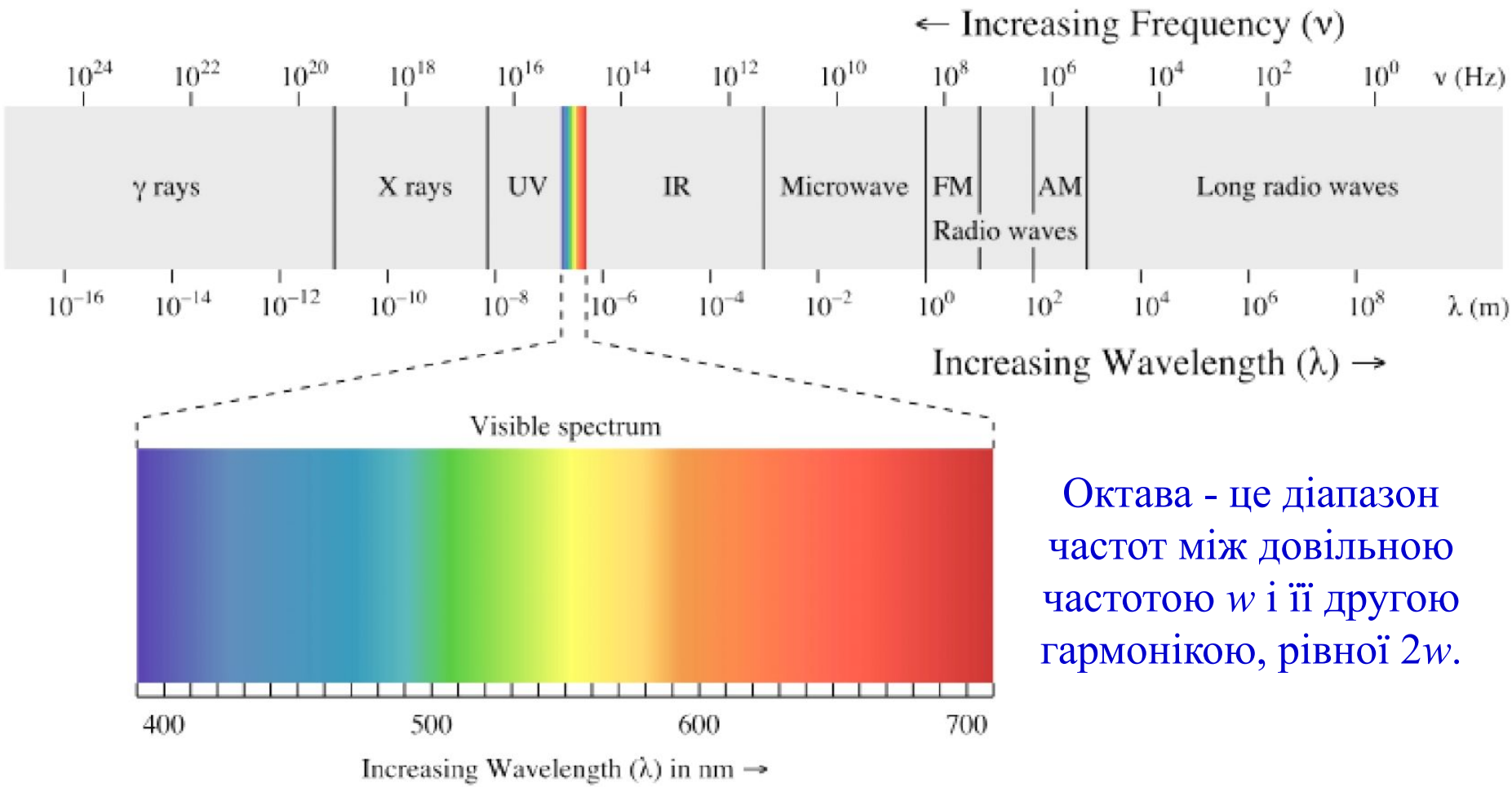
*

Природа люмінесценції

Фізична природа люмінесценції полягає в випромінювальних переходах електронів атомів або молекул із збудженого стану в основний. При цьому причиною їх початкового збудження можуть бути різні фактори: зовнішнє випромінювання, температура, хімічні реакції та ін. Речовини, що мають делокалізовані електрони (сполучені системи), характеризуються найсильнішою люмінесценцією. Антрацен, нафталін, білки, що містять ароматичні амінокислоти і деякі простетичні групи*, багато пігменти рослин і зокрема хлорофіл, а також ряд лікарських препаратів володіють яскраво вираженою здатністю до люмінесценції. Органічні речовини, що здатні давати люмінесцентні комплекси зі слабко люмінесцуючими неорганічними сполуками, часто використовуються в люмінесцентному аналізі. Так, у люмінесцентної титриметрії часто застосовується речовина флуоресцеїн. Спочатку поняття люмінесценція відносили тільки до видимого світла. Зараз воно застосовується до випромінювання в інфрачервоному, видимому, ультрафіолетовому та рентгенівському діапазонах.

*Простетична група — небілковий (і не похідний від амінокислот) компонент, ковалентно-зв'язаний з білком, який виконує важливу роль у біологічній активності відповідного білка. Простетичні групи можуть бути органічними (вітаміни, вуглеводи, ліпіди) або неорганічними (наприклад, іони металів).

Шкала електромагнітних хвиль



Октава - це діапазон частот між довільною частотою *w* і її другою гармонікою, рівної 2*w*.

Ширина оптичного діапазону по частоті становить приблизно *18 октав*, з яких на діапазон видимого світла припадає приблизно одна октава (λ = 400 -760 нм), на ультрафіолет припадає понад 5 октав (λ = 10 - 400 нм), а на инфрачервоне випромінювання - 11 октав (λ = 760нм – 1 мм).

*

Шкала електромагнітних хвиль

ІЧ область за звичай умовно поділяють на ближню (0,74—2,5 мкм), середню (2,5— 50 мкм) і далеку (50-2000 мкм).УФ область поділяють на ближню (400-300 нм), середню (300 — 200 нм), дальню (200-122 нм) і екстремальну (121-10 нм). З урахуванням біологічної дії УФ ділять на УФ-А (400-315 нм), УФ-В (315-280 нм) і УФ-С (280-100 нм).

Ньютон розділив видиме світло на сім кольорів: червоний, оранжевий, жовтий, зелений, блакитний, індиго і фіолетовий. Число сім він вибрав з переконання (що походить від давньогрецьких софістів), що існує зв'язок між квітами, музичними нотами, об'єктами Сонячної системи і днями тижня.

Колір	**Довжини хвиль, нм**	**Діапазон частот, ТГц**	**Енергія фотонів, еВ**
Фіолетовий	380—440	790—680	2,82—3,26
Синій	440—485	680—620	2,56—2,82
Блакитний	485—500	620—600	2,48—2,56
Зелений	500—565	600—530	2,19—2,48
Жовтий	565—590	530—510	2,10—2,19
Оранжевий	590—625	510—480	1,98—2,10
Червоний	625—740	480—400	1,68—1,98

Люмінесцентні об'єкти

Багато форм природної люмінесценції були відомі людям дуже давно. Наприклад, свічення комах (світлячки), світіння морських риб і планктону, полярні сяйва, світіння мінералів, гниючого дерева та інших розкладаються органічних речовин. Зараз до природних форм додалося багато штучних способів збудження люмінесценції.

Тверді і рідкі органічні речовини, здатні люмінесціювати, називають люмінофорами (від лат. *lumen* — світло і грец. phoros — який несе), а неорганічні – фосфорами.

Щоб речовина була здатна до люмінесценції, її спектри повинні мати бути дискретними, тобто її енергетичні рівні мають бути розділені зонами заборонених енергій.

Тому метали у твердому і рідкому стані, які мають безперервний енергетичний спектр, не здатні до люмінесценції. Енергія збудження в металах безперервним чином переходить у тепло. Лише в короткохвильовому діапазоні метали можуть демонструвати рентгенівську флуоресценцію, тобто під дією рентгенівського збудження випромінювати вторинне рентгенівське випромінювання.

Класифікація люмінесценції за типом збудження

Фотолюмінесценція — світіння під дією світла (видимого і УФ- діапазону). Вона, в свою чергу, поділяється на:

флуоресценцію (час життя 10^{-9}-10^{-6} с) і *фосфоресценцію* (10^{-3}-10 с);

Хемілюмінесценція це світіння, що використовує енергію хімічних реакцій;

Катодолюмінісценція викликана опроміненням швидкими електронами (катодними променями);

Сонолюмінесценція це люмінесценція, яка викликана звуком високої частоти;

Радіолюмінесценція виникає при збудженні речовини іонізуючим випромінюванням;

Триболюмінесценція це люмінесценція, що виникає при розтиранні, роздавлюванні або розколюванні люмінофорів. Світло електричних розрядів, що мають місце між наелектризованими частинами, збуджує фотолюмінесценцію люмінофора.

Біолюмінесценції це здатність живих організмів світитися, досягається самостійно або за допомогою симбіонтів.

Електролюмінісценція виникає при пропусканні електричного струму через певні типи люмінофорів.

Кандолюмінесценція це є світіння розжарювання.

Термолюмінесценція це люмінесцентне світіння, що виникає в процесі нагрівання речовини. У науковій літературі часто використовується термін ”термостимульована люмінесценція”, скорочено ТСЛ, що одне і те ж.

Основні типи люмінесценції

В якості основних розрізняють такі види люмінесценції:

мономолекулярна люмінесценція — акти збудження та випромінювання світла відбувається у межах одного атома або молекули;

метастабільна люмінесценція — акти збудження та випромінювання світла відбувається у межах одного атома або молекули, але з участю метастабільного стану;

рекомбінаційна люмінесценція — акти збудження та випромінювання світла відбуваються внаслідок рекомбінації зарядових станів;

сенсибілізована люмінесценція — акти збудження та випромінювання світла відбуваються в результаті перенесення енергії електронного збудження від атомів (молекул) її донорів до атомів (молекул) її акцепторам.

колективна люмінесценція виникає як наслідок генерації і розпаду колективних станів (екситонів, плазмонів, збуджених димерів).

Спектри люмінесценції

Спектром люмінесценції називають залежність інтенсивності люмінесцентного випромінювання від довжини хвилі випромінюваного світла.

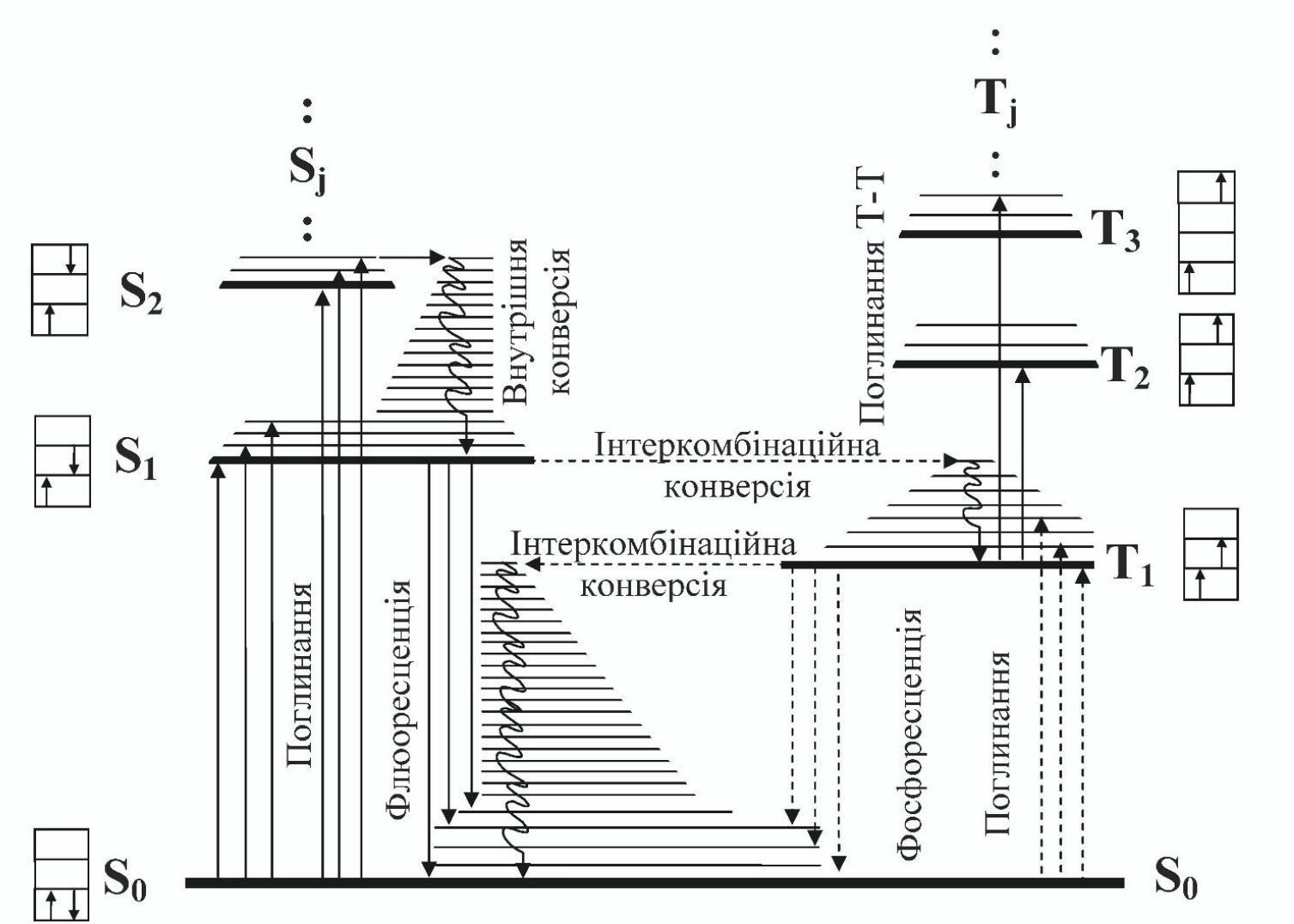
Атомні спектри є найбільш простими. Для них зазначена вище залежність визначається тільки електронною будовою атома.

Спектри молекул набагато складніші внаслідок того, що в молекулі реалізуються різні деформаційні і валентні коливання.

При охолодженні до наднизьких температур суцільні спектри люмінесценції органічних сполук, розчинених у певному розчиннику, перетворюються в квазілінійчаті. Це явище отримало назву ефекту Шпольского. Воно обумовлює зниження межі виявлення та підвищення вибірковості визначень, розширення числа елементів, які можна визначати люмінесцентним методом аналізу.

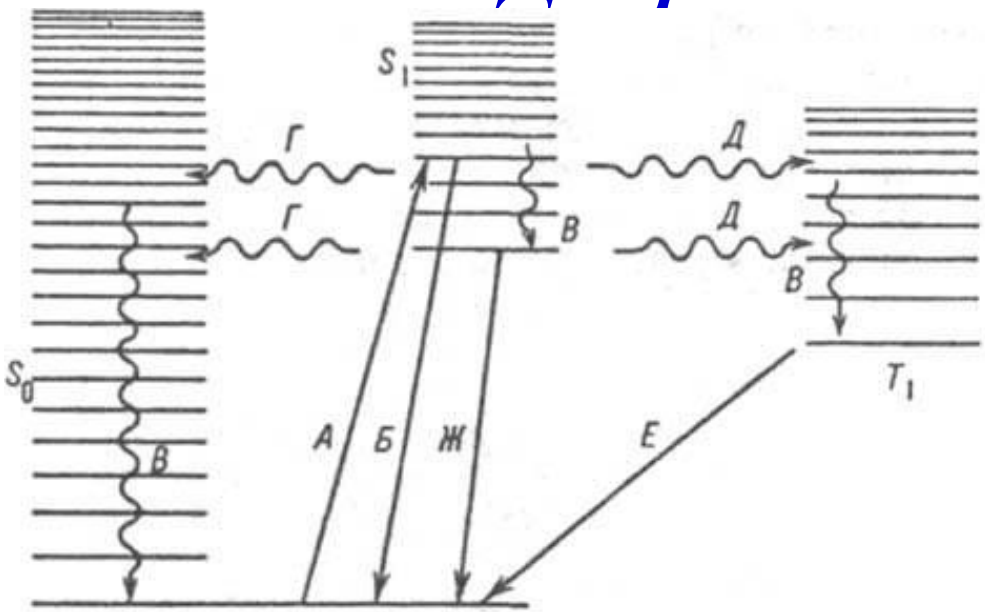
Початок експериментальному дослідженню спектрів поклав Е. Беккерель в середині XIX століття.

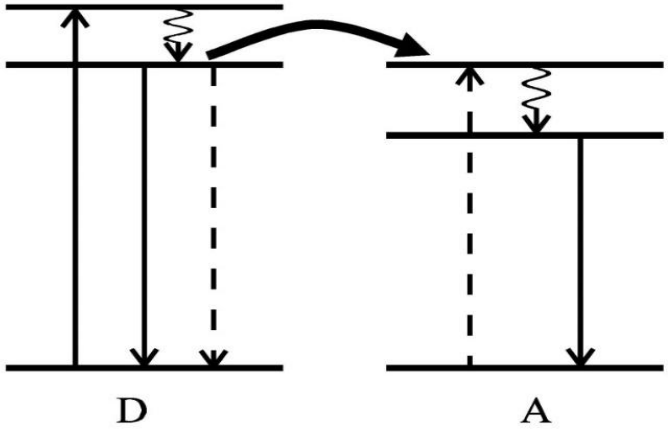
Діаграми Яблонського



Загальна схема нижчих енергетичних рівнів органічної молекули, що містить парне число електронів і не має орбітального виродження.

Діаграми Яблонського





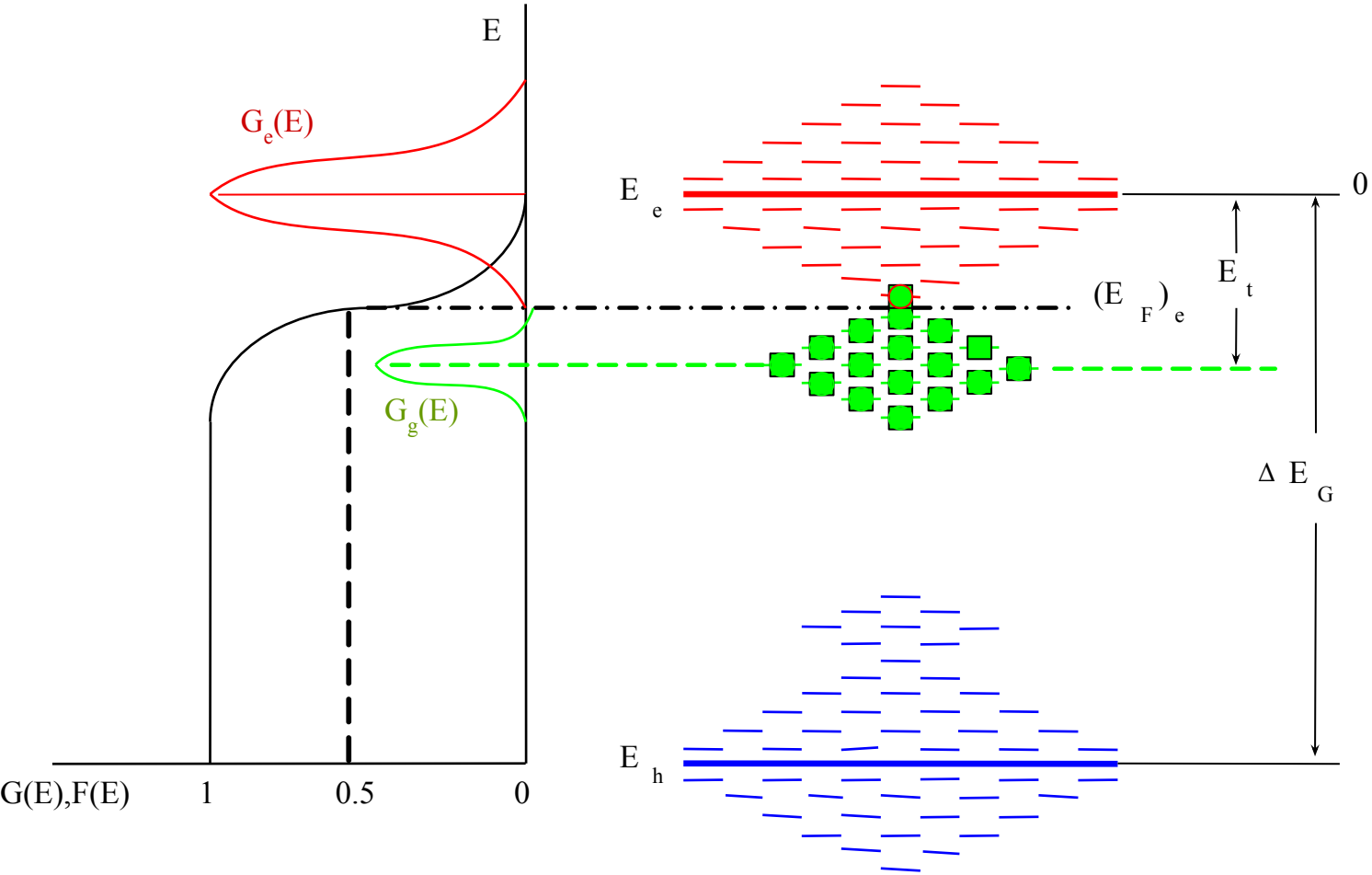
D і A, відповідно донор і акцептор енергії електронного збудження.

Квантові переходи між електронними станами молекули: основним синглетным (S_0), першим збудженим синглетным (S_1) та нижчим триплетним (T_1). Прямими лініями показані поглинання (А) та випромінювальні переходи: Б - резонансна флуоресценція, Е-фосфоресценція. Ж - флуоресценція. Хвилясті лінії - це безвипромінювальних переходів (В-коливальна релаксація, Р - внутрішня конверсія, Д - интеркомбинационная конверсія) часток між конфігураціями ядер, що відповідають правим і лівим ізомеру, є поясненням рацемізації* оптичних ізомерів.

*Рацемізація- це перетворення оптично активної речовини в суміш однакової кількості дзеркальних зарядів двох різновидів (энатиоморфов)

*

Діаграми Яблонського

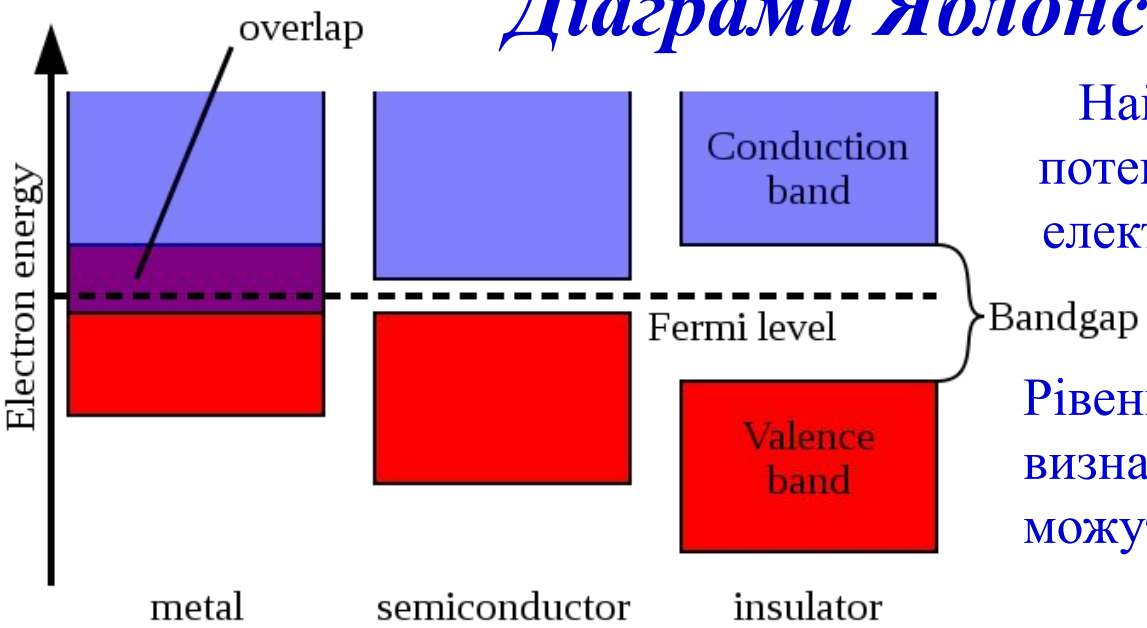


$G_e(E)$ – гаусів розподіл пасток на краю зони провідності;

$G_g(E)$ – гаусів розподіл пасток всередині щілини заборонених енергій ***ΔE_G***, с максимумом ***E_t***

Схематичне зображення енергетичних станів молекулярного кристала, що має два види розподілу пасток

Діаграми Яблонського



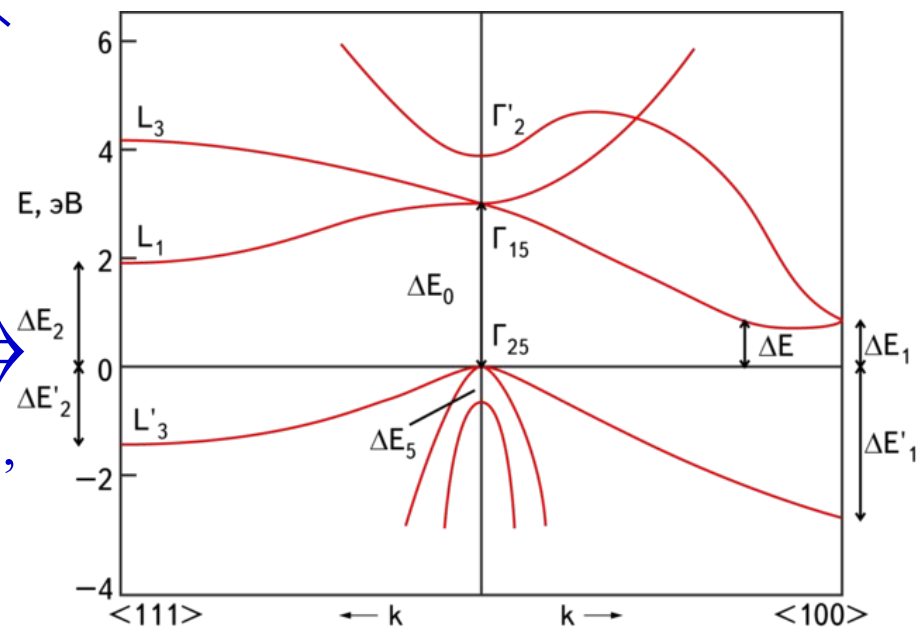
Найвищий енергетичний рівень потенційної ями в металі, зайнятий електронами при $T = 0$ називається рівнем Фермі.

Рівень Фермі в напівпровідниках визначає середню енергію носіїв, які можуть взяти участь у провідності

Типове уявлення зон металу, провідника і діелектрика у вигляді діаграми Яблонського ⇑

Схематичне зображення зонної структури кремнію не є діаграмою Яблонського. ⇒

Ширини заборонених зон дорівнюють:
$\Delta E = 1{,}12$ eB, $\Delta E_0 = 3{,}4$ eB, $\Delta E_5 = 0{,}035$ eB,
$\Delta E_1 = 1{,}2$ eB, $\Delta E'_1 = 3{,}1$ eB,
$\Delta E_2 = 1{,}9$ eB, $\Delta E'_2 = 2{,}2$ eB



*

*

*