

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЗАКОНЫ СПЕКТРАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТА

Э. И. Адирович

1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ДРУГИЕ ВИДЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

Первым шагом теории люминесцентных процессов должно быть, очевидно, точное определение самого явления люминесценции. Это определение, однако, удалось дать лишь совсем недавно, после почти четырёхсот лет экспериментального и теоретического изучения люминесцентных явлений*). Даже в новейшей специальной литературе очень часто встречаются недостаточные, а то и просто ошибочные определения того, что такое люминесценция и чем она отличается от других видов излучения. Ограничимся двумя примерами — указаниями на монографию Рияля³, вышедшую в 1941 г., и на новейшую монографию Крегера⁴, изданную в 1948 г. Недостатки определения Рияля отмечаются в русском переводе его книги в примечании акад. С. И. Вавилова⁵ (см. также⁶). Монография Крегера открывается следующими словами: «При поглощении системой энергии в той или иной форме, эта энергия может быть частично испущена вновь в виде излучения. Такое явление называется люминесценцией». Легко видеть, что в силу закона сохранения и превращения энергии под определение Крегера подходят все возможные виды излучения тел, например свечение ламп накаливания, не имеющее ничего общего с люминесценцией.

* Определения люминесценции в книгах Прингсхейма и Фогеля⁶, Мориса Кюри⁷ и др., опирающиеся, по Видеману⁸, на закон Кирхгофа, выражают лишь необходимое, но не достаточное условие того, что наблюдаемое излучение есть люминесценция. Полное и строгое определение люминесценции дано С. И. Вавиловым^{5, 9, 10, 11}, дополнившим определение Видемана критерием длительности послесвечения.

*) Исторические сведения о люминесценции см. в^{1, 2}.

По определению С. И. Вавилова, люминесценция есть избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью, значительно превышающей период световых колебаний.

В своей первой части это определение разграничивает температурное излучение тел, подчиняющееся закону Кирхгофа¹²

$$E_{\lambda} = A_{\lambda} E_{\lambda}^b = A_{\lambda} \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\frac{hc}{e^{kT\lambda}} - 1}, \quad (1,1)$$

от всего многообразия неравновесных излучений, в процессе которых

$$E_{\lambda} > A_{\lambda} E_{\lambda}^b. \quad (1,2)$$

Вторая часть определения выделяет люминесценцию из всех других видов неравновесного излучения (рассеяние света, тормозная радиация, эффект Черенкова и др.), практически безнерционных (τ порядка периода световых колебаний $\sim 10^{-15}$ сек.).

Определение люминесценции по признаку длительности отнюдь не является простым методическим приёмом, но глубоко связано с сущностью вещей. Из пяти признаков, характеризующих излучение, — интенсивности, спектрального состава, поляризации, свойств когерентности и длительности послесвечения, — только последний отличает люминесценцию от других видов неравновесного излучения. Признак интенсивности объединяет всё многообразие неравновесных излучений, разграничивая их от температурного излучения, происходящего по закону Кирхгофа. Изменение спектра и некогерентность наблюдаются не только в явлениях люминесценции, но и при комбинационном и комптоновском рассеянии. Напротив, в люминесценции простых разреженных газов присутствуют, как правило, резонансные линии, а при возбуждении атома резкой линией ($\Delta\lambda \ll$ естественной ширины линии испускания) резонансная люминесценция происходит с сохранением свойств когерентности¹³. Не существует никакого универсального отличия и в поляризационных свойствах излучения люминесценции. Только в длительности послесвечения проявляется фундаментальное и принципиальное различие. В случае люминесценции акты поглощения и излучения разделены промежуточными процессами и состояниями (лабильные и метастабильные состояния атомов и молекул, внутренний фотоэффект и прилипание электронов в кристаллах и др.). Этим и обусловлена конечная длительность люминесценции, намного превышающая период световых колебаний.

Во всех других случаях испускание неравновесного излучения возникает и исчезает практически мгновенно, следуя наложению или прекращению возбуждения ($\tau < 10^{-14}$ сек.). Все эти виды

неравновесного излучения объединены С. И. Вавиловым под термином «вынужденное излучение». В классической интерпретации люминесценция, как излучение с послесвечением, аналогична собственным колебаниям, а все другие виды неравновесного излучения, не обладающие послесвечением, подобны вынужденным колебаниям, исчезающим одновременно с устранением внешнего возмущения системы.

Благодаря своему равновесному характеру, делающему возможным прямое применение термодинамических методов, температурное излучение оказывается феноменологически наиболее простым видом излучения. Однако это только феноменологически. Обращение к элементарным актам, из которых складывается температурное излучение, показывает, что это либо вынужденные (рассеяние, отрицательная абсорбция и др.), либо люминесцентные (возбуждение ударами и чёрным излучением, ионизация и др.) процессы.

При определённом статистическом сочетании тех и других процессов, осуществляющемся в условиях равновесия тела с чёрным излучением, происходит температурное испускание тела. В других условиях тело испускает, вообще говоря, неравновесное излучение*). Из сказанного ясно, что элементарные акты, из которых складывается и температурное и любое неравновесное излучение тела, — одни и те же. Различие состоит лишь в статистике элементарных актов, приводящей в одних случаях к выполнению, а в других — к нарушению закона Кирхгофа.

В условиях температурного испускания люминесцентная и вынужденная части излучения экспериментально неразделимы вследствие инерционного теплового возбуждения тела. Чтобы отделить

*) Возможно, однако, испускание телом температурного излучения и в неравновесных условиях. Примером может служить испускание вольфрамовой спирали в лампах накаливания, а также испускание любых макроскопических тел, температура которых путём теплопроводности поддерживается выше температуры окружающей среды. Неравновесность условий состоит здесь в том, что на излучающее тело не падает извне изотермическое с ним чёрное излучение. Однако всюду внутри тела, за исключением поверхностного слоя, не существенного для баланса испускаемой энергии, плотность излучения соответствует закону Кирхгофа. Это происходит потому, что для каждого элементарного объёма вся остальная масса тела образует изотермическую полость. Поэтому неравновесность внешних условий не нарушает температурного характера излучения. Искажения могут возникнуть и возникают лишь тогда, когда на тело падает извне излучение более горячее, чем самое тело. Если поглощение этого излучения приводит к размену энергии на тепло, то и в этом случае температурное излучение тела практически не нарушается. Если же превращение лучистой энергии в другие формы (тепло, химическая энергия и т. п.) не играет доминирующей роли, то при достаточных интенсивностях возбуждения неравновесное испускание в поглощающем слое становится настолько значительным, что преобладает в спектре испускания над температурным излучением всей остальной массы тела.

мгновенные процессы от процессов, длящихся $\gg 10^{-15}$ сек., необходимо прекратить возбуждение. Та часть свечения, которая исчерпывается сразу, обусловлена вынужденными элементарными процессами, а запаздывающее свечение — люминесцентными. Однако прекратить тепловое возбуждение нагретого тела невозможно, вследствие чего экспериментальное разделение температурного испускания на вынужденную и люминесцентную компоненты неосуществимо. Поэтому люминесценцией называется не вся компонента свечения, обусловленная протяжёнными во времени элементарными процессами, а лишь та часть её, которая вызвана неизотермическим возбуждением и присутствует в испускании в избытке над температурным излучением.

Таким образом, люминесценция и вынужденное испускание — феноменологически более сложные процессы, чем температурное излучение — микроскопически проще его. Каждое из них представляет собой чистый случай, тогда как равновесное излучение есть сложное сочетание и люминесцентных и вынужденных элементарных процессов. Инерционность теплового возбуждения светящегося тела исключает возможность исследования природы элементарных актов в условиях температурного (равновесного) свечения. Путь к изучению элементарных процессов поглощения и испускания света в телах открывается при неравновесных условиях, когда возможны мгновенное наложение и мгновенное прекращение возбуждения. Измерение временного интервала, разделяющего возбуждение и излучение, позволяет сразу решить вопрос о физической природе процесса свечения. Так, например, С. И. Вавиловым^{10, 14, 15} было непосредственно экспериментально доказано, что открытое в 1928 г. синее свечение глицерина и ряда других жидкостей при ультрафиолетовом возбуждении¹⁶ может быть потушено посторонними примесями. Тем самым было доказано, что элементарные акты свечения обладают конечной длительностью ($\tau \gg 10^{-15}$ сек.), вследствие чего возбуждённая молекула успевает передать энергию возбуждения молекулам тушителя. А из этого непосредственно вытекало, что имеющее почти универсальный характер синее свечение очень многих «чистых» жидкостей является не рассеянием, как это предполагалось вначале¹⁶, а люминесценцией. Было установлено¹⁴, что эта люминесценция вызывается растворением в исследованных жидкостях различных органических остатков, носящихся в воздухе.

Тот же критерий длительности позволил С. И. Вавилову¹⁵ установить, что эффект Черенкова¹⁷ не относится к кругу люминесцентных явлений, до того ещё, как была развита детальная теория этого эффекта.

Определение люминесценции Вавилова-Видемана даёт, как мы видим, возможность как теоретического, так и прямого экспериментального разграничения неравновесного излучения от темпера-

турного, а также люминесценции от других видов неравновесного излучения. Остановимся на приложении его к проблеме кандолюминесценции, во многом прояснившем эту крайне запутанную и тёмную область люминесцентных явлений.

2. НЕСКОЛЬКО СЛОВ О КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ещё в 1864 г., в связи с обсуждением и критикой закона Стокса¹⁸, Тиндаль¹⁹ и Эйкин²⁰ указывали, что тела, помещаемые в фокусе вогнутого зеркала, концентрирующего на них пучок инфракрасных лучей, излучают видимый свет. Тиндаль и Эйкин усматривали в этом явлении нарушение закона Стокса об обязательном увеличении длины световой волны в процессе люминесценции. Самое явление было названо «кальцесценцией» или «калоресценцией». Не входя сейчас в обсуждение пределов справедливости закона Стокса, заметим здесь лишь, что пример Тиндаля и Эйкина вообще не относится к люминесценции. «Калоресценция» — не что иное, как температурное испускание тел, раскалиённых вследствие поглощения инфракрасной радиации. В свете современного определения Вавилова-Видемана разграничение люминесценции тела, возбуждаемой некоторым излучением, от температурного свечения, возникающего при нагревании тела этим излучением, не вызывает затруднений.

Значительно более сложным и запутанным остаётся вопрос о кандолюминесценции^{21, 22}, т. е. о нетемпературном свечении тел в пламенах. Показательна дискуссия, возникшая по докладу Минчина²³ на Оксфордской конференции по люминесценции в 1938 г., а также многочисленные противоречия в утверждениях отдельных авторов. Так, например, большинство авторов, следуя Никольсу, Ховсу и Вильберу^{22, 24}, усматривают причину кандолюминесценции в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в пламенах. Такая трактовка явления находится в резком противоречии с утверждением Тиде и Бушера²⁵ о том, что свечение сернистого цинка и виллемита в пламени не изменяется, если поместить между образцом и пламенем тонкую кварцевую пластинку. Если это так, то всякое химическое взаимодействие образца с пламенем исключается. Одни авторы (см., например,²¹) подчёркивают существенную роль активатора в кандолюминесцирующих образцах. Другие (например,²⁴) пишут, что кандолюминесценция наблюдается и у неактивированных образцов, не способных люминесцировать при обычных способах возбуждения.

Принципиально не исключена возможность свечения тел при химических процессах в пламенах, так же как и возбуждение их ультрафиолетом, испускаемым при протекающих в пламени реакциях. В каждом отдельном случае, для каждого конкретного вещества вопрос о способности к кандолюминесценции должен

решаться в прямом эксперименте. При этом единственно возможным путём для решения этого вопроса является применение критерия Вавилова-Видемана. Иные, казалось бы очевидные, признаки, приводившие к утверждению о кандолюминесценции, были лишь причиной многочисленных научных заблуждений.

В качестве одного из таких признаков указывалось на то, что яркость некоторых тел значительно превышает яркость чёрного тела, находящегося в том же пламени. Так, Никольс, Ховс и Вильбер²² утверждают, что интенсивность свечения окиси ниобия в голубой области спектра при 560°C в 85 000 раз превышает соответствующую интенсивность чёрного излучения (чёрным телом служила окись урана). Ясно, что при $E_{\lambda}(T) > E_{\lambda}^{\circ}(T)$ заведомо нарушается закон Кирхгофа, заведомо $E_{\lambda}(T) > A_{\lambda} E_{\lambda}^{\circ}(T)$ (так как $A_{\lambda} \leq 1$), а значит, соответствующее свечение тел в пламенах не является температурным. Именно так, как кандолюминесценцию, пытались объяснить яркое свечение колпачков в ауэровских (калильных) горелках*). Впоследствии оказалось^{27, 28}, однако, что необычайная яркость ауэровских колпачков вызвана избирательностью их излучательной способности. Испуская в инфракрасной области спектра значительно меньше энергии, чем чёрное тело, ауэровский колпачок принимает в пламени значительно более высокую температуру, чем чёрное тело в тех же условиях. Поэтому наблюдаемые яркости ауэровского колпачка и чёрного тела, помещённых рядом в пламя, соответствуют различным температурам. Температура колпачка T_1 больше температуры чёрного тела T_2 . А так как в видимой части спектра поглощательная способность колпачка близка к единице, то и $E_{\lambda}(T_1) \approx E_{\lambda}^{\circ}(T_1) > E_{\lambda}^{\circ}(T_2)$. Очевидно, что такова же может быть причина повышенной яркости любого селективного излучателя в пламени, и факт $E_{\lambda} > E_{\lambda}^{\circ}$ как признак кандолюминесценции следует признать недостоверным, если только непосредственными измерениями не установлено равенство температур исследуемого и чёрного тел.

Столь же недостоверным является наблюдаемый у некоторых тел необычный цвет свечения (например, голубой) при сравнительно низких температурах. Это было наглядно показано в опытах В. М. Кудрявцевой и Г. И. Синяпкиной²⁹. Нагревая в муфельной печи пробирку с порошком окиси цинка до $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$, В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина наблюдали яркое голубое свечение. Подобные же результаты получены с ZnS и с TiO_2 ³⁰. Очевидно, что вне контакта с пламенем, в условиях нагревания теплопроводностью, заведомо исключена возможность нетемпературного излучения, возможность нарушения закона Кирхгофа. Действительно, если бы существовало какое-нибудь тело с подобными свойствами, то обмен излучением между ним и нормаль-

*) Об устройстве калильных горелок см.²⁶.

но излучающим телом привёл бы к нарушению второго начала термодинамики, к осуществлению вечного двигателя второго рода. Причина напоминающего люминесценцию необычайного для глаза голубого излучения ZnO , ZnS и TiO_2 при $800-900^\circ C$ (температура оранжево-красного каления) лежит в специфическом характере спектров поглощения этих веществ. В. М. Кудрявцева и Г. И. Сияпкина показали (см. также ³¹), что при этих температурах по-

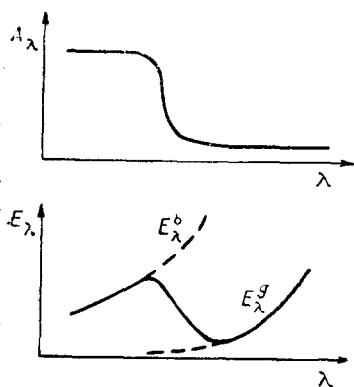


Рис. 1. К объяснению особенностей температурного излучения тел с резким краем полосы поглощения. Излучательная способность таких тел $E_\lambda = A_\lambda E_\lambda^b$ совпадает в коротковолновой части спектра с излучательной способностью чёрного тела (кривая E_λ^b), а в длинных волнах — с излучательной способностью серого тела (кривая E_λ^g). В результате на кривой температурного излучения появляется максимум.

дли волн. Следовательно, в ультрафиолете и в сине-голубой части спектра эти порошки поглощают (а значит, и температурно излучают) как чёрное тело, а далее как серое тело. Соответствующие теоретические кривые поглощения A_λ и испускания E_λ изображены на рис. 1. Кривые испускания построены по формуле Кирхгофа (1, 1) при A_λ , изменяющемся так, как изображено наверху рис. 1. В результате на кривой температурного излучения тел, имеющих сплошную полосу поглощения с резко обрывающимся краем, появляется дополнительный максимум (см. кривую E_λ на рис. 1). Именно в этом — причина голубого свечения ZnO , ZnS и TiO_2 при $800-900^\circ C$. Экспериментальные кривые изображены на рис. 2.

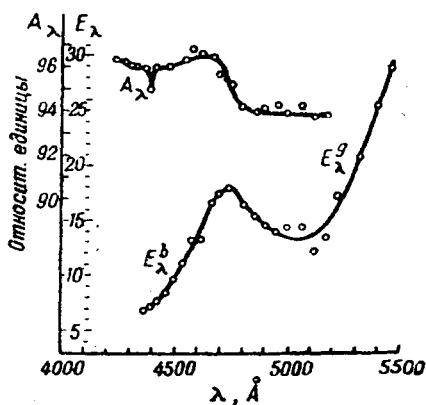


Рис. 2. Поглощение (кривая A_λ) и температурное испускание (кривая E_λ) TiO_2 при $800^\circ C$ (по В. М. Кудрявцевой и Г. И. Сияпкиной).

глощательная способность ZnO , ZnS и TiO_2 для $\lambda \leq 460$ мμ близка к единице и резко падает при переходе в область больших

В координатах $\lg E_\lambda + 5 \lg \lambda$ и $\frac{1}{\lambda}$ результаты измерений В. М. Кудрявцевой и Г. И. Синяпкиной укладываются на прямые

$$\lg E_\lambda + 5 \lg \lambda = \lg A_\lambda + \lg C_1 - \frac{C_2}{T} \frac{1}{\lambda} \quad (2,1)$$

(рис. 3), что означает точное выполнение закона Кирхгофа*). Ещё раз подчеркнём, что в условиях нагревания теплопроводностью — это термодинамически необходимый результат. Нарушение его привело бы к противоречию со вторым началом термодинамики.

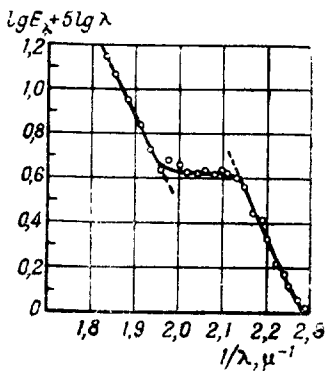


Рис. 3. Зависимость $\lg E_\lambda + 5 \lg \lambda$ от $\frac{1}{\lambda}$ для температурного излучения TiO_2 при 800°C . Теоретические прямые изображают закон Кирхгофа (по В. М. Кудрявцевой и Г. И. Синяпкиной).

излучения вызван особенностями спектра поглощения — чёрным поглощением при $\lambda \leq 460$ мкм и серым поглощением при больших длинах волн. Совпадение спектров свечения при нагревании ZnO теплопроводностью, при нахождении ZnO в пламенах и при сгорании порошка цинка в кислороде показывает, что наблюдаемое свечение не есть непосредственный результат химических реакций, а вызвано раскаляемыми в процессе горения частицами окиси цинка. Разведочные опыты В. А. Соколова с CaO и MgO привели к тому же результату.

ZnO , ZnS , TiO_2 , CaO и MgO принадлежат к тем веществам, которым до сих пор приписывается способность кандолюминесцировать^{21, 22, 23}. Результаты В. М. Кудрявцевой, Г. И. Синяпкиной и В. А. Соколова заставляют критически отнестись и к утвержде-

*) (2,1) эквивалентно (1,1) при $h\nu \gg kT$. Условие $h\nu \gg kT$ заведомо выполняется для всего видимого спектра.

Сходство свечения ZnO , ZnS и TiO_2 в этих условиях, где возможность люминесценции заведомо исключена, со свечением этих порошков в пламенах позволило думать, что последнее свечение обусловлено той же причиной и не является люминесценцией.

Продолжая исследования В. М. Кудрявцевой и Г. И. Синяпкиной, применяя критерий Вавилова-Видемана непосредственно к свечению ZnO в различных пламенах (пламена бензиновой горелки, светильного газа и смеси светильного газа с водородом), а также к спектру горения цинка в кислороде, В. А. Соколов²² установил и в этих случаях точное выполнение закона Кирхгофа. Таким образом, можно считать доказанным, что ZnO не кандолюминесцирует, а аномальный цвет его температурного

ниям о кандолюминесценции других тел. Необходимо новое количественное экспериментальное исследование свечения этих тел в пламенах в соответствии с общим определением люминесценции Вавилова-Видемана. Работы В. М. Кудрявцевой, Г. И. Синяпкиной и В. А. Соколова свидетельствуют о плодотворности этого пути, который может и необходимо должен привести в каждом случае к определённом и однозначному ответу. Значение его после многолетних ошибок и заблуждений, перешедших уже в традицию, особенно велико.

3. ЗАКОНЫ СПЕКТРАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТА

Законы спектрального преобразования света — точнее, законы преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции — единственные универсальные закономерности люминесцентных явлений, справедливые для всех люминофоров в любых агрегатных состояниях. Именно в таком аспекте эти законы и рассматриваются в теории в течение всего периода научного изучения люминесценции, начиная с работ Стокса¹⁸ и Э. Беккереля³³. На способность к трансформации различных электромагнитных и корпускулярных излучений в видимый свет опираются все практические применения люминофоров. В люминесцентных лампах³⁴ превращение невидимого света в видимый используется непосредственно для освещения. Люминесцентные экраны³⁵, делающие доступными визуальному наблюдению рентгеновы, радиевые, ультрафиолетовые, инфракрасные и другие лучи, открыли глазу возможность видеть сквозь непрозрачные для света предметы, позволили наблюдать элементарные ядерные процессы, сопровождающиеся корпускулярным и γ -излучением, расширили пределы микроскопии *). Благодаря этой способности люминофоры нашли широкое применение в радиолокации и телевидении, в рентгенологии, в ядерной физике, в электронной и ультрафиолетовой микроскопии и в других областях науки и техники. Та же способность люминесцирующих тел к спектральному преобразованию света лежит в основе люминесцентных методов химического и сортового анализа³⁷.

Закон спектрального преобразования света был впервые сформулирован Стоксом¹⁸ в форме утверждения об обязательном увеличении длины волны

$$\lambda_{\text{люм}} \geq \lambda_{\text{возб}} \quad (3,1)$$

в процессе люминесценции. Закон Стокса, вообще говоря подтверждающийся на большом экспериментальном материале, нередко, однако, нарушается (см.^{38, 39} и др.). Классические соображения, высказывавшиеся по поводу закона Стокса, представляют сейчас лишь исторический интерес. Физическое содержание закона

*) О новой ветви микроскопии, опирающейся на явление люминесценции, см. работы Е. М. Брумберга³⁶.

Стокса было раскрыто Эйнштейном⁴⁰ на основе простейших идей квантовой теории света. Уменьшение частоты света означает, очевидно, что в акте люминесценции излучается лишь часть поглощённой люминофором энергии ($h\nu_{\text{люм}} < h\nu_{\text{возб}}$). Иначе говоря,

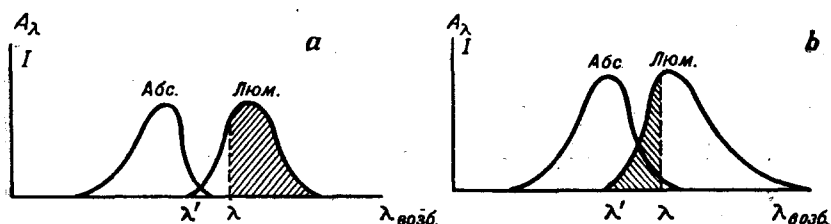


Рис. 4. К законам Стокса и Ломмеля: *a*—люминофор, подчиняющийся правилу Стокса. При возбуждении светом $\lambda < \lambda'$ испускается вся полоса люминесценции. При возбуждении $\lambda > \lambda'$ испускается только более длинноволновая часть полосы люминесценции (заштрихована); *b*—люминофор, не подчиняющийся закону Стокса: и $\lambda < \lambda'$ и $\lambda > \lambda'$ вызывают испускание всей полосы люминесценции. При возбуждении светом с длиной волны $\lambda > \lambda'$ заштрихованная часть полосы люминесценции принадлежит антистоксовому свечению. Правило Ломмеля в обоих случаях выполнено.

содержание закона Стокса состоит в том, что в каждом элементарном акте люминесценции часть энергии возбуждающего излуче-

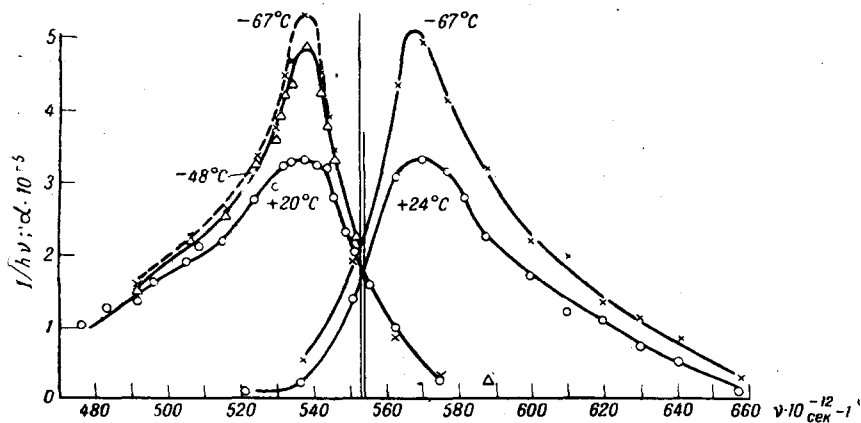


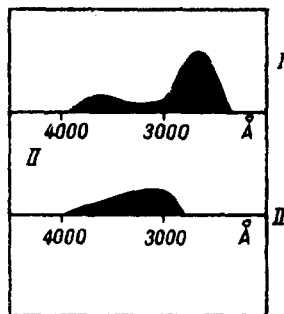
Рис. 5. Зеркальная симметрия полос поглощения и люминесценции родамина 6G (по В. Л. Левшину).

ния необходимо трансформируется во внутреннюю энергию люминесцирующего тела. Нарушения закона Стокса указывают на возможность обратного перехода внутренней (тепловой) энергии

тела в энергию излучения люминесценции. Таким образом, уже при первом подходе к закону Стокса с позиций квантовой теории за спектральными фактами был раскрыт его энергетический смысл.

Несправедливость закона Стокса как общего утверждения и многочисленные нарушения его на опыте привели к другой, расширенной формулировке закона спектрального преобразования света, принадлежащей Ломмелю⁴¹.

Если первоначальной формулировке Стокса противоречил любой факт испускания люминесценции более коротковолновой, чем возбуждающий свет*), то правило Ломмеля не исключает такой возможности. Согласно ему полоса люминесценции в целом, а также максимум интенсивности в ней должны быть всегда смещены в красную сторону спектра по отношению к полосе абсорбции и её максимуму (рис. 4). При этом



возможно частичное — иногда значительное — перекрытие полос люминесценции и абсорбции. В отличие от закона Стокса правило Ломмеля относится не к отдельным элементарным актам, а к излучению в целом, складывающемуся из многих элементарных актов поглощения и испускания света. Для растворов красителей В. Л. Левшиным⁴² была установлена зеркальная симметрия полос абсорбции и люминесценции (рис. 5). Как показали опыты Н. Прилежаевой⁴³, правило Ломмеля также иногда нарушается и, следовательно, не является общим (рис. 6).

Рис. 6. Полосы поглощения (I) и люминесценции (II) паров анилина. Вся полоса ультрафиолетового свечения анилина с максимумом при 300 мμ может быть возбуждена в полосе поглощения с максимумом при 370 мμ (по Н. Прилежаевой).

Современная формулировка закона спектрального преобразования света дана С. И. Вавиловым^{44, 45, 46, 5, 47, 10} в виде двух следующих положений:

1. Энергетический выход люминесценции не может превышать единицы

$$\rho \leq 1. \quad (3,2)$$

2. При антистоксовом возбуждении, т. е. при $\nu_{\text{возб}} < \bar{\nu}$, где $\bar{\nu}$ — среднее значение частоты в полосе излучения, энергетический выход фотолуминес-

*) При возбуждении люминофоров, подчиняющихся закону Стокса, линией, принадлежащей полосе люминесценции, в спектре излучения остаётся лишь его более длинноволновая часть, а меньшие чем $\lambda_{\text{возб}}$ длины волн исчезают (см. рис. 4).

ценции должен убывать с возрастанием разности частот $\gamma - \gamma_{\text{возб}}$, причём тем быстрее, чем ниже температура тела.

Для доказательства первого закона С. И. Вавиловым предложен метод идеальных термодинамических циклов, показывающий, что предположение об энергетическом выходе люминесценции, превышающем единицу, приводит к противоречию с принципами термодинамики.

Рассмотрим один из таких циклов, предложенный Э. И. Адировичем и приведённый в числе других доказательств в ответе С. И. Вавилова⁴⁷ на возражения П. Прингсхейма⁴⁸.

Внутри сосуда с зеркальными стенками находятся два люминофора. Допустим, что один из них трансформирует монохроматический свет частоты γ в монохроматический свет частоты γ' с выходом $\rho_1 > 1$, а второй производит обратную спектральную трансформацию с выходом $\rho_2 = \frac{1}{\rho_1} < 1$. Люминофоры находятся в контакте с тепловыми

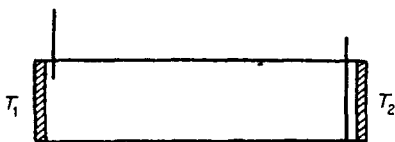


Рис. 7. К доказательству невозможности $\rho > 1$.

резервуарами, температуры которых соответственно равны T_1 и T_2 , причём $T_1 \leq T_2$. Каждый люминофор может по желанию быть открыт или закрыт от излучения зеркальной заслонкой, перемещение которой происходит перпендикулярно к нормали и поэтому не сопровождается

работой против светового давления. Проще всего представить себе, что люминофоры нанесены изнутри на донья цилиндрической зеркальной полости, как это изображено на рис. 7.

Пусть обе заслонки закрыты, и в сосуде находится монохроматическое излучение частоты γ . Энергия излучения, заключённого в полости, равна ϵ . Откроем первый люминофор. Это приведёт к поглощению частоты γ и к испусканию частоты γ' , причём энергия излучения в полости увеличится в ρ_1 раз:

$$\epsilon \rightarrow \rho_1 \epsilon > \epsilon. \quad (3,3)$$

Опустим теперь первую заслонку и проведём ту же операцию со вторым люминофором. В результате в полости будет восстановлено бывшее в ней до опыта излучение частоты γ с энергией ϵ :

$$\rho_1 \epsilon \rightarrow \rho_2 \rho_1 \epsilon = \epsilon. \quad (3,4)$$

Единственный результат проведённого цикла состоит в передаче энергии $(\rho_1 - 1)\epsilon$ от резервуара с температурой T_1 резервуару с температурой $T_2 \geq T_1$, что противоречит второму началу термо-

динамики. Тем самым доказана невозможность энергетического выхода фотолюминесценции, превышающего единицу.

Эквивалентное доказательство невозможности $\rho > 1$ дано Л. Д. Ландау⁴⁹. Л. Д. Ландау показал, что энтропия монохроматического излучения равна нулю, и поэтому изменение энтропии при трансформации монохроматического света в монохроматический свет другой частоты состоит лишь из изменения энтропии люминофора

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{I_a - I_\lambda}{T}. \quad (3,5)$$

Здесь I_a — интенсивность поглощённого света, I_λ — интенсивность излучения люминесценции. Так как $dS \geq 0$, то

$$\rho = \frac{I_\lambda}{I_a} \leq 1. \quad (3,6)$$

Таким образом, первый закон Вавилова непосредственно следует из общих положений термодинамики. Существенно, что в его доказательство значения частот ν и ν' вовсе не входят, т. е. условие $\rho \leq 1$ должно выполняться при любом соотношении частот поглощаемого и испускаемого света.

Чистая термодинамика в приложении к люминесцентным явлениям приводит лишь к ограничивающему условию (3,2) для энергетического выхода при любых частотах возбуждения и испускания (этот результат обобщается и на случаи не оптического возбуждения люминесценции). Соединяя термодинамическое рассмотрение процесса люминесценции в целом с квантовыми законами элементарных актов поглощения и испускания света, С. И. Вавилов раскрыл спектральную зависимость выхода люминесценции. Наиболее просто она выглядит для люминофоров, спектральный состав люминесценции которых в широких пределах независим от частоты возбуждающего света (флуоресцеин, эозин, магда-рот и др.). Если обозначить $w(\nu', \nu)$ — вероятность испускания кванта $h\nu'$ в результате поглощения кванта $h\nu$, то, по определению, энергетический выход равен *)

$$\rho = \frac{h \int \nu w(\nu', \nu) d\nu}{h\nu'} = \frac{\bar{\nu}}{\nu'}. \quad (3,7)$$

*) Среднее значение частоты в спектре испускания («центр тяжести» полосы люминесценции) определяется так:

$$\bar{\nu} = \frac{\int \nu w(\nu', \nu) d\nu}{\int w(\nu', \nu) d\nu}.$$

Следовательно, в простой форме (3,7) энергетический выход может быть записан лишь в том случае, когда квантовый выход

$$\rho_{\text{кв}} = \int w(\nu', \nu) d\nu$$

равен единице. При $\rho_{\text{кв}} \neq 1$ выражение для энергетического выхода будет отличаться от (3,7) постоянным множителем $\rho_{\text{кв}}$, не нарушающим линейной зависимости ρ от $\lambda_{\text{возб}}$ для люминофоров с постоянным спектром люминесценции.

Здесь $\bar{\nu}$ — среднее значение частоты в полосе люминесценции. Если, как это имеет место для рассматриваемого класса люминофоров, $\omega(\nu', \nu) = \omega(\nu)$ — не зависит от частоты возбуждающего света, то $\bar{\nu} = \text{const}$. В таком случае

$$\rho \sim \frac{1}{\bar{\nu}'} \sim \lambda_{\text{возб}} \quad (3,8)$$

— энергетический выход должен быть линейной функцией от длины волны возбуждающего света (участок AB на рис. 8).

В 1927 г. С. И. Вавиловым⁵⁰ были впервые проведены измерения выхода люминесценции в широком интервале длин волн возбуждающего света*) (от 254 м μ до 546 м μ). Измерения проводились на флуоресценции. На рис. 9, воспроизводящем результаты

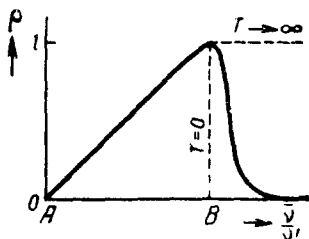


Рис. 8. Теоретическая зависимость энергетического выхода люминесценции от $\frac{1}{\bar{\nu}'}$. При

$\bar{\nu} = \text{const}$. $\frac{1}{\bar{\nu}'} \sim \lambda_{\text{возб}}$ (по С. И. Вавилову).

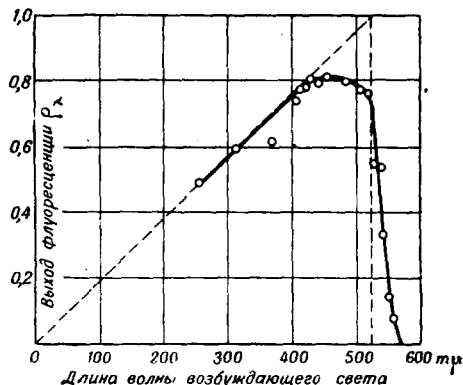


Рис. 9. Энергетический выход люминесценции флуоресценции в зависимости от длины волны возбуждающего света (по С. И. Вавилову).

С. И. Вавилова, отчётливо виден линейный участок $\rho(\lambda_{\text{возб}})$ при коротковолновом возбуждении, подтверждающий справедливость исходных теоретических идей. Далее, при переходе к антистоксовому возбуждению ($\nu' < \bar{\nu}$) наблюдается резкий спад выхода люминесценции.

Выполнение (3,8) означает постоянство квантового выхода люминесценции для веществ, обладающих независимым от частоты возбуждения спектром свечения. Вслед за измерениями С. И. Вавилова справедливость (3,8) была подтверждена Гаррисоном и Лейтоном⁵² на флуоресцирующих нефтяных маслах, В. А. Фаб-

*) Имевшиеся в то время результаты Никольса и Меррита⁵¹ и предварительные измерения С. И. Вавилова⁴⁴ относились к слишком узкому спектральному интервалу возбуждения и не позволяли сделать определённого вывода о линейности.

рикантом⁵³ на флуоресценне, эскулине и бисульфате хинина, С. С. Соломиным⁵⁴ на семнадцати флуоресцирующих растворах, а также другими авторами.

При постоянстве квантового выхода выражение (3,7) остаётся справедливым и в том случае, когда спектр люминесценции зависит от длины возбуждающего света. При этом, однако, $\bar{\nu} \neq \text{const.}$, а зависит от ν' , и простая линейная зависимость $\rho \sim \lambda_{\text{возб}}$ нарушается.

При $\nu' = \bar{\nu}$ (или $\nu' = \rho_{\text{кв}} \bar{\nu}$, если $\rho_{\text{кв}} \neq 1$) энергетический выход становится равным единице. Сопоставление (3,7) с (3,2), т. е. соединение требований термодинамики с квантовыми условиями поглощения и испускания света, показывает, что при антистоксовом возбуждении ($\nu' < \bar{\nu}$) формула (3,7), а следовательно, и предположение о постоянстве квантового выхода люминесценции не могут оставаться справедливыми.

Формальная термодинамика, результатом которой является неравенство (3,2), не позволяет сделать никаких заключений о том, будет ли при $\nu' < \bar{\nu}$ энергетический выход убывать или же останется равным своему максимально возможному значению—единице. Привлекая идеи статистической термодинамики, С. И. Вавилов высказал второй закон спектрального преобразования света—закон об убывании ρ в антистоксе. Экспериментальным подтверждением этого закона служит спадающая часть кривой на рис. 9 в области длинноволнового возбуждения, а также результаты измерений всех других авторов, о чём будет сказано ниже.

Основу второго закона Вавилова составляют следующие соображения. При каждом элементарном акте антистоксового излучения энергетический выход $\rho = \frac{\nu}{\nu'}$ превышает единицу. Следовательно, каждый такой элементарный акт сопровождается превращением тепла в излучение люминесценции, т. е. носит флуктуационный характер. Вероятность его тем меньше, чем больше разность энергий,— точнее, чем больше эта разность по сравнению с kT . Быстрое убывание вероятности флуктуации при возрастании её размеров влечёт за собой спад энергетического выхода фотолюминесценции при антистоксовом возбуждении. Этот спад не может быть компенсирован сравнительно медленным увеличением энергии, излучаемой в отдельных актах преобразования света.

На рис. 8 справа от точки *B* показан теоретический ход зависимости ρ в антистоксе, согласно второму закону Вавилова. Спад должен быть тем более крутым, чем больше отклонение $\frac{h(\nu - \nu')}{kT}$, т. е. чем ниже температура. При $T \rightarrow 0$ спад становится вертикальным. Это значит, что при достаточно низких температурах все длины волн в спектре люминесценции должны быть больше чем длина волны света, возбуждающего люминофор. Иначе говоря, закон Стокса в его первоначальной формулировке о

необходимом увеличении длины волны при люминесценции следует из второго закона Вавилова как предельный случай при $T \rightarrow 0$.

Так же как и постоянство квантового выхода люминесценции в области, где оно не противоречит требованию $\rho \leq 1$, спад энергетического выхода при длинноволновом возбуждении широко подтверждён экспериментально на самых различных люминофорах^{54, 55, 56} и др. Обширные исследования выхода люминесценции

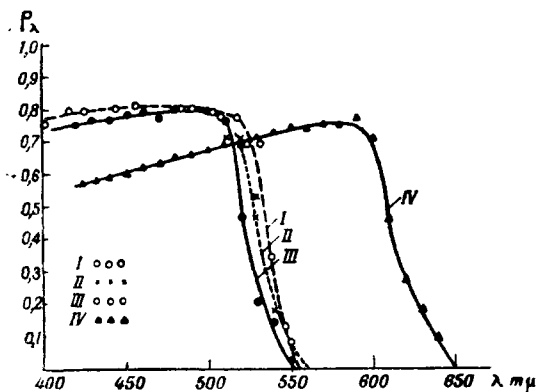


Рис. 10. Зависимость выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света: I — флуоресценции в воде (С. И. Вавилов). II — флуоресценции в воде (А. Яблонский). III — флуоресценции в воде (М. Н. Аленцев). IV — родамин В в глицерине (М. Н. Аленцев).

наблюдалось смещение от $\bar{\nu}$ к фиолетовому концу спектра начала спада энергетического выхода люминесценции.

Возвращаясь к сформулированным в начале параграфа двум законам спектрального преобразования света, мы видим, что первый закон представляет собой необходимое требование, налагаемое термодинамикой на процессы люминесценции, независимо от соотношения спектров возбуждения и испускания. В свою очередь законы квантовой оптики приводят к спектральной зависимости выхода люминесценции. При стоковом возбуждении эти законы позволяют ожидать пропорциональности ρ и $\lambda_{\text{возб}}$ во всяком случае для люминофоров с независимым от возбуждения спектром люминесценции^{**}).

*) На парах иода удалось установить лишь постоянство квантового выхода при стоковом возбуждении, так как поглощение длинных волн параи иода ничтожно мало.

***) На опыте этот последний результат, выражающий простой факт постоянства квантового выхода, выполняется в широких пределах, если только люминесценция не искажается побочными процессами, связанными с поглощением энергии возбуждения^{58, 59}.

органических веществ, ураниловых соединений, кристаллических фосфоров (ZnS , ZnCdS , Zn_2SiO_4) и паров иода при коротковолновом и длинноволновом возбуждении проведены М. Н. Аленцевым^{57, 58}. Во всех случаях, когда удавалось осуществить антистоксовую люминесценцию, был установлен факт спадания выхода в сторону увеличения $\lambda_{\text{возб}}$ (рис. 10, 11, 12)^{*}). У наиболее сложных объектов — кристаллофосфоров и отчасти у растворов ураниловых солей —

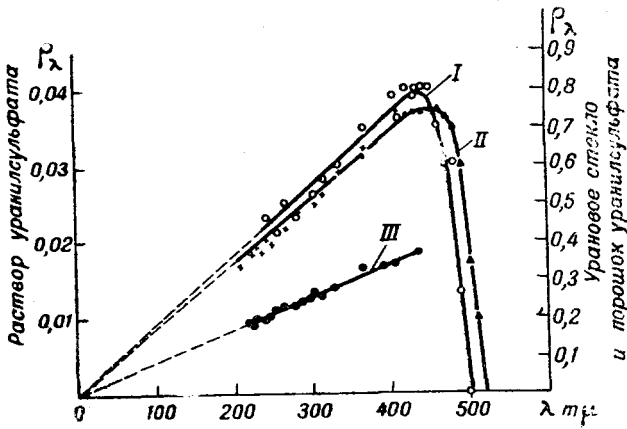


Рис. 11. Энергетический выход люминесценции раствора сернокислого уранила в серной кислоте (I), уранивого стекла (II) и кристаллического сернокислого уранила (III) в функции от длины волны возбуждающего света (по М. Н. Аленцеву).

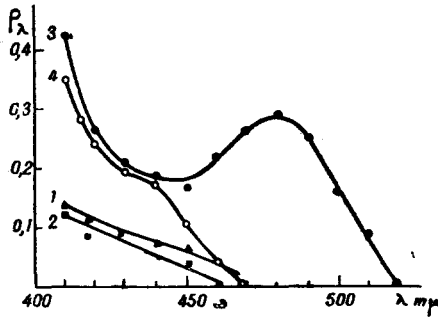


Рис. 12. Энергетический выход люминесценции некоторых кристаллофосфоров в функции от длины волны возбуждающего света:

$$1 - \text{ZnSCuCo} \left(10^{-4} \frac{\text{Z Cu}}{\text{Z}} \right),$$

$$2 - \text{ZnSCuCo} \left(10^{-5} \frac{\text{Z Cu}}{\text{Z}} \right),$$

$$3 - \text{ZnSCdS} (25\% \text{ CdS}),$$

$$4 - \text{ZnSCu} \left(10^{-4} \frac{\text{Z Cu}}{\text{Z}} \right)$$

(по М. Н. Аленцеву).

В области антистоксового возбуждения постоянство квантового выхода люминесценции противоречит требованиям, налагаемым термодинамикой, и поэтому не выполняется. Сочетание квантовых и термодинамических положений приводит в этом случае ко второму закону Вавилова, выражающему необходимость спада энергетического выхода люминесценции в антистоксе. Оба закона подтверждаются всеми известными экспериментальными данными*). Термодинамическое содержание этих законов, раскрытое С. И. Вавиловым за внешними спектральными фактами, относящимися к фотолюминесценции, позволяет думать, что они остаются справедливыми и при всех других способах возбуждения люминесценции.

4. К ТЕОРИИ ВТОРОГО ЗАКОНА СПЕКТРАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТА

Основой теории спектрального преобразования света при антистоксовом возбуждении люминесценции служит рассмотренная выше идея С. И. Вавилова о необходимости сочетания принципов термодинамики с законами квантовой оптики, с дискретностью процессов поглощения и испускания энергии. Количественная теория развита Л. Д. Ландау⁴⁹ и Э. И. Адировичем⁶¹.

Л. Д. Ландау рассматривает люминофор, находящийся в полости в равновесных условиях и испускающий температурное излучение. Как было показано выше, температурное излучение складывается из люминесцентных и вынужденных элементарных процессов. Понимая условно под люминесценцией ту часть температурного излучения тела, которая обусловлена процессами с длительностью $\tau \gg 10^{-15}$ сек., возникающими в результате поглощения чёрного излучения, можно утверждать, что в таких условиях интенсивность «люминесценции» меньше полной интенсивности испускаемого телом излучения и подавно меньше интенсивности чёрного излучения. Вводя вероятность спектрального преобразования света $\omega(\nu', \nu)$, можно этот результат записать так:

$$\text{const.} \int \omega(\nu', \nu) \nu'^3 e^{-h\nu'/kT} d\nu' \leq \text{const.} \nu^3 e^{-h\nu/kT}. \quad (4,1)$$

Как это очевидно из (4,1), вероятность $\omega(\nu', \nu)$ выражена не как отношение чисел квантов, а как отношение энергий испускаемого телом излучения частоты ν и падающего на тело излучения частоты ν' . Справа в (4,1) стоит интенсивность чёрного излучения, слева — интенсивность «люминесценции», возбуждённой падающей

*) Единственные измерения, которые привели к противоречащим результатам, принадлежат Щеньовскому⁶⁰. Однако они не были подтверждены при проверочных опытах, проведённых в той же лаборатории Яблоньским⁵⁵, и расходятся с результатами опытов всех других авторов. Это позволяет утверждать, что данные Щеньовского являются результатом экспериментальных погрешностей.

на тело чёрной радиацией. Всё рассмотрение относится к тому участку спектра, где $h\nu \gg kT$, описываемому формулой Вина¹², учитывающей, как известно, дискретную квантовую структуру светового поля. Следовательно, уравнением (4,1) связываются квантовые и термодинамические требования, налагаемые на излучение.

Замена в (4,1) интеграции по всему спектру частот интеграцией по малому интервалу $\Delta\nu'$ вблизи некоторого значения частоты возбуждения ν' только усиливает неравенство. Выбрав $\Delta\nu'$ достаточно малым, получаем

$$\Delta\nu' \omega(\nu', \nu) \nu'^3 e^{-h\nu'/kT} \ll \nu^3 e^{-h\nu/kT}, \quad (4,2)$$

откуда следует необходимое условие для $\omega(\nu', \nu)$

$$\omega(\nu', \nu) \leq \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^3 e^{-\frac{h(\nu-\nu')}{kT}} \frac{1}{\Delta\nu'}. \quad (4,3)$$

Для понимания дальнейшего необходимо уточнить смысл величины $\omega(\nu', \nu)$. Всё рассмотрение относится к температурному испусканию тела, находящегося в равновесии с чёрным излучением. Энергия, принадлежащая спектральному участку $\nu', \nu' + d\nu'$ в падающем на тело чёрном излучении, частично отражается и рассеивается телом, частично переходит в тепло и частично вновь излучается после некоторого, обладающего конечной длительностью, периода возбуждения тела. Это последнее излучение обусловлено люминесцентными процессами, и его спектральное распределение задаётся функцией $\omega(\nu', \nu)$. Если увеличить интенсивность падающего на тело излучения в частоте ν' на величину $\Delta i(\nu')$ и предположить, что соответствующим изменением состояния тела можно пренебречь, то интенсивность испускания в частоте ν увеличится на

$$\Delta I(\nu) = \omega(\nu', \nu) \Delta i(\nu'). \quad (4,4)$$

$\Delta I(\nu)$ — избыток над температурным испусканием тела в частоте ν , обладающий длительностью, значительно большей, чем период световых колебаний. Иначе говоря, $\Delta I(\nu)$ — интенсивность люминесценции в частоте ν , тогда как $\Delta i(\nu')$ — падающее на тело возбуждающее излучение. Именно потому, что люминесценция обусловлена теми же процессами, что и длительная компонента температурного излучения тела, величина $\omega(\nu', \nu)$, найденная из рассмотрения поведения тела в равновесных условиях, характеризует и его люминесценцию до тех пор, однако, пока состояние тела мало отличается от равновесного. Количественный смысл утверждения о малом отличии неравновесного состояния от равновесного мы уточним ниже. В тех случаях, когда это утверждение справедливо, из (4,3) и (4,4) следует, что интенсивность люминесценции при достаточно большом антистоксовом

смещении $\nu - \nu'$ должна становиться сколь угодно малой по сравнению с интенсивностью возбуждающего излучения.

Нетрудно видеть, что вся область линейной люминесценции, в которой

$$\frac{I}{i} = \text{const.}, \quad (4,5)$$

соответствует неравновесным состояниям тела, мало отличающимся от равновесного. Действительно, условие линейности можно записать так:

$$\frac{\Delta I}{\Delta i} = \frac{I_0}{i_0} = \text{const.} \quad (4,6)$$

Понимая под I_0 и i_0 соответственно равновесные значения интенсивности «люминесцентного» испускания в частоте ν и интенсивности падающего на тело чёрного излучения частоты ν' , мы видим, что константа в (4,6) — это $\omega(\nu', \nu)$. Но из условия линейности (4,6) тому же $\omega(\nu', \nu)$ равно отношение интенсивности люминесценции $\Delta I(\nu)$ к интенсивности возбуждения $\Delta i(\nu')$. Следовательно, если выполняется условие линейности, величина $\omega(\nu', \nu)$, определённая Л. Д. Ландау из рассмотрения равновесного излучения тела, характеризует также его люминесценцию. При этом линейность — не только достаточное, но и необходимое условие пригодности результатов Л. Д. Ландау. В нелинейной области*).

$$\frac{\Delta I}{\Delta i} \neq \frac{I_0}{i_0} = \omega(\nu', \nu), \quad (4,7)$$

и вероятность $\omega(\nu', \nu)$, определяемая из (4,3), не относится более к трансформации света в процессе люминесценции.

Наряду с линейной люминесценцией растворов органических красителей, не искажаемой эффектами насыщения, свечение кристаллических фосфоров часто обнаруживает нелинейность даже

*). Обозначим $\tilde{\omega}(\nu', \nu)$ вероятность трансформации $h\nu'$ в $h\nu$ при некоторой, вообще говоря неравновесной, интенсивности возбуждения $i = i(\nu')$. По определению

$$I = \tilde{\omega}i,$$

откуда следует

$$dI = \tilde{\omega} di + i d\tilde{\omega}.$$

Прирост интенсивности испускания обусловлен: 1) преобразованием di с прежней вероятностью $\tilde{\omega}$ и 2) тем, что вследствие изменения состояния тела весь падающий на тело поток энергии $i(\nu')$ преобразуется с немного изменившейся вероятностью. Условием линейности и одновременно условием «почти равновесного» состояния является, очевидно,

$$\left| \frac{d\tilde{\omega}}{di} \right| \ll \left| \frac{\tilde{\omega}}{i} \right|.$$

при малых интенсивностях возбуждения (см.^{62, 63, 64} и др.) (рис. 13). Опыт учит также, что вероятность спектрального преобразования $\nu' \rightarrow \nu$ в процессе люминесценции зависит, как правило, не только от $i(\nu')$, но и от детального спектрального состава возбуждающего излучения, от энергии, поглощаемой телом и в других частотах. Убедительным примером являются инфракрасное тушение люминесценции⁶⁵, а также опыты, показывающие, что одновременное облучение фосфоров двумя частотами приводит не к аддитивному наложению результатов, а к нелинейным эффектам⁶⁶, не исчезающим даже при сколь угодно малых интенсивностях возбуждения.

Это значит, что при некоторых условиях возбуждения состояние люминесцирующих тел может, вообще говоря, настолько отличаться от их состояния в условиях термодинамического равновесия, что пренебрежение этим изменением состояния недопустимо. Для круга явлений линейной люминесценции Л. Д. Ландау доказана необходимость спада энергетического выхода люминесценции в антистоксе. Однако для общего случая люминесценции тел, находящихся в существенно неравновесных состояниях, доказательство этого закона не может быть получено из рассмотрения равновесного испускания в изотермической полости.

Э. И. Адировичем⁶¹ было предложено другое доказательство, опирающееся на принцип детального равновесия^{67, 68} и приводящее, кроме того, к установлению связи между вероятностями прямого и обратного спектрального преобразования света.

Пусть E_j — энергия, которой обладает люминесцирующее тело (люминофор), поддерживаемое при постоянной температуре T в условиях стационарного облучения его светом, содержащим частоты ν и ν' . Зависимость состояния тела от температуры и условий облучения выражена индексом j .

Поместим это тело (невозбуждённое!) в полость с зеркальными стенками и путём передачи тепла телу от внешнего резервуара доведём полную энергию, заключённую в полости, до значения

$$E = E_j + \epsilon + h\nu', \quad (4,8)$$

где ϵ — энергия, которой обладало бы чёрное излучение температуры T при заполнении им полости, содержащей люминофор,

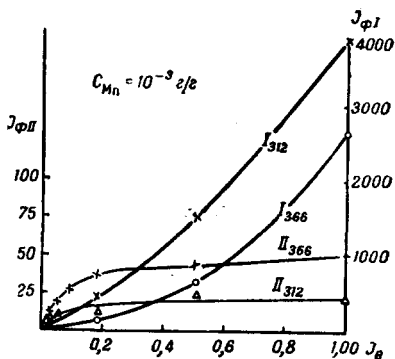


Рис. 13. Нелинейная люминесценция цинка (I) и марганца (II) в $ZnS \cdot 10^{-3}$ Mn-фосфоре при возбуждении ртутными линиями 312 мμ и 366 мμ (по В. Л. Левшину).

После этого изолируем полость от окружающего мира. В системе тело + излучение, содержащейся в полости, установится равновесное состояние с температурой $T' \neq T$.

Рассмотрим ансамбль, состоящий из очень большого числа N_0 таких систем. После установления равновесия в нём в каждый момент времени будут осуществлены все состояния, совместимые с заданной полной энергией системы E . Вероятность найти систему в некотором состоянии α равна *)

$$\omega(\alpha) = \frac{N(\alpha)}{N_0} = e^{\frac{S_\alpha}{k}}, \quad (4,9)$$

где S_α — соответствующая этому состоянию энтропия системы.

Обозначим $P(\alpha, \beta)$ вероятность перехода системы в единицу времени из состояния α в состояние β . Применяя к ансамблю принцип детального равновесия, получаем

$$N(\alpha) P(\alpha, \beta) = N(\beta) P(\beta, \alpha) \quad (4,10)$$

или

$$\frac{P(\alpha, \beta)}{P(\beta, \alpha)} = \frac{N(\beta)}{N(\alpha)} = \frac{\omega(\beta)}{\omega(\alpha)}. \quad (4,11)$$

Согласно (4,9)

$$\frac{P(\alpha, \beta)}{P(\beta, \alpha)} = e^{\frac{S_\beta - S_\alpha}{k}}. \quad (4,12)$$

α и β — два любые состояния системы, могущие сколь угодно отличаться от равновесного состояния. Рассмотрение их как флуктуаций — лишь приём рассуждения, позволяющий показать, что для любых двух состояний системы отношение вероятностей прямого и обратного переходов есть универсальная функция разности энтропий этих состояний.

Применим этот результат к задаче о спектральном преобразовании света.

Обозначим α такое состояние системы, когда 1) тело находится в том состоянии j , в котором оно находилось в процессе люминесценции, рассмотренном выше; 2) излучение состоит из чёрного излучения температуры T и одного кванта $h\nu'$. Обозначим β такое состояние системы, когда 1) тело находится в состоянии k , в которое оно может быть переведено из состояния j в результате поглощения кванта $h\nu'$ и испускания кванта $h\nu$

*) α обозначает совокупность параметров, полностью определяющих состояние системы. В качестве таких параметров могут быть выбраны числа n_j , определённые следующим образом. Для излучения — это числа квантов с частотами ν_j . Для тела индекс j нумерует все возможные состояния, а числа n_j могут принимать лишь два значения — нуль и единица. В каждом состоянии тела все числа $n_j = 0$, кроме одного.

($E_k - E_l = h(\nu' - \nu)$); 2) излучение состоит из чёрного излучения температуры T и одного кванта $h\nu$. Очевидно, что оба состояния α и β принадлежат к числу возможных состояний при значении E , выражаемом (4,8), и, поэтому, будут присутствовать в ансамбле с определёнными вероятностями. Вероятности переходов между этими двумя состояниями равны, соответственно, вероятностям спектрального преобразования $\nu' \rightarrow \nu$ и $\nu \rightarrow \nu'$. Следовательно,

$$\frac{w(\nu', \nu)}{w(\nu, \nu')} = \frac{P(\alpha, \beta)}{P(\beta, \alpha)} = e^{\frac{S_\beta - S_\alpha}{k}}. \tag{4,13}$$

Разность энтропий системы $S_\beta - S_\alpha = \Delta S_1 + \Delta S_2$, где ΔS_1 относится к телу, а ΔS_2 — к излучению. Для ΔS_1 из термодинамики следует

$$\Delta S_1 \geq \frac{\Delta Q}{T}. \tag{4,14}$$

Так как процессы поглощения и испускания света в общем случае являются неравновесными, то (4,14) следует писать со знаком неравенства. Исключение составляет, кроме тривиального случая облучения тела равновесным с ним чёрным излучением, ещё тот случай, когда осуществлены стационарные условия свечения и разность между поглощаемой и испускаемой лучистой энергией отводится теплопроводностью. В таком случае состояние тела остаётся неизменным, а значит, сумма изменений энтропии тела, вызванных взаимодействием с излучением и передачей тепла, равна нулю. Это справедливо для любого количества спектрально трансформированной лучистой энергии. Отнесённое к одному кванту поглощённого излучения, это условие запишется так:

$$\Delta S_1 - \frac{h\nu' - h\nu}{T} = 0. \tag{4,15}$$

Из (4,15) следует, что

$$\Delta S_1 = - \frac{h(\nu - \nu')}{T}. \tag{4,16}$$

Следовательно,

$$\frac{w(\nu', \nu)}{w(\nu, \nu')} = e^{-\frac{h(\nu - \nu')}{kT}} e^{\frac{\Delta S_{изл}}{k}}, \tag{4,17}$$

Если имеет место преобразование монохроматического света в монохроматический, т. е. линии поглощения и испускания достаточно узки, то $\Delta S_{изл} = 0$. Это положение, доказанное Л. Д. Ландау для того случая, когда весь спектр поля излучения состоит из узких линий, может быть тем же способом⁴⁹ доказано и для преобразования монохроматического света в монохроматический, происходящего в поле излучения какого угодно спектрального состава.

В таком случае *)

$$\frac{w(v', \nu)}{w(\nu, \nu')} = e^{-\frac{h(\nu - \nu')}{kT}}. \quad (4,18)$$

В отличие от (4,1) вероятности w выражены здесь как отношения чисел квантов, а не энергий. Для перехода к энергетическим величинам каждую из них следует умножить на отношение излучаемого кванта к поглощаемому, т. е. на отношение соответствующих частот. В результате получим **)

$$\frac{\eta(v', \nu)}{\eta(\nu, \nu')} = \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^2 e^{-\frac{h(\nu - \nu')}{kT}}. \quad (4,19)$$

*) Строго говоря, вероятности w в числителе и знаменателе (4,18) относятся к разным состояниям тела, и их следовало бы писать $w_\alpha(v', \nu)$ и $w_\beta(\nu, \nu')$. Однако влиянием изменения энергии $\Delta E = E_k - E_j = h(\nu' - \nu)$ на макроскопические свойства тела можно пренебречь. Тот же результат (4,18), но уже непосредственно для $w_\alpha(v', \nu)$ и $w_\alpha(\nu, \nu')$ мы можем получить несколько более сложным путём. Пусть вместо (4,18) $E = E_j + \epsilon + h\nu' + h\nu$. Обозначим β и γ состояния, в которые переходит система из состояния α после того, как соответственно происходит трансформация $h\nu' \rightarrow h\nu$ и $h\nu \rightarrow h\nu'$. Состоянию β соответствует энергия тела $E' = E_j + h(\nu' - \nu)$ и энергия поля $\epsilon + 2h\nu$; в состоянии γ $E'' = E_j + h(\nu - \nu')$, и энергия поля $\epsilon + 2h\nu'$. Те же рассуждения приводят нас к

$$\frac{w_\alpha(v', \nu)}{w_\beta(\nu, \nu')} = e^{\frac{S_\beta - S_\alpha}{k}};$$

$$\frac{w_\alpha(\nu, \nu')}{w_\gamma(v', \nu)} = e^{\frac{S_\gamma - S_\alpha}{k}},$$

откуда следует

$$\frac{w_\alpha(v', \nu)}{w_\alpha(\nu, \nu')} = e^{\frac{S_\beta - S_\gamma}{k}} \frac{w_\beta(\nu, \nu')}{w_\gamma(v', \nu)}.$$

Но $P(\beta, \gamma) = [w_\beta(\nu, \nu')]^2$, так как переход $\beta \rightarrow \gamma$ осуществляется в результате преобразования двух квантов частоты ν в два кванта частоты ν' . Аналогично $P(\gamma, \beta) = [w_\gamma(v', \nu)]^2$.

Согласно (4,12)

$$\frac{w_\beta(\nu, \nu')}{w_\gamma(v', \nu)} = \sqrt{\frac{P(\beta, \gamma)}{P(\gamma, \beta)}} = e^{\frac{S_\gamma - S_\beta}{2k}}.$$

Следовательно,

$$\frac{w_\alpha(v', \nu)}{w_\alpha(\nu, \nu')} = e^{\frac{S_\beta - S_\gamma}{2k}} = e^{-\frac{h(\nu - \nu')}{kT}}.$$

**) Мы сохраняем здесь обозначения оригинальных статей. η в формуле (4,19) имеет тот же смысл, что w в формуле (4,3), полученной Л. Д. Ландау [см. 49, формула (16)].

η для любых двух частот не может превышать единицы, так как в противном случае было бы нарушено второе начало термодинамики. Замекая в (4,19) знаменатель единицей, получаем

$$\eta(\nu', \nu) \leq \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^3 e^{-\frac{h(\nu - \nu')}{kT}}. \quad (4,20)$$

Эта формула аналогична формуле (4,3) с тем отличием, что она получена не для равновесного, а для любого стационарного состояния люминесцирующего тела.

Стационарность состояния, означающая, что тело может находиться в таком состоянии сколь угодно долго при облучении его светом определённого спектра и интенсивности (в общем случае неравновесным с телом), принципиальна. Только для таких состояний справедливы (4,19) и (4,20). Для нестационарных состояний вполне возможно $\eta(\nu', \nu) > 1$, как это имеет место, например, при инфракрасном высвечивании запасённой в кристаллофосфоре светосуммы вспышки. Только для стационарных состояний возможен в ходе доказательств переход от (4,13) к (4,17).

$w(\nu', \nu)$ есть вероятность того, что тело преобразует в процессе люминесценции квант $h\nu'$, принадлежащий полю излучения, в квант $h\nu$. Она равна

$$w(\nu', \nu) = A_{\nu'} \rho_{\text{кв}}(\nu', \nu), \quad (4,21)$$

где $A_{\nu'}$ — вероятность поглощения кванта $h\nu'$, а $\rho_{\text{кв}}(\nu', \nu)$ — квантовый выход, равный условной вероятности испускания кванта $h\nu$ телом, поглотившим квант $h\nu'$. Соответственно, в энергетических единицах,

$$\eta(\nu', \nu) = A_{\nu'} \rho(\nu', \nu), \quad (4,22)$$

где $\rho(\nu', \nu)$ — энергетический выход люминесценции в частоте ν при возбуждении люминофора частотой ν' .

Из (4,19) и (4,20) получаем

$$\frac{\rho(\nu', \nu)}{\rho(\nu, \nu')} = \frac{A_{\nu'}}{A_{\nu'}} \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^3 e^{-\frac{h(\nu - \nu')}{kT}} \quad (4,23)$$

и

$$\rho(\nu', \nu) \leq \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^3 \frac{e^{-\frac{h(\nu - \nu')}{kT}}}{A_{\nu'}}. \quad (4,24)$$

Неравенство (4,24) есть доказательство второго закона Вавилова о спаде энергетического выхода люминесценции в антистоксовой области спектра. Формулы (4,19) и (4,23) устанавливают связь между вероятностями спектрального преобразования света и связь энергетических выходов люминесценции для двух спектральных линий ν и ν' .

Заметим, что обе вероятности в формуле (4,19) относятся к одному и тому же состоянию тела. То же справедливо для обоих выходов $\rho(\nu', \nu)$ и $\rho(\nu, \nu')$, стоящих в формуле (4,23). Представляет интерес экспериментальная проверка полученных соотношений, связывающих характеристики прямого и обратного спектральных преобразований света.

Проведённое доказательство справедливо для каких угодно неравновесных состояний люминесцирующих тел. Оно относится, однако, лишь к преобразованию монохроматического света в монохроматический, т. е. к тем случаям, когда и спектр поглощения, и спектр испускания состоят из узких линий. На это же предположение опираются приведённые выше доказательства первого закона спектрального преобразования света. Рассмотрение проблемы в случае поглощения и испускания сплошного спектра произвольного состава пока отсутствует. Попытка, предпринятая в этом направлении Л. Д. Ландау⁴⁹, опирается, кроме термодинамики, ещё на предположение о пропорциональности между $I_{\text{люм}}$ и $i_{\text{возб}}$ вплоть до значительных интенсивностей люминесценций. При этом Л. Д. Ландау получает не $\rho \leq 1$, а $\rho \leq 1 + \frac{T}{T_{\text{эфф}}}$, где $\frac{T}{T_{\text{эфф}}} \ll 1$. Однако рассмотрение тем же способом люминесценции тел, у которых линейность $I_{\text{люм}} = f(i_{\text{возб}})$ нарушается при малых яркостях, приведёт к $\frac{T}{T_{\text{эфф}}} \gg 1$. В принципе возможно и $\frac{T}{T_{\text{эфф}}} \gg 1$. Это заставляет думать, что метод рассмотрения, приводящий к неравенству $\rho \leq 1 + \frac{T}{T_{\text{эфф}}}$, не даёт точной (т. е. наименьшей) верхней границы возможных значений ρ . С другой стороны, указанная Л. Д. Ландау необходимость учитывать наряду с изменением энтропии тела ещё изменение энтропии излучения ограничивает область применения всех рассуждений, относящихся к преобразованию монохроматического света в монохроматический, поскольку при этом $\Delta S_{\text{изл}} = 0$. Ближайшая и актуальная задача заключается в теоретическом рассмотрении проблемы спектрального преобразования немонохроматического света в общем случае широких полос люминесценции.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, 1908, т. IV.
2. П. С. Кудрявцев, История физики, 1948, т. I.
3. Н. Риль, Люминесценция, Гос. Изд-во техн.-теор. лит-ры (1946).
4. F. A. Köger, Some aspects of the luminescence of solids (1948).
5. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физич., 9, 278 (1945).
6. П. Прингсхейм и М. Фогель, Люминесценция жидких и твёрдых тел и её применения (1948).
7. Maurice Curie, Fluorescence et phosphorescence (1946).
8. E. Wiedemann, Ann. der Phys. 34, 446 (1888); 37, 177 (1889).

9. С. И. Вавилов, *Sov. Phys.* **5**, 369 (1934).
10. С. И. Вавилов, Юбилейный сборник АН СССР, посвящённый 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, 1947, часть I, стр. 377.
11. С. И. Вавилов, О «тёплом» и «холодном» свете (1949).
12. М. Планк, Теория теплового излучения, 1935, стр. 45, 166—167.
13. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, 1940, § 15.
14. С. И. Вавилов, *Zeits. f. Physik*, **54**, 270 (1929).
15. С. И. Вавилов, ДАН СССР **2**, 457 (1934).
16. S. Venscateswaran and A. Karl, *Indian Journal of Phys.* **3**, 105, (1928); *Zeits. f. Phys. Chemie (B)* **1**, 466 (1928).
17. П. А. Черенков, ДАН СССР **2**, 451 (1934).
18. G. Stokes, *Phil. Trans.* **143**, 463 (1852); 385 (1853).
19. J. Tyndall, *Phil. Mag.* (4), **28**, 329 (1864).
20. С. К. Акин, *Phil. Mag.* (4), **28**, 554 (1864).
21. Н. Риль, Люминесценция, 1941, стр. 87—90.
22. E. L. Nichols, H. L. Howes and D. T. Wilber, *Cathodoluminescence and the luminescence of incandescent solids* (1928).
23. L. T. Minchin, *Trans. Far. Soc.* **35**, 163 (1939); **36**, 505 (1940); *Proc. Phys. Soc.* **53**, 190 (1941).
24. E. L. Nichols and D. T. Wilber, *Phys. Rev.* **17**, 453 (1921).
25. E. Tiede and F. Busher, *Ber. d. P. chem. Ges.* **53**, 2206 (1920).
26. Техническая энциклопедия, 1929, т. 9, стр. 491.
27. W. Nernst und E. Bose, *Phys. Zeits.* **1**, 289 (1900).
28. H. Rubens, *Ann. der Physik* **18**, 725 (1905); **20**, 593 (1906).
29. В. М. Кудрявцева и Г. И. Синяпкина, ДАН СССР **59**, 1411 (1948).
30. В. М. Кудрявцева, *Изв. АН СССР* **13**, 115 (1949).
31. С. Т. Goodeve, *Trans. Far. Soc.* **33**, 340 (1937).
32. В. А. Соколов, ДАН СССР **66**, 45 (1949).
33. E. Becquerel, *Ann. de chim. et de physique* (3) **9**, 120 (1843).
34. Р. А. Нилендер, Люминесцентные лампы и их применение (1948).
35. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1949, часть 2.
36. Е. М. Брумберг, ДАН СССР **25**, 473 (1939); *Изв. АН СССР, сер. физич.* **6**, 32 (1942); *Природа* **3**, 18 (1940).
37. М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ (1948).
38. E. Lommel, *Ann. der Physik*, **3**, 113 (1878); **3**, 251 (1878).
39. E. Nichols and E. Merritt, *Studies in luminescence*, Chap. 1 (1912).
40. A. Einstein, *Ann. der Phys.* **17**, 132, (1905).
41. E. Lommel, *Ann. der Phys.* **8**, 244 (1879).
42. В. Л. Левшин, *Журнал физич. химии* **2**, 641 (1931); **6**, 991 (1935).
43. Н. Прилежаева, *Acta Phys. Chim. USSR* **1**, 785 (1935).
44. С. И. Вавилов, *Phil. Mag.* **43**, 307 (1922).
45. С. И. Вавилов, *Изв. АН СССР* **7**, 3 (1943).
46. С. И. Вавилов, *Journ. of Phys. USSR* **9**, 68 (1945).
47. С. И. Вавилов, *Journ. of Phys. USSR* **10**, 499 (1946).
48. P. Pringsheim, *Journ. of Phys. USSR* **10**, 495 (1946).
49. Л. Д. Ландау, *Journ. of Phys. USSR* **10**, 503 (1946).
50. С. И. Вавилов, *Zeits. f. Physik* **42**, 311 (1927).
51. E. Nichols and E. Merritt, *Phys. Rev.* **31**, 376, 381 (1910).
52. G. R. Harrison and Ph. A. Leighton, *Phys. Rev.* **88**, 899 (1931).
53. В. А. Фабрикант, *Sov. Phys.* **3**, 567 (1933).
54. С. С. Соломин, ДАН СССР **31**, 741 (1941).
55. A. Jablonski, *Acta Phys. Polon.* **2**, 97 (1933).

56. В. В. Антонов-Романовский и М. И. Эпштейн, ДАН СССР **64**, 483 (1949).
 57. М. Н. Алленцев, ДАН СССР **64**, 479 (1949).
 58. М. Н. Алленцев, Труды ФИАН **5** (1950).
 59. И. А. Хвостиков, Труды ГОИ **12**, вып. *104* (1937).
 60. S. Szczepiowski, Bull. de l'Acad. Polon. (A), 127 (1927), C. R. de la Soc. Polon. physique, fasc. VIII, 53 (1927).
 61. Э. И. Адирович, ДАН СССР **69**, 759 (1949).
 62. N. Riehl, Zeits. f. techn. Phys. **20**, 152 (1939).
 63. В. А. Ястребов, Труды ФИАН **3**, 121 (1946).
 64. В. Л. Левшин, ДАН СССР **54**, 127, 215 (1946).
 65. P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek, Handbuch der Exp. Phys. **23**, часть 2 (1928).
 66. A. Becker und F. Becker, Zeits. f. Phys., **125**, 694 (1949).
 67. G. N. Lewis, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 179 (1925).
 68. М. Леонтович, Zeits. f. Physik **33**, 470 (1925).
-