

1. Основні закони люмінесценції	2
2. Про теорему Паулі	4
3. Люмінесценція систем з різною силою зв'язку (згідно із Т. Фьорстером)	5
4. Вихід люмінесценції (закони Вавилова)	6
5. Види гасіння люмінесценції	7
6. Інтенсивність люмінесценції	8
7. Зв'язок інтенсивності з вектором Пойнтінга	9
8. Поняття про адіабатичне наближення	13
9. Порівняння коливальних і обертальних спектрів молекул із їх електронними спектрами	17
10. Спонтанне і вимушене (індуковане) випромінювання	18
11. Потужність люмінесценції	23

Основні закони люмінесценції

Сталість спектра люмінесценції

Незалежно від способу збудження і довжини хвилі збуджуючого світла спектр люмінесценції залишається незмінним при даній температурі. Дане правило справедливо тільки в разі використання одних і тих середовища, що збуджується, і системи реєстрації випромінювання люмінесценції. Безліч дозволених енергетичних рівнів в атомі / молекулі, а також безліч довжин хвиль джерел збудження люмінесценції дозволяє для використовуюваного середовища отримувати безліч спектрів люмінесценції в різних областях спектру, не повторюють один одного.

Правило Стокса - Ломмеля

Закон Стокса мабуть перший закон люмінесценції (1852р.). Спектр люмінесценції, як правило, зміщено щодо спектра поглинання в сторону більш довгих хвиль. Це правило прийнято пояснювати втратою деякої частини поглиненої енергії на тепловий рух молекул. Існує, однак, антистоксовській люмінофор, що випромінює більш короткохвильове випромінювання, ніж падаюче. Як правило, один і той же речовина здатна випускати випромінювання як в стоксовій, так і в антистоксовій областях спектра щодо частоти збудливого люмінесценцію випромінювання.

Основні закони люмінесценції

Принцип Франка — Кондона (1925, 1926 г.)

Частина електричної енергії при поглинанні і випромінюванні світла має витратитися на збільшення коливань структури, перетворюючись у тепло. Явище спостерігається в результаті різкої зміни градієнта електричної енергії близько ядер при збудженні та релаксації.

Правило дзеркальної симетрії Льовшина

Спектральні лінії випромінювання і поглинання в координатах частоти є взаємним дзеркальним відображенням. Положення осі симетрії показує енергію чисто електронного переходу (0-0). Таку властивість мають в основному рідкі люмінофори; дослідження останніх років показали, що воно може бути справедливо і для середовищ в інших агрегатних станах.

Принцип Паулі

Два і більше тотожних ферміона не можуть одночасно знаходитися в одному квантовому стані (1925). Іншими словами, в межах однієї квантової системи може перебувати тільки один ферміон. Стан двох ферміонів має відрізнитися хоча б одним квантовим числом.

Про теорему Паулі

Теорема Паулі (1940) встановлює зв'язок спина зі статистикою. Згідно з теоремою Паулі поля, що описують частку з цілочисельним спіном, квантуються за статистикою **Бозе -Ейнштейна**, а поля, що описують частинки з напівцілочисельним спіном, квантуються згідно зі статистикою **Фермі-Дірака**.

Ці статистики були отримані в наближенні виродженого газу.

Якщо знижувати температуру газу, при постійній щільності, то починають проявлятися квантові ефекти, пов'язані з властивостями симетрії хвильових функцій тотожних частинок. Газ частинок вироджується. Це виродження настає при температурах, коли довжина хвилі де Бройля ($\Lambda = h / p$) для частинок, що рухаються з теплової швидкістю, стає порядку середньої відстані між ними. (Так, для частинки масою 1г, яка рухається зі швидкістю 1 м/с, $\Lambda = 10^{-18} \text{Å}$). Тобто якщо a - довжина розсіювання частинок ($\Lambda \gg |a|$), то отримуємо обмеження на температуру $T \sim 1\text{К}$. Нехай n_i це є середнє число часток в стані i , ε_i енергія стану i , μ це хімічний потенціал, який дорівнює енергії Фермі E_F при низьких температурах, тоді для ідеального газу **ферміонів (верхній знак)** і ідеального газу **бозонів (нижній знак)** виходить :

$$n_i = \frac{g_i}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] \pm 1} \quad (1)$$

Люмінесценція систем з різною силою зв'язку (згідно із Т. Фьорстером)

Дотримуючись Теодору Ферстеру, можна виділити три випадки надмолекулярного зв'язку: сильного, слабкого і дуже слабкого. Такий поділ обумовлено тим, що властивості багатьох систем в основному (не збудженому) стані можна вважати адитивними. Подібне твердження несправедливо для збуджених електронних станів.

Коли спектри поглинання і люмінесценції, фотохімічні властивості окремих компонент і систем, що складаються з них, істотно розрізняються, то реалізується випадок *сильного зв'язку*. Його причина - сильна делокалізація збудження, що охоплює всю систему. Характерний приклад такої системи - димери, іонні кристали.

У разі *слабкого зв'язку* коливальна структура спектрів зберігається, але індивідуальні рівні окремих компонент мають характеристичне розщеплення (наприклад, "давидівське" розщеплення для органічних монокристалів).

Випадок *дуже слабкого зв'язку* реалізується в системах, де не виявляється зміни в спектрах поглинання в порівнянні зі спектрами їх окремих компонент, але люмінесцентні і фотохімічні властивості системи можуть відрізнитися від аналогічних властивостей окремих компонент. Характерний приклад такої системи - це рідкі люмінесцентні системи.

Вихід люмінесценції (закони Вавилова)

Вихід одна з найважливіших характеристик люмінесценції. Виділяють квантовий і енергетичний вихід. Під *квантовим виходом* ϕ розуміють відношення середнього числа випромінених квантів (N_i) до числа поглинених (N_a)

$$\phi = N_i / N_a \quad (2)$$

Вавілов показав, що квантовий вихід в розчинах не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла. Це пов'язано з величезною швидкістю коливальної релаксації, в ході якої збуджена молекула передає надлишок енергії молекулам розчинника.

Енергетичний вихід Y це є відношення енергії, що випромінюють кванти ($N_i E_i$) до поглиненої енергії ($N_a E_a$). Він для світла з частотою ν дорівнює:

$$Y = N_i E_i / N_a E_a \quad (3) = \phi (\nu_i / \nu_a)$$

Відповідно до закону Вавилова енергетичний вихід з ростом довжини хвилі λ_a збуджуючого світла спочатку ($\lambda_a < \lambda_{lim}$) зростає пропорційно λ_a , потім стає постійним, і після деякої граничної довжини ($\lambda_a > \lambda_{lim}$) різко падає.

Види гасіння люмінесценції

Коли вихід люмінесценції менше одиниці, то кажуть про процеси гасіння.

Внутрішнє гасіння обумовлено безвипромінювальними переходами внутрішньої конверсії та коливальної релаксації. Найбільш яскраво воно проявляється в симетричних структурах з великим числом сполучених зв'язків, конформаційно - нежорстких структурах.

Температурне гасіння є різновидом внутрішнього. Під впливом температури здатність молекули деформуватися зростає, і, як наслідок, зростає ймовірність безвипромінювальних переходів.

Зовнішнє статичне гасіння виникає як наслідок взаємодії люмінесцентної сполуки з іншою молекулою і формуванням, як наслідок, не здатного до випромінювання продукту.

Динамічне гасіння спостерігається, коли збуджена молекула люмінофора вступає в сторонню реакцію і втрачає свої властивості

Концентраційні гасіння виникає в результаті поглинання молекулами речовини власного випромінювання

Інтенсивність люмінесценції

Інтенсивність - це скалярна фізична величина, що кількісно характеризує потужність, що переноситься хвилею в напрямку поширення. Чисельно інтенсивність дорівнює усередненої за період коливань хвилі потужності випромінювання, що проходить через одиничну площадку, розташовану перпендикулярно напрямку поширення енергії. У математичній формі це може бути виражене в такий спосіб:

$$I(t) = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} (4) \frac{dP}{d\mathcal{R}} dt$$

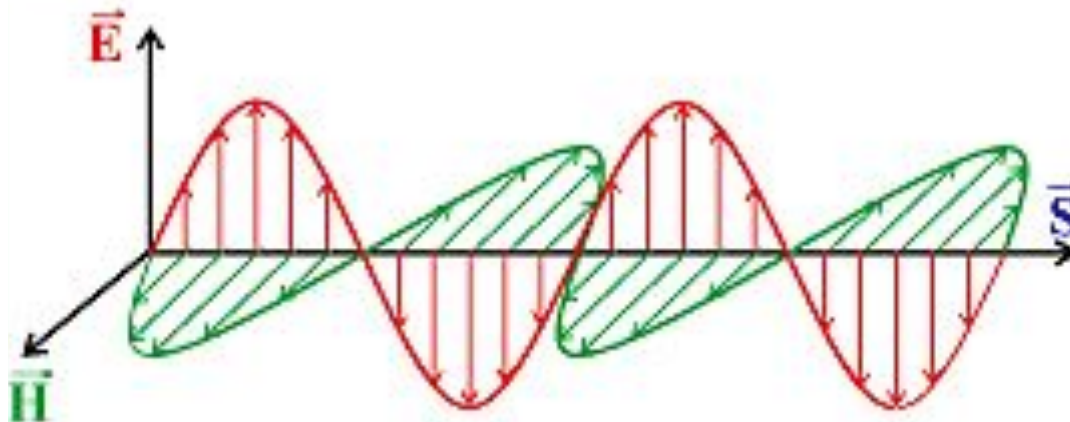
де T — період хвилі, а dP — потужність, що переноситься хвилею через площадку $d\mathcal{R}$.

Одиницею вимірювання інтенсивності в системі одиниць СІ є Вт / м², в системі СГС - ерг / с · см²

Зв'язок інтенсивності з вектором Пойнтінга

Електромагнітне випромінювання (наприклад, світло) являє собою сукупність хвиль, коливання в яких здійснюють напруженість електричного поля \vec{E} і магнітна індукція \vec{H} . Електромагнітні хвилі переносять енергію електромагнітного поля. Потік цієї енергії визначається величиною вектора Пойнтінга (5), який в системі СГС дорівнює:

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{H}]$$



Зв'язок інтенсивності з вектором Пойнтінга

Інтенсивність електромагнітного випромінювання $I(t)$, як функція часу t дорівнює усередненому за період значенням модуля вектора Пойнтінга:

$$I(t) = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} |S(t)| dt \quad (6)$$

Величина вектора Пойнтінга чисельно дорівнює енергії, яку переносять хвилею за одиницю часу через одиничну площадку, яка орієнтована перпендикулярно до хвильового вектору. Інтенсивність хвилі можна визначити формулою, що містить середню щільність енергії $\langle W \rangle$.

$$I = \langle |S| \rangle = c \langle W \rangle \quad (7)$$

Вектор Пойнтінга та інтенсивність мають однакову розмірність $\text{Вт}/\text{м}^2$. Разом з енергією хвиля переносить імпульс електромагнітного поля.

Зв'язок інтенсивності з вектором Пойнтінга

Щільність потоку імпульсу:

$$\vec{p} = \frac{S}{c} = W \frac{k}{\omega} \quad (8)$$

Якщо взаємодія із середовищем змінює імпульс хвилі, то відповідно до третього закону Ньютона виникає сила, що діє з боку хвилі на цю середу. Хвиля, що нормально падає на поверхню середовища, яке повністю поглинає цю хвилю, створює тиск на це середовище, рівне щільності енергії W . Якщо нормально падаюча хвиля повністю відбивається, то відповідний тиск подвоюється і дорівнює $2W$.

Взаємодія електромагнітної хвилі з атомами середовища змінює кінематичні і енергетичні характеристики хвилі. Ці зміни зазвичай описуються за допомогою показника заломлення середовища. Під дією змінного електричного поля хвилі середу поляризується, тобто **сумарний електричний дипольний момент одиниці об'єму середовища, який називають поляризованістю, стає відмінним від нуля і в разі відносно малої інтенсивності визначається формулою:**

Зв'язок інтенсивності з вектором Пойнтінга

$$\vec{\rho} = \epsilon_0 \chi_d \vec{E} \quad (9)$$

де χ_d - діелектрична сприйнятливність середовища. Для монохроматичної лінійно поляризованої хвилі з амплітудою напруженості електричного поля інтенсивність I дорівнює: E_0

$$I = (c / 8 \pi) E_0^2 \quad (10)$$

Для монохроматичної циркулярно поляризованої хвилі це значення в два рази більше:

$$I = (c / 4 \pi) E_0^2 \quad (11)$$

Поняття про адіабатичне наближення

Адіабатичне наближення - це метод вирішення завдань для систем, в яких можна виділити "швидку" і "повільну" підсистему. Тоді задача вирішується в два етапи. Спочатку, розглядають рух швидкої підсистеми вважаючи координати повільної фіксованими, а, потім, враховують рух повільної маючи приватне рішення для швидкої.

Якщо $\overset{\boxtimes}{r}$ і $\overset{\boxtimes}{R}$ відповідно визначають координати швидкої і повільної підсистем, то гамільтоніан системи можна представити у вигляді:

$$\hat{H}(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) = \hat{T}_u(\overset{\boxtimes}{R}) + \hat{T}_u(\overset{\boxtimes}{r}) + \hat{V}(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) \quad (12)$$

Спочатку з рівняння (12) знаходимо хвильову функцію ϕ_i швидкої підсистеми

(13)

при фіксованих значеннях координат повільної системи, власні значення енергії $E_i(R)$ (терми спектральні) швидкої підсистеми залежать від R як від параметра.

якщо E - це енергія всієї системи, то повну хвильову функцію можна представити розкладанням (14) по базису ϕ_i із подальшою підстановкою в рівняння Шредінгера (15).

Поняття про адіабатичне наближення

$$\Psi(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) = \sum_j \varphi_j(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) \varphi_j(R) \quad (14)$$

$$\left\{ \hat{H}(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) - E \right\} \Psi(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) = 0 \quad (15)$$

Помножуючи на функцію ϕ_i та інтегруючи по змінній $\overset{\boxtimes}{r}$ отримуємо нескінченну систему рівнянь (16) для функції ψ_j .

$$(16)$$

$$\left\{ \hat{T}_m(\overset{\boxtimes}{R}) - E + E_i(R) + U_{ij}(\overset{\boxtimes}{R}) \right\} \psi_j(\overset{\boxtimes}{R}) = - \sum_{i \neq j} U_{ij}(\overset{\boxtimes}{R}) \psi_j(\overset{\boxtimes}{R})$$

Система рівнянь (16) описує рух повільної підсистеми в полі ефективного потенціалу $E_i(R)$ і потенціалу (17), що створюються рухом швидкої підсистеми

$$(17)$$

$$U_{ij}(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) = \int \varphi_j^*(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) \hat{T}_m(\overset{\boxtimes}{R}) \varphi_i(\overset{\boxtimes}{r}, \overset{\boxtimes}{R}) d \overset{\boxtimes}{r}$$

Поняття про адіабатичне наближення

Спочатку адіабатичне наближення виникло як метод Борна - Оппенгеймера (1927), який ґрунтувався на припущенні рівності нулю виразу (17). Тоді:

$$\Psi(r, R) = \varphi_i(r, R) \psi_j(R) \quad (18)$$

В цьому випадку руху швидкої і повільної підсистем незалежні.

Класичним прикладом застосування адіабатичного наближення є молекулярна люмінесценція. Дотримуючись Борну і Оппенгеймеру введемо параметр неадіабатичність (19), позначивши масу електрона як m і наведену масу ядер молекули M :

$$\kappa \equiv (m/M)^{1/4} \quad (19)$$

Фізичний сенс величини (19) - це відношення середньоквадратичного відхилення ядер від положення рівноваги до розміру молекули, який визначається протяжністю електронної хмари. Недіагональні елементи потенціалу (17) мають порядок малості m/M .

Поняття про адіабатичне наближення

Використовуючи параметр κ (8) повну енергію системи E можна в адіабатичному наближенні представити у вигляді суми (9) енергії електронного збудження $E_{\text{ел}}$, коливальної енергії $E_{\text{кол}}$ (енергія коливання ядер поблизу положення рівноваги) і обертальної енергії $E_{\text{об}}$ (енергія обертання молекул і їх фрагментів)

$$E = E_{\text{адіабатична}} = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}}$$

Вираз (9) справедлив тому, що $E_{\text{кол}} \sim \kappa^2 E_{\text{ел}}$, а $E_{\text{об}} \sim \kappa^4 E_{\text{ел}}$, а величина $\kappa \ll 1$.

Так наприклад, відповідні значення частот для електронного переходу ($\nu_{\text{ел}} = E_{\text{ел}}/h$), коливального переходу ($\nu_{\text{кол}} = E_{\text{кол}}/h$) і обертального переходу ($\nu_{\text{об}} = E_{\text{об}}/h$) молекулярних систем, для яких справедливий принцип **Франка - Кондона**, дорівнюють: 10^{15} , 10^{12} і 10^{10} с⁻¹. Для цих систем в момент переходу взаємне відстань і імпульс ядер залишаються незмінними. За переходом відбуваються більш повільні процеси коливальної, а потім і обертальної релаксації.

Порівняння коливальних і обертальних спектрів молекул із їх електронними спектрами

$$E = E_{\text{адиабатическая}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$$

Електронне поглинання, зазвичай, простягається від 750нм до 120-110 нм і це відповідає відстані між рівнями від 1,7еВ (38ккал/моль, $\sim 13000\text{см}^{-1}$) до 11еВ (250ккал/моль, $\sim 80000\text{см}^{-1}$).

Коливальним рівням відповідають енергії 0,04 - 0,4еВ (1 – 10 ккал/моль, $350 - 35000\text{см}^{-1}$), а їх поглинання розташоване в інфрачервоній області (3 – 30мкм).

Обертальні рівні мають енергію $4 \cdot 10^{-3}\text{еВ}$ (0,1ккал / моль, $\sim 35\text{см}^{-1}$). Якщо обертальний спектр можливо виділити, то він буде лежати в інфрачервоній області більш далекій ніж 30мкм.

Відзначимо, що в спектрометрії хвильове число це не 2π радіан віднесене до довжини хвилі λ , а $1 / \lambda$. Його вимірюють см^{-1} .

Спонтанне і вимушене (індуковане) випромінювання

Гіпотеза Ейнштейна полягає в тому, що під дією електромагнітного поля частоти ω молекула (атом) може:

- перейти з нижчого енергетичного рівня E_1 на більш високий E_2 з поглинанням фотона енергією $h\nu = \hbar\omega = E_2 - E_1$ (див. рис. 1а);
- перейти з більш високого енергетичного рівня E_2 на більш низький E_1 з випромінюванням фотона енергією $h\nu = \hbar\omega = E_2 - E_1$ (див. рис. б);
- як і під час відсутності поля, яке збуджує, залишається можливим мимовільний перехід молекули (атома) з верхнього на нижній рівень з випромінюванням фотона енергією $h\nu = \hbar\omega = E_2 - E_1$ (див. рис. 1в).

Перший процес прийнято називати поглинанням, другий - вимушеним (індукованим) випромінюванням, третій - спонтанним випромінюванням.

Швидкість поглинання і вимушеного випромінювання фотона пропорційна ймовірності відповідного переходу: $B_{12}u$ і $B_{21}u$, де B_{12} і B_{21} це коефіцієнти Ейнштейна для поглинання і випромінювання, а u - це спектральна щільність випромінювання.

Спонтанне і вимушене (індуковане) випромінювання

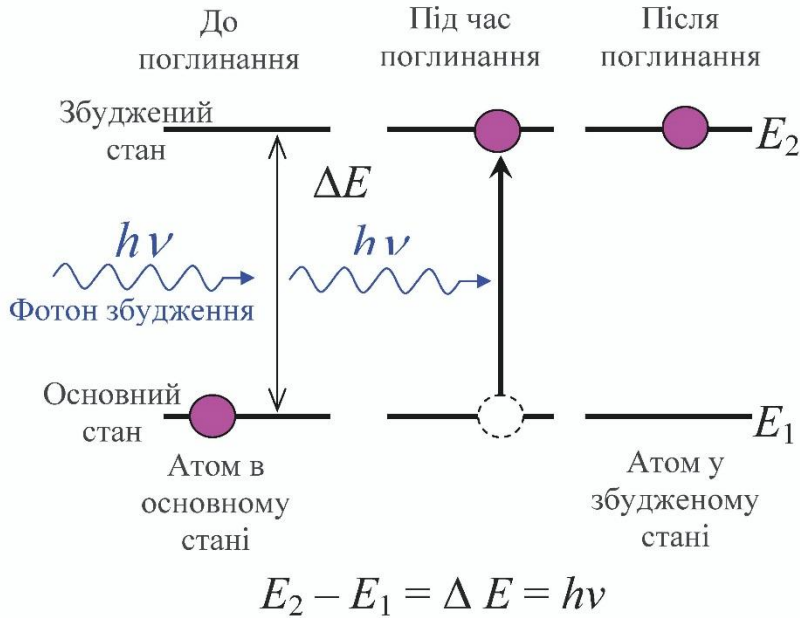


Рис. 1.а. Поглинання фотона

Рис. 1.б. Індуковане (вимушене) випромінювання фотона

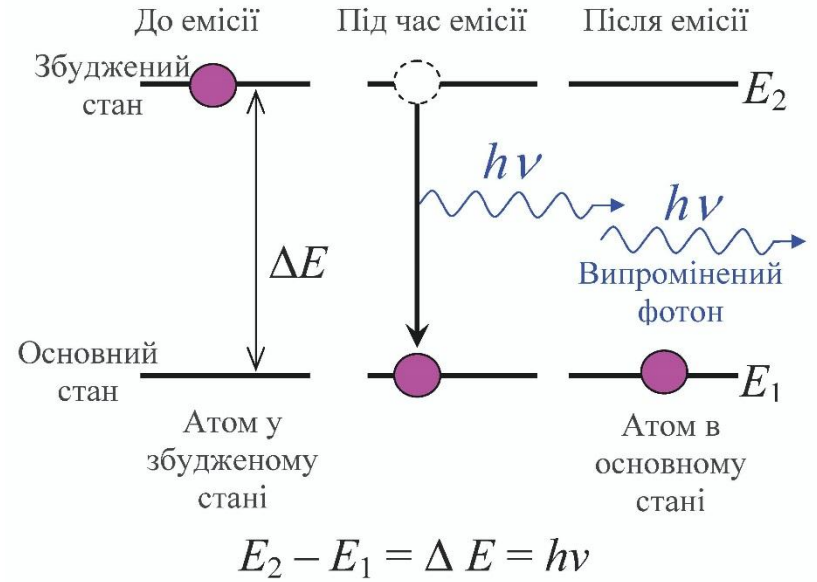
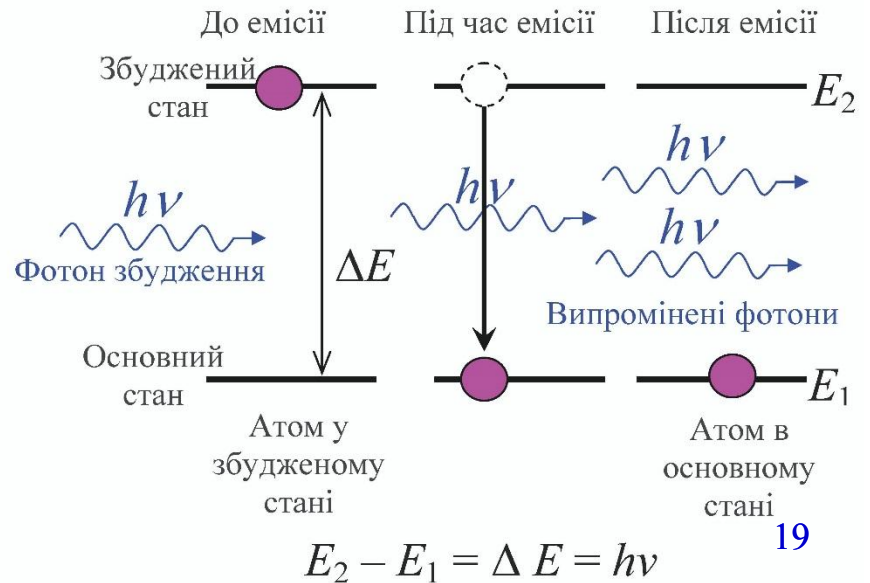


Рис. 1.в. Мимовільне випускання фотона



Спонтанне і вимушене (індуковане) випромінювання

Число переходів dn_1 із поглинанням світла виражається як:

$$dn_1 = B_{12} u n_1 dt \quad (1)$$

Число переходів із випромінювання світла:

$$dn_2 = (A_{21} + B_{21} u) n_2 dt \quad (2)$$

В (2) A_{21} це є коефіцієнт Ейнштейна, що характеризує ймовірність спонтанного випромінювання, а n_1, n_2 це число часток в першому чи в другому стані, відповідно. Виходячи із принципу детального рівноваги маємо, що при досягненні термодинамічної рівноваги число квантів dn_1 (перехід $1 \rightarrow 2$) має дорівнювати числу квантів dn_2 (перехід $2 \rightarrow 1$), які випромінені в зворотних один щодо одного переходах.

Зв'язок між коефіцієнтами Ейнштейна

Розглянемо замкнуту порожнину, стінки якої випускають і поглинають електромагнітне випромінювання. Таке випромінювання характеризується спектральною щільністю $u(\omega, T)$ одержуваної з формули Планка(3):

Зв'язок між коефіцієнтами Ейнштейна

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k T) - 1} \quad (3)$$

Так як ми розглядаємо термодинамічну рівновагу, то $dn_1 = dn_2$. Використовуючи рівняння (1) і (2), знаходимо для стану рівноваги:

$$B_{12} u(\omega, T) n_1 = (A_{21} + B_{21} u(\omega, T)) n_2, \quad (4)$$

або:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{B_{12} u(\omega, T)}{A_{21} + B_{21} u(\omega, T)}. \quad (5)$$

При термодинамічній рівновазі розподіл часток по рівнях енергії описується законом Больцмана:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k T}\right), \quad (6)$$

де g_1 і g_2 це статистичні ваги рівнів, які показують кількість незалежних станів квантової системи, що мають одну і ту ж енергію (вироджених).

Застосування індукованого випромінювання

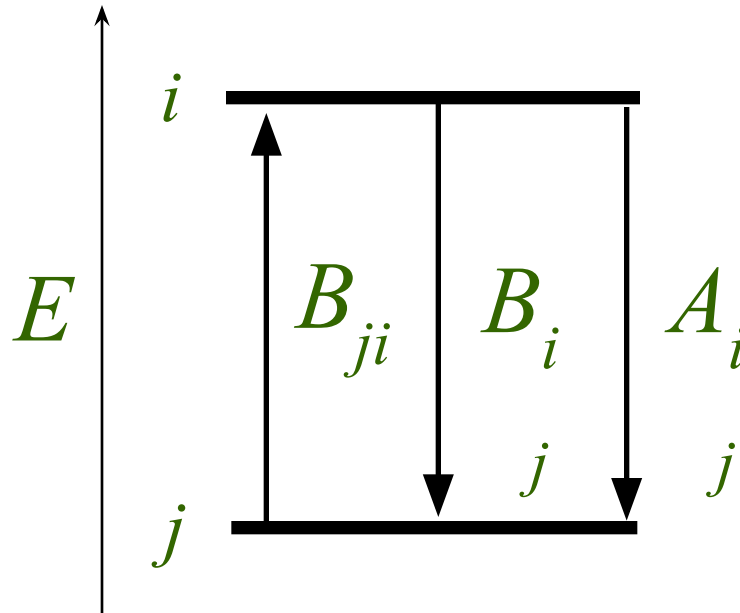
На вимушеному випромінюванні заснований принцип роботи квантових підсилювачів, *лазерів і мазерів*. У робочому тілі лазера шляхом накачування створюється надлишковий (порівняно з термодинамічних очікуванням) кількість атомів у верхньому енергетичному стані. Робоче тіло газового лазера знаходиться в резонаторі (в найпростішому випадку - пара дзеркал), що створює умови для накопичення фотонів з певним напрямком імпульсу. Початкові фотони виникають за рахунок спонтанного випромінювання, потім їх потік лавиноподібно посилюється завдяки вимушеного випромінювання. Лазери зазвичай використовуються для генерації випромінювання світла, тоді як мазери, що працюють в області радіочастот, застосовуються також і для посилення.

У фізиці когерентністю називається корельованність (узгодженість) декількох коливальних або хвильових процесів в часі, що виявляється при їх складанні. Коливання когерентні, якщо різниця їх фаз постійна в часі і при складанні коливань виходить коливання тієї ж частоти.

Класичний приклад двох когерентних коливань - це два синусоїдальних коливання однакової частоти.

Потужність люмінесценції

Розглянемо дворівневу систему. Рівень з більшою енергією назвемо i - м енергетичним рівнем, а з меншою енергією j - м енергетичним рівнем ($i > j$, раніше було 2 \rightarrow 1).



Потужність люмінесценції

Диференціальні коефіцієнти Ейнштейна.

Припустимо, що в елементарному об'ємі $dV \in n_i(\Omega_1) d\Omega_1 dV$ частинок, що знаходяться на i -му енергетичному рівні з виділеної віссю всередині тілесного кута $d^\circ\Omega_1$. Тоді число спонтанних переходів $i \rightarrow j$ ($i > j$, раніше було $2 \rightarrow 1$) за час dt , що призводять до випромінювання з поляризацією α в напрямку тілесного кута $d^\circ\Omega_2$ дорівнюватиме:

$$dn_{ij\alpha}^{\text{спонт}}(\Omega_1, \Omega_2) = a_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) n_i(\Omega_1) d\Omega_1 d\Omega_2 dV dt$$

де $a_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2)$ це є диференціальний коефіцієнт Ейнштейна для спонтанного поглинання. Він розрахований на одиничний тілесний кут і визначає вірогідність випускання світла однієї збудженої часткою. Число аналогічних вимушених переходів $i \rightarrow j$ визначається формулою:

$$dn_{ij\alpha}^{\text{вим}}(\Omega_1, \Omega_2) = b_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) u^\alpha(v_{ij}, \Omega_2) n_i(\Omega_1) d\Omega_1 d\Omega_2 dV dt$$

де $u^\alpha(v_{ij}, \Omega_2) d^\circ\Omega_2$ – щільність випромінювання, яке індукує перехід. Вирази (1) і (2) написані для дискретних рівнів.

Потужність люмінесценції

Універсальні співвідношення між диференціальними коефіцієнтами Ейнштейна.

При термодинамічній рівновазі в силу принципу детального рівноваги:

або:
$$dn_{ij\alpha}^{вим}(\Omega_1, \Omega_2) = dn_{ji\alpha}^{вим}(\Omega_1, \Omega_2^{(7)}) + dn_{ji\alpha}^{спонт}(\Omega_1, \Omega_2)$$

$$\begin{aligned} b_{ji}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) u^{\alpha}(v_{ij}, \Omega_2) n_j(\Omega_1) &= \\ &= b_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) u^{\alpha}(v_{ij}, \Omega_2) n_i(\Omega_1^{(8)}) + a_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) n_i(\Omega_1) \end{aligned}$$

населеності рівнів $n_j(\Omega_1)$ $n_i(\Omega_1)$ пов'язані співвідношенням Больцмана:

$$\frac{n_i(\Omega_1)}{n_j(\Omega_1)} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT^{(9)}}\right)$$

а щільність рівноважного випромінювання, пов'язана з функцією Планка співвідношенням:

Потужність люмінесценції

Універсальні співвідношення між диференціальними коефіцієнтами Ейнштейна.

При термодинамічній рівновазі в силу принципу детального рівноваги:

$$u^\alpha(\nu_{ij}, \Omega_2) = \frac{u(\nu_{ij})}{8\pi} = \frac{h\nu_{ij}^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu_{ij}/kT) - 1} \quad (10)$$

Іншими словами вираз (8) приводить до:

$$u^\alpha(\nu_{ij}, \Omega_2) = \frac{a_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) n_i(\Omega_1)}{b_{ji}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) n_j(\Omega_1) - b_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) n_i(\Omega_1)} \quad (11)$$

Розділивши чисельник і знаменник правої частини на $b_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) n_i(\Omega_1)$ і підставивши $n_j(\Omega_1)/n_i(\Omega_1)$ з виразу (9) у праві частини (10) і (11) отримаємо співвідношення для диференціальних коефіцієнтів Ейнштейна за умови того, що система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

$$\frac{a_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2)}{b_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2)} = \frac{h\nu_{ij}^3}{c^3}; \quad \frac{b_{ji}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2)}{b_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2)} = \frac{g_i}{g_j} \quad (12)$$

*

Потужність люмінесценції

Інтегральні коефіцієнти Ейнштейна.

При вирішенні конкретних задач часто необхідно знати повне число оптичних переходів $i \rightarrow j$ и $j \rightarrow i$ ($i > j$). Результат можна отримати підсумовуючи переходи, описувані диференціальними коефіцієнтами Ейнштейна і провівши інтегрування за обсягом, часу, тілесним кутах. Число переходів в одиниці об'єму та за час dt для спонтанних та індукованих переходів дасть:

$$d n_{ji} = \left\{ \int n_j(\Omega_1) d\Omega_1 \sum_{\alpha} \int b_{ji}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) u^{\alpha}(v_{ij}, \Omega_2) d\Omega_2 \right\} dt dV$$

$$d n_{ij}^{eum} = \left\{ \int n_i(\Omega_1) d\Omega_1 \sum_{\alpha} \int b_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) u^{\alpha}(v_{ij}, \Omega_2) d\Omega_2 \right\} dt dV$$

$$d n_{ij}^{cnon} = \left\{ \int n_i(\Omega_1) d\Omega_1 \sum_{\alpha} \int a_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) u^{\alpha}(v_{ij}, \Omega_3) d\Omega_3 \right\} dt dV$$

Потужність люмінесценції

Інтегральні коефіцієнти Ейнштейна.

При термодинамічній рівновазі в силу принципу детального рівноваги:

$$u^\alpha(\nu_{ij}, \Omega_2) = \frac{u(\nu_{ij})}{8\pi} \stackrel{(10)}{=} \frac{h\nu_{ij}^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu_{ij}/kT) - 1}$$

У цьому разі вирази (13) і (14) сильно спрощуються. Введемо позначення:

$$B_{ji} = \frac{1}{8\pi} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_2} b_{ji}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_2, \quad (16)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{8\pi} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_2} b_{ij}^\alpha(\Omega_1, \Omega_2) d\Omega_2.$$

Порівнюючи (13) і (14) з (16) і (17) і беручи до уваги що:

$$\int_{\Omega_1} n_j(\Omega_1) d\Omega_1 \equiv n_j \quad (18)$$

Потужність люмінесценції

отримуємо:

$$d n_{ji} = B_{ji} u^\alpha (v_{ij}) n_j dt dV$$

$$d n_{ij}^{вум} = B_{ij} u^\alpha (v_{ij}) n_i dt dV \quad (20)$$

З (19) випливає, що B_{ji} визначає повну ймовірність переходу $j \rightarrow i$, а B_{ij} переходу $i \rightarrow j$. Таким чином ми отримали інтегральні коефіцієнти Ейнштейна для поглинання і вимушеного випромінювання. Так як випромінювання кожної окремої молекули однаково, то інтеграл (21) має бути незалежним від Ω_1 .

$$A_{ij} = \sum_{\alpha} \int a_{ij}^{\alpha} (\Omega_1, \Omega_3) d\Omega_3 \quad (21)$$

Підставивши (21) в (15) отримаємо:

$$d n_{ij}^{спон} = A_{ij} \left\{ \int n_i (\Omega_1) d\Omega_1 \right\} dt dV \stackrel{(22)}{=} A_{ij} n_i dt dV$$

Потужність люмінесценції

Потужність випромінювання при тепловій рівновазі.

Якщо в елементарному об'ємі dV знаходиться $n_i(\Omega_1) d\Omega_1 dV$ частинок на рівні i з виділеної віссю всередині тілесного кута Ω_1 , то кількість оптичних переходів за час dt з рівня i на більш високий рівень j із випромінюванням квантів в напрямку тілесного кута $d\Omega_2$ и поляризацією α :

$$dn_{ij\alpha}^{\text{спонт}}(\Omega_1, \Omega_2) = a_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) n_i(\Omega_1) d\Omega_1 d\Omega_2 dV dt$$

де $a_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2)$ це – диференціальний коефіцієнт Ейнштейна. Нижче розглянемо тільки спонтанні переходи, тому що вимушене випромінювання принципово невіддільне від акту поглинання і лише компенсує частину енергії, яка була поглинена в переході $j \rightarrow i$. Вірогідність $a_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2)$ пропорційна квадрату модуля матричного елемента оператора взаємодії світла і речовини.

Потужність спонтанного випромінювання, тобто енергія, що випускається всіма частинками при переході $i \rightarrow j$ ($i > j$) за одиницю часу і в одиниці об'єму:

$$W_{ij\alpha}^{\text{випр}}(\Omega_2) d\Omega_2 = h\nu_{ij} \left\{ \int_{\Omega_2} a_{ij}^{\alpha}(\Omega_1, \Omega_2) n_i(\Omega_1) d\Omega_1 \right\} d\Omega_2$$

*

Потужність люмінесценції

Потужність випромінювання при тепловій рівновазі.

Потужність спонтанного випромінювання залежить від природи частинки, частоти, орієнтації частинок, їх кількості і населеності рівнів енергії. Якщо є анізотропія (обраний напрям) в орієнтації люмінесцируючих частинок, то випромінювання також анізотропно.

Припустимо, що всі частинки розташовані хаотично. Тоді результат інтегрування по Ω_1 не залежить від Ω_2 і α .. випромінюється в усі сторони однаково.

Випромінювання повністю деполяризовано. У цьому випадку повна випромінювана потужність (тобто після інтегрування по Ω_2) дорівнює:

$$W_{ij\alpha}^{ucn}(\Omega_2) d\Omega_2 = A_{ij} n_i h\nu_{ij}, (3)$$

де A_{ij} це є інтегральний коефіцієнт Ейнштейна.

Потужність люмінесценції

Потужність випромінювання при тепловій рівновазі.

A_{ij} виражається через B_{ij} як:

$$A_{ij} = \frac{8\pi h\nu_{ij}^3}{(c/n)^3} B_{ij} \quad (4)$$

Выражение (3) справедливо для дискретного спектра, а значения A_{ij} соответствуют интегралу по контуру испускаемой спектральной линии. Если же уровни энергий образуют непрерывную совокупность, то вместо (3) получим:

$$W^{ucn}(\nu) = nh\nu \int A(E^*, \nu) \rho(E^*) dE^*,$$

где $n \rho(E^*) dE^*$ - число молекул, чьи энергии находятся в интервале от E^* до $E^* + dE^*$, $\rho(E^*)$ - функция распределения по возбужденным уровням, $A(E^*, \nu)$ - вероятность спонтанного перехода с уровня E^* на уровень E ($h\nu = E^* - E$), которая рассчитана на единичный интервал частот. Размерности A_{ij} (3) и $A(E^*, \nu)$ (5) различные.

*

Потужність люмінесценції

Потужність випромінювання при тепловій рівновазі.

Для різних випадків межі інтегрування в (5) так само різні. Якщо спектр рівнів повністю безперервний, то інтегрування по E^* треба проводити від $h\nu = E$ до нескінченності. Для переходу між різними коливальними підрівнями двох електронних рівнів інтегрування потрібно проводити від $E^* = 0$ до нескінченності для $h\nu < h\nu_{\text{эл}}$, а для и для $h\nu > h\nu_{\text{эл}}$ – від $E^* = h\nu - h\nu_{\text{эл}}$ до нескінченності для.

При термодинамічній рівновазі поглинання теплового випромінювання всередині системи компенсується її спонтанним випромінюванням. Потужність поглинання теплового випромінювання описується виразом:

$$W_{ji}^{\text{теп.погл}}(\nu) = \left(B_{ji} u_{ij}^0 n_j - B_{ij} u_{ij}^0 n_i \right) h\nu_{ij} = B_{ji} u_{ij}^0 h\nu_{ij} \left(n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right).$$

Потужність люмінесценції

Потужність випромінювання системи, виведеної з теплового рівноваги.

При відхиленні від рівноваги відбувається зміни як потужності спонтанного випускання, так і потужності поглинання рівноважної радіації. Тільки частина спонтанного випромінювання відноситься до теплового, а інша його частина відноситься до нерівноважного випромінювання - до люмінесценції. Потужністю люмінесценції слід називати перевищення повної потужності спонтанного випромінювання $A_{ij} n_i h\nu_{ij}$ над потужністю поглинання теплового випромінювання (6):

$$W_{ij}^{\text{люм}}(\nu) = \left[A_{ij} n_i - B_{ji} u_{ij}^0 \left(n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right) \right] h\nu_{ij}.$$

Потужність поглинання залежить як від властивостей речовини, так і від інтенсивності зовнішнього опромінення. Здатність речовини до поглинання світла доцільно характеризувати відносячи потужність поглинання до одиничного (по щільності) потоку. Це призводить до величини, званої поглинанням речовини:

$$k_{ji} = \frac{W_{ij}^{\text{ногл}}}{u(\nu_{ij})} = B_{ji} \left(n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right) h\nu_{ij}.$$

*

Потужність люмінесценції

Потужність випромінювання системи, виведеної з теплового рівноваги.

Іноді використовують вирази, в яких число часток на рівні i та j пов'язують через рівняння Больцмана.

$$W_{ij}^{\text{люм}}(\nu) = \frac{A_{ij} h \nu_{ij}}{1 - \exp(-h \nu_{ij} / kT)} \left[n_i - \frac{g_i}{g_j} n_j \exp\left(-\frac{h \nu_{ij}}{kT}\right) \right]. \quad (9)$$

Якщо система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, то:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{h \nu_{ij}}{kT}\right). \quad (10)$$

і потужність люмінесценції дорівнює нулю. Інтенсивність люмінесценції задається ступенем відхилення від рівноважного розподілу за рівнями енергії, тобто величинами

$$\Delta n_i = n_i - n_i^{\text{рівновісне}}, \quad \Delta n_j = n_j - n_j^{\text{рівновісне}}, \quad \boxtimes \quad (11)$$

підстановка цих величин в (9) дає:

Потужність люмінесценції

Потужність випромінювання системи, виведеної з теплового рівноваги.

$$W_{ij}^{\text{люм}}(\nu) = \frac{A_{ij} h\nu_{ij}}{1 - \exp(-h\nu_{ij}/kT)} \stackrel{(12)}{\Delta n_i - \frac{g_i}{g_j} \Delta n_j \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{kT}\right)}.$$

Вираз (12) вказує на те, що виникнення люмінесценції може бути пов'язано як зі зміною населеності верхнього рівня i , так і нижнього j .

