

Кинетика люминесценции. Кинетика затухания спонтанной Л. в простейшем случае, когда можно пренебречь временем колебат. релаксации и малы вероятности безызлучат. переходов, описывается экспоненциальным законом:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau),$$

где I_0 и I — интенсивности Л. соответственно в нач. момент времени и через время t ; τ характеризует ср. время жизни возбуждённого состояния, равное обратной величине вероятности A спонтанного перехода в единицу времени (см. Эйнштейна коэффициенты). Если квантовый выход Л. меньше единицы, то $1/\tau = A + q$, где q — вероятность безызлучат. потери энергии электронного возбуждения. В этом случае экспоненциальный закон затухания сохраняется только при $q = \text{const}$. Когда q оказывается зависящим от времени (напр., если тушение определяется диффузионным сближением молекул люминесцирующего вещества и тушильца при индуктивно-резонансном или обменном механизме передачи энергии; см. Перенос энергии), затухание Л. не является экспоненциальным. Отклонение от экспоненциальной зависимости может возникать также при Л. вещества большой толщины, когда спектры Л. и поглощения перекрываются; тогда явления реабсорбции и переизлучения (см. Перенос излучения) приводят к затягиванию Л. При большой мощности возбуждения может возникнуть инверсия населённости в веществе, когда на низких колебат. уровнях возбуждённого электронного состояния оказывается больше частиц, чем на колебат. уровнях осн. электронного состояния. В этом случае наблюдается эффект усиления света, которое приводит к изменению спектрального состава Л., её яркости, кинетики и угл. распределения. Такая Л. наз. суперлюминесценцией.

Кинетика метастабильной Л. после прекращения возбуждения в случае с одним метастабильным уровнем определяется суммой двух экспонент:

$$I(t) = C_1 \exp(-t/\tau_1) + C_2 \exp(-t/\tau_2),$$

причём времена жизни τ_1 и τ_2 на уровнях зависят от вероятностей излучат. и безызлучат. переходов, а предэкспоненциальные множители C_1 и C_2 — кроме того, и от нач. состояния молекул. Вероятность W безызлучат. перехода с метастабильного уровня 4 на уровень испускания 2 при поглощении энергии теплового движения зависит от абс. темп-ры T :

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где ΔE — глубина метастабильного уровня 4 относительно уровня 2. В связи с этим время затухания метастабильной Л. оказывается резко зависящим от темп-ры, в отличие от спонтанной, в к-рой температурная зависимость проявляется только через тушение.

В простейшем случае кинетика рекомбинационной Л. описывается ур-нием бимолекулярной реакции, решение к-рого приводит к гиперболич. закону затухания:

$$I = I_0 / (1 + pt)^2$$

(p — постоянная).

Кинетика Л. кристаллофосфоров сложна и определяется вероятностями излучат. и безызлучат. переходов, вероятностями захвата и освобождения электронов и дырок ловушками. Во мн. случаях в широком диапазоне времён кинетика затухания Л. аппроксимируется гиперболой Беккереля:

$$I = I_0 / (1 + pt)^\alpha,$$

где $\alpha < 2$. При включении возбуждающего света наблюдаются процессы нарастания яркости Л., связанные с накоплением электронов на ловушках. В зависимости от условий, в частности от глубины ловушек и

темпер-ры, затухание Л. кристаллофосфоров может продолжаться от $\sim 10^{-8}$ с до неск. часов. Если происходят процессы тушения, то сокращается время затухания Л. и уменьшается её выход.

При изучении Л. кристаллофосфоров необходимо учитьвать также освобождение электронов из ловушек под действием возбуждающего света (т. н. высвечивающее действие света). Запасённая электронами на ловушках энергия (запасённая светосумма) может быть освобождена при нагревании кристаллофосфора. Метод термовысвечивания применяется для исследования энергетич. спектра уровней захвата. Освобождение ИК-светом электронов из ловушек предварительно возбуждённого кристаллофосфора используется для создания всыпучих фосфоров, предназначенных для визуализации ИК-света (см. Сенсибилизированная люминесценция).

Исследование кинетики Л. позволяет судить о вероятностях переходов, процессах миграции энергии и процессах взаимодействия атомов и молекул. Кинетика Л. изучается с помощью спектрофлуориметров. Совр. спектрофлуориметры, основанные на высокочастотной модуляции возбуждающего света или использующие лазеры с пикосекундной длительностью возбуждающих импульсов света, имеют временное разрешение в неск. пикосекунд. С их помощью удается исследовать процессы внутримолекулярной релаксации колебат. энергии.

Применения люминесценции. Исследование спектров Л. и спектров возбуждения Л. является составной частью спектроскопии и даёт информацию об энергетич. спектре веществ. Наряду с обычными задачами спектроскопии при исследовании Л. важным является измерение выхода Л.

По поляризации Л. можно определить ориентацию и мультипольность испускающих и поглощающих атомных и молекулярных систем и получить информацию о процессах передачи энергии между ними (см. Поляризованная люминесценция).

Люминесцентные методы относятся к наиб. важным в физике твёрдого тела. При изучении кристаллофосфоров параллельно сравнивают их Л. и проводимость. Биoluminesценция позволяет получать информацию о процессах, происходящих в клетках на молекулярном уровне.

Люминесцирующие вещества являются активной средой лазеров. Яркость Л. и её высокий энергетич. выход для ряда веществ позволили создать нетепловые источники света (газоразрядные и люминесцентные лампы) с высоким кпд. Яркая Л. ряда веществ обусловила развитие метода обнаружения малых кол-в. примесей и сортировки по их Л. и изучение смесей, напр. нефти; чувствительность совр. флуоресцентного анализа позволяет детектировать отд. ионы (см. Люминесцентный анализ).

Катодолюминесценция лежит в основе свечения экранов осциллографов, телевизоров, локаторов и т. д. Мн. полупроводниковые светодиоды основаны на явлении электролюминесценции; в рентгеноскопии используется рентгенолюминесценция. В сцинтилляционных детекторах использована радиолюминесценция. Л. применяется в дефектоскопии, криминалистике, люминесцентными красками окрашивают ткани, дорожные знаки, отбелывают бумагу и т. д.

Лит.: Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твёрдых веществ, М.—Л., 1951; Вавилов С. И., Собр. соч., т. 2, М., 1952, с. 20, 28, 29; Антонов-Романовский В. В., Кинетика фотолюминесценции, кристаллофосфоров, М., 1966; Гурвич А. М., Введение в физическую химию кристаллофосфоров, 2-е изд., М., 1982; Агранович В. М., Галанин М. Д., Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, М., 1978.

Э. А. Свириденков.

ЛЮМИНОФОРЫ (от лат. lumen, род. п. luminis — свет и греч. phōbōs — несущий) — специально спиртозируемые вещества, способность к люминесценции к-рых при разл. способах возбуждения используется