

УДК 535.37

НОВЫЙ УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ЗАКОН ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2020 г. В. Ф. Разумов^{1, 2, 3, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт проблем химической физики Российской академии наук”, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: razumov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Установлен новый универсальный закон фотолюминесценции, в соответствии с которым отношение спектра люминесценции при возбуждении на заданной длине волны света к спектру возбуждения люминесценции при наблюдении на той же длине волны является универсальной функцией, определяемой спектром излучения абсолютно черного тела. Это соотношение основывается на принципе детального равновесия для фотолюминесценции, который в конечном счете является обобщением фундаментального закона Кирхгофа применительно к любым материальным телам, в том числе и люминофорам.

DOI: 10.31857/S0367676520050294

Люминесценция является ярким примером тесной взаимосвязи фундаментальных и прикладных исследований. С одной стороны, люминесценция играет большую роль с точки зрения практического применения, а с другой стороны, благодаря исследованиям люминесценции, были не только открыты новые физические явления, но и сам люминесцентный метод стал мощным инструментом изучения структуры и свойств вещества.

Люминесценция как физическое явление известно очень давно. На протяжении более 300 лет люминесценция оставалась одним из наиболее “таинственных” и не объяснимых явлений природы, так как повсеместно применявшиеся раскаленные источники света прочно утвердили в человеческом сознании представление о неразрывной связи возникновения света с сильным нагреванием тел. Понять природу люминесценции безуспешно пытались крупнейшие естествоиспытатели XVII в.: Р. Бойль, Г. Галилей, И. Ньютон и др.

Первый закон люминесценции был сформулирован в 1852 г. известным английским физиком Дж. Стоксом, установившим, что длина волны фотолюминесценции больше длины волны возбуждающего света (правило Стокса). Позднее О. Ломмель уточнил правило Стокса, предложив для него следующую формулировку: спектр излучения люминофора в целом и максимум спектра излу-

чения всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн (закон Стокса–Ломмеля). Систематические количественные исследования люминесценции были начаты французским физиком Э. Беккерелем в 1839 г. и опубликованы в законченном виде в его большом двухтомном сочинении “Свет, его причины и действия”, изданном в Париже в 1867–1868 гг. На рубеже 19–20 вв. было получено множество фактических данных о люминесцентных свойствах веществ, однако теория люминесценции в ее современном виде появилась только в 20–30-х гг. прошлого века, и основополагающий вклад в развитие науки о люминесценции был сделан научной школой академика С.И. Вавилова.

Первым важнейшим шагом на этом пути было строгое определение люминесценции, данное С.И. Вавиловым, которое позволило четко отличать люминесценцию от других типов излучения. Люминесценция – это неравновесное излучение, возникающее в результате внешнего воздействия на вещество, и которое является избыточным свечением вещества (люминофора) над его тепловым излучением в данном спектральном диапазоне при данной температуре; при этом неотъемлемым свойством люминесценции является эффект “послесвечения”, т.е. люминесценция возникает с некоторой временной задержкой после внешнего воздействия,

причем время задержки значительно превосходит характерный период колебаний световой волны. Необходимым условием возникновения люминесценции является наличие дискретного спектра электронных состояний вещества.

С.И. Вавиловым был сформулирован закон о независимости квантового выхода, спектра и времени жизни люминесценции от длины волны возбуждающего света. Физический смысл закона Вавилова состоит в том, что за время жизни люминесценции возбужденное состояние многоатомной молекулы приходит в термодинамическое равновесие с окружением и “забывает” о предыстории, связанной с возбуждением, потому что характерное значение константы скорости излучения по крайней мере на 2–3 порядка меньше константы скорости колебательной релаксации. Другими словами, для люминофора поглощение и излучение света являются независимыми друг от друга процессами. Тем не менее, оказалось, что существует связь между спектрами поглощения и излучения люминофора. В 1931 г. В. Л. Левшин установил правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции растворов красителей [1], а в 1939 г. Д.И. Блохинцев дал теоретическое обоснование такой симметрии [2]. В 1957 г. Б.И. Степанов установил, что существует универсальное соотношение между спектрами поглощения $\varepsilon(\lambda)$ и люминесценции $f(\nu)$ сложных многоатомных молекул, которое определяется формулой [3]:

$$\frac{f(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} = \frac{\text{const}}{\lambda^4} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right), \quad (1)$$

где λ – длина волны света, h – постоянная Планка, c – скорость света, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Это соотношение по форме совпадает с формулой Кирхгофа, определяющей универсальную связь между излучательной $A(\lambda)$ и поглощательной $B(\lambda)$ способностями любого материального тела:

$$\frac{A(\lambda)}{B(\lambda)} = P(T, \lambda). \quad (2)$$

Отличие состоит лишь в том, что вместо знака равенства здесь стоит знак пропорционально, при этом формула Планка $P(\lambda, T)$ – функция спектрального распределения излучения черного тела – представлена в приближении Вина, что вполне естественно, потому что при обычных температурах энергия квантов люминесценции намного больше $k_B T$.

С первого взгляда соотношение (1) представляется достаточно неожиданным. Почему для люминесценции, которая по определению является неравновесным излучением, выполняется соотношение, справедливое для равновесного

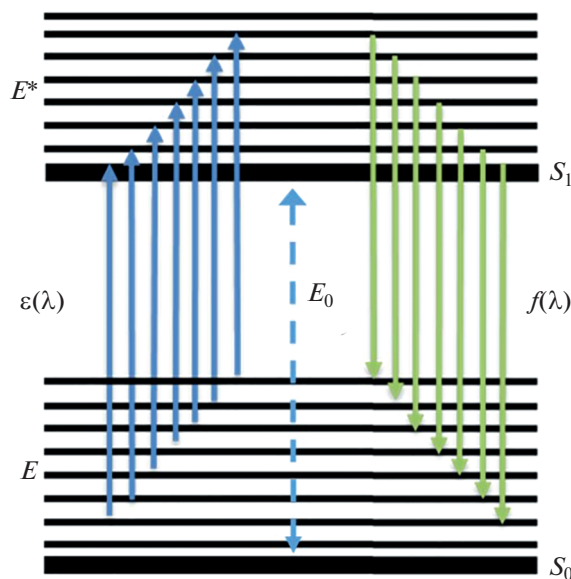


Рис. 1. К выводу уравнения Степанова.

теплого излучения? Здесь следует также вспомнить, что в своей основополагающей работе [4] Кирхгоф особо отметил, что полученное им соотношение (2) “...справедливо только лишь в том случае, если поток световой энергии, поглощаемый телом, преобразуется в тепло. Таким образом, этот универсальный закон может оказаться недействительным в некоторых частных случаях, например, когда тело испускает свет не в результате теплового движения материи, а в результате какого-то внешнего нетеплового возмущения”. Среди таких частных случаев Кирхгоф выделил различные типы люминесценции.

Тем не менее, доказательство формулы (1) достаточно простое и, в общем-то, нетрудно понять физический смысл этого универсального соотношения. Скорости люминесценции (число квантов света, излучаемых люминофором в единицу времени) на заданной длине волны λ и поглощения света молекулой люминофора определяются путем суммирования скоростей всех элементарных переходов между соответствующими подуровнями возбужденного S_1 и основного S_0 электронных состояний, приводящих к излучению или поглощению кванта света с энергией hc/λ (см. рис. 1). Считая, что функции $f(\nu)$ и $\varepsilon(\lambda)$ определяют соответственно скорости люминесценции и поглощения при действии единичного потока, света нетрудно прийти к следующим интегральным соотношениям:

$$\frac{f(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} \propto \frac{\int \rho(E_\lambda^*) A(E_\lambda^*, \lambda) dE_\lambda^*}{\int \rho(E_\lambda) B(E_\lambda, \lambda) dE_\lambda}, \quad (3)$$

где $\rho(E^*) = N^*g^*(E^*)\exp(-E^*/k_B T)$ и $\rho(E) = Ng(E)\exp(-E/k_B T)$ – функции Больцмановского распределения заселенности колебательных подуровней нижнего возбужденного S_1 и основного S_0 электронных состояний, $g^*(E^*)$ и $g(E)$ – статистические веса соответствующих уровней энергии, $A(E_\lambda^*, \lambda)$ – коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность в единицу времени спонтанного перехода с колебательного подуровня E^* возбужденного электронного состояния S_1 на колебательный подуровень E основного электронного состояния S_0 с излучением кванта света с длиной волны λ , $B(E_\lambda, \lambda)$ – коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность в единицу времени вынужденного поглощения кванта света с длиной волны λ при переходе с колебательного подуровня энергии E основного электронного состояния S_0 на колебательный подуровень энергии E^* возбужденного электронного состояния S_1 . Отношение коэффициентов Эйнштейна определяется известной формулой:

$$\frac{A(E_\lambda^*, \lambda)}{B(E_\lambda, \lambda)} = \frac{g(E_\lambda)}{g^*(E_\lambda^*)} \frac{8\pi}{\lambda^4}. \quad (4)$$

Для заданной длины волны λ значения энергий E и E^* связаны между собой уравнением (рис. 1):

$$E_\lambda^* + E_0 = E_\lambda + \frac{hc}{\lambda}. \quad (5)$$

Проведя в верхнем интеграле формулы (3) замену переменных (5) и приняв во внимание (4), приходим к уравнению (1).

Соотношение Степанова вызвало большой интерес, появились многочисленные исследования по его экспериментальной проверке, которые показали, что оно выполняется для большинства красителей. Оказалось, что немного ранее в 1954 г. В.В. Росбрук и У. Шокли получили похожее соотношение для полупроводников [5], а в работе [6] было замечено, что почти идентичный результат был получен еще в 1918 г. в работе Э. Кеннарда [7] из более общих термодинамических соображений. Тогда этот результат не был воспринят научным сообществом и забыт. Сейчас формулу (1) называют соотношением Кеннарда–Степанова.

В работе [7] Е. Кеннард, исходя из того, что термодинамическое равновесие должно устанавливаться для любых материальных тел независимо от их конкретных свойств, а следовательно, и для люминофоров тоже, предложил следующую более общую формулировку закона Кирхгофа: “Поглощение любого тела при заданной температуре пропорционально сумме термического и люминесцентного излучения тела для каждой длины

волны света”. Таким образом, формулу (2) Кеннарда переписал в следующем виде:

$$A(\lambda) = h(\lambda) + f(\lambda) = B(\lambda)P(\lambda, T), \quad (6)$$

где $h(\lambda)$ – термическое излучение, а $f(\lambda)$ – фотолюминесценция, которая определяется интегральным соотношением:

$$f(\lambda) = \int F(\lambda', \lambda)P(\lambda', T)d\lambda', \quad (7)$$

где $F(\lambda', \lambda)$ – так называемая характеристическая функция люминофора, или матрица “возбуждение–эмиссия” (“an excitation–emission matrix”), которую можно определить как интенсивность люминесценции на длине волны λ в результате поглощения люминофором единичного потока света на длине волны λ' .

Как далее предположил Кеннард, в силу независимости процессов термического и люминесцентного излучения поглощательную способность тела можно также представить в виде суммы термического и “люминесцентного” поглощения:

$$B(\lambda) = b_h(\lambda) + b_f(\lambda). \quad (8)$$

Такое разделение поглощательной способности люминофора на “тепловую” и “люминесцентную” составляющие основывается на гипотезе о независимости процессов теплового излучения и люминесценции. Изолированная система всегда должна приходиться в состояние термодинамического равновесия с тепловым излучением. Следуя принципу детального равновесия скорость поглощения света, отвечающего за люминесценцию, должна быть равна скорости излучения света в виде люминесценции, точно также как скорость “теплового” поглощения должна быть равна скорости теплового излучения. Однако, если для “тепловой” составляющей принцип детального равновесия приводит к равенству скоростей излучения и поглощения на каждой отдельно взятой длине волны света

$$h(\lambda) = b_h(\lambda)P(\lambda, T), \quad (9)$$

то для фотолюминесценции длина волны излучаемого света в общем случае не равна длине волны поглощаемого света. Поэтому для фотолюминесценции принцип детального равновесия приводит к следующему уравнению:

$$P(\lambda', T)F(\lambda', \lambda) = P(\lambda, T)F(\lambda, \lambda'). \quad (10)$$

Физический смысл этого уравнения состоит в том, что в состоянии термодинамического равновесия каждому процессу поглощения кванта света с длиной волны λ' , который вызывает излучение кванта света с длиной волны λ , соответствует обратный процесс поглощения кванта света с длиной волны λ , который приводит к излучению кванта света с длиной волны λ' , при этом скорости этих процессов должны быть равны друг другу.

Если для люминофора выполняется закон Вавилова о независимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света, то из уравнения детального баланса (10) для люминесценции следует универсальное соотношение Кеннарда–Степанова между спектрами поглощения и люминесценции. Действительно, в этом случае характеристическую функцию люминофора можно представить в виде:

$$F(\lambda', \lambda) \propto \varepsilon(\lambda')f(\lambda) \quad (11)$$

и, подставляя выражение (11) в уравнение (10), получим:

$$\begin{aligned} P(\lambda', T)\varepsilon(\lambda')f(\lambda) &= P(\lambda, T)\varepsilon(\lambda)f(\lambda'), \\ \frac{P(\lambda', T)\varepsilon(\lambda')}{f(\lambda')} &= \frac{P(\lambda, T)\varepsilon(\lambda)}{f(\lambda)} = \text{const}, \\ \frac{f(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} &\propto P(\lambda, T). \end{aligned}$$

Соотношение (10) является более общим, чем соотношение Кеннарда–Степанова. Во-первых, для его применимости от люминофора не требуется выполнения условия независимости спектра люминесценции и квантового выхода от длины волны возбуждения. Во-вторых, если принять, что это условие выполняется, то из соотношения (10) непосредственно следует соотношение Кеннарда–Степанова (1).

Несмотря на фундаментальный характер соотношения (10), оно до самого недавнего времени не привлекало к себе вообще никакого внимания исследователей: во всяком случае, публикаций на эту тему не было. Кроме того, это соотношение не является априорно очевидным и требует строгого доказательства, потому что если прямой процесс при $\lambda < \lambda'$ является стоксовой люминесценцией, то обратный процесс будет неизбежно антистоксовой люминесценцией и в равновесии их скорости должны быть равны. Вывод уравнения (10), приведенный Кеннардом в работе [7], оказался неверным, что он сам признал в своей следующей статье [8], в которой он вернулся к этому вопросу. Однако вывод Кеннарда был сделан для модельного частного случая. Он рассмотрел молекулу с набором энергетических уровней, между которыми происходят переходы под действием внешнего излучения, и предположил, что свет определённой длины волны вызывает переходы лишь между какой-либо одной парой уровней. Действительно, для такой модельной системы, как показал Кеннард, уравнение (10) выполняется.

Достаточно очевидно, что если соотношение (10) действительно является общим положением для любого люминофора, то должно существовать и его строгое теоретическое доказательство, которое не использует никаких модельных соображений. В нашей работе [9] был представлен та-

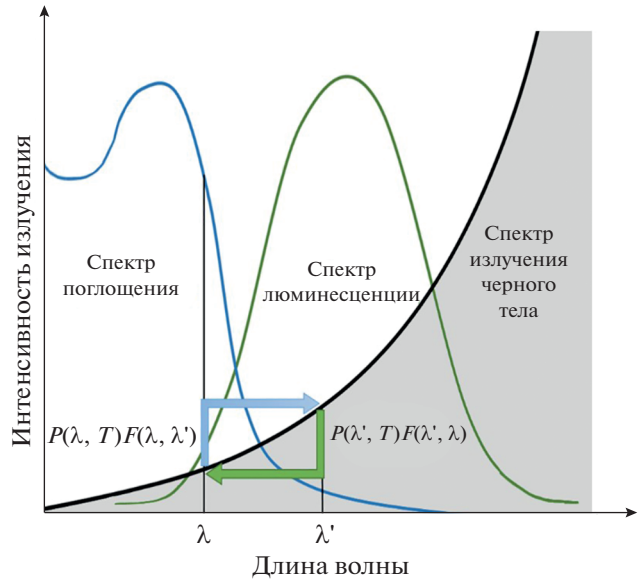


Рис. 2. Иллюстрация принципа детального равновесия для люминесценции, определяемого формулой (10).

кой вывод, в основе которого лежит рассмотрение флуктуаций интенсивности люминесценции тела, находящегося в термодинамическом равновесии с тепловым излучением. Оказалось, что точное выражение для принципа микроскопической обратимости для люминофора, находящегося в термодинамическом равновесии с тепловым излучением имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{8\pi}{\lambda_1^4} [1 + n(\lambda_1, T)] n(\lambda_1, T) F(\lambda_1, \lambda_2, t) &= \\ = \frac{8\pi}{\lambda_2^4} [1 + n(\lambda_2, T)] n(\lambda_2, T) F(\lambda_2, \lambda_1, t), \end{aligned} \quad (12)$$

где $n(\lambda, T)$ — среднее число фотонов с длиной волны λ в спектре излучения абсолютно черного тела, а $F(\lambda', \lambda, t)$ — зависящая от времени характеристическая функция люминофора, определяющая интенсивность люминесценции на длине волны λ в момент времени t после действия дельта-импульса возбуждающего света с длиной волны λ' . При $n(\lambda, T) \ll 1$ для произвольного фиксированного значения $\lambda_1 = \lambda_0$ и текущего значения $\lambda_2 = \lambda$ формулу (12) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{PL(\lambda_0, \lambda, t)}{PLE(\lambda, \lambda_0, t)} &= \frac{P(\lambda, T)}{P(\lambda_0, T)} \approx \\ \approx \frac{\lambda_0^4}{\lambda^4} \exp \left[\frac{hc}{k_B T} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

где $PL(\lambda_0, \lambda, t)$ — спектр люминесценции при возбуждении на длине волны λ_0 , измеряемый в момент времени t после действия дельта-импульса возбуждающего света, а $PLE(\lambda, \lambda_0, t)$ — спектр воз-

буждения люминесценции при наблюдении на длине волны λ_0 , измеряемый в момент времени t после действия дельта-импульса возбуждающего света с длиной волны λ .

Таким образом, уравнение (13) есть математическое выражение нового универсального закона фотолюминесценции, в соответствии с которым для любого люминесцирующего тела отношение спектра люминесценции $PL(\lambda_0, \lambda, t)$ в момент времени t при возбуждении на заданной длине волны λ_0 к спектру возбуждения люминесценции $PLE(\lambda, \lambda_0, t)$ при наблюдении в тот же момент времени t на той же длине волны λ_0 является универсальной функцией, определяемой спектром излучения абсолютно черного тела $P(\lambda, T)$. Это универсальное соотношение основывается на принципе детального равновесия для фотолюминесценции, которое, в конечном счете, является обобщением фундаментального закона Кирхгофа применительно к любым материальным телам, в том числе и люминесцирующим.

В той же работе [9] мы провели экспериментальную проверку соотношения Кеннарда на растворах коллоидных квантовых точек фосфида индия с оболочкой сульфида цинка: ККТ InP/ZnS, для которых не выполняется закон Вавилова. Проверка показала, что функциональная связь, налаженная соотношением (13) на стационарные люминесцентные свойства наших ККТ, действительно выполняется в эксперименте.

Теперь рассмотрим уравнение (12) при фиксированных значениях λ_1 и λ_2 только как функцию времени и представим его в следующем виде:

$$\frac{F(\lambda_1, \lambda_2, t)}{F(\lambda_2, \lambda_1, t)} = \frac{P(\lambda_2, T)}{P(\lambda_1, T)} = \text{const.} \quad (14)$$

Зависящая от времени характеристическая функция люминофора $F(\lambda_1, \lambda_2, t)$ при фиксированных значениях аргументов λ_1 и λ_2 представляет собой кинетическую функцию затухания флуоресценции на длине волны λ_2 при возбуждении

дельта-импульсом света с длиной волны λ_1 , а $F(\lambda_2, \lambda_1, t)$ – кинетическую функцию затухания флуоресценции на длине волны λ_1 при возбуждении дельта-импульсом света с длиной волны λ_2 . Так как правая часть уравнения (14) не зависит от времени, кинетики затухания люминесценции при перестановке длин волн возбуждения и наблюдения кинетики должны совпадать.

В работе [10] мы провели экспериментальную проверку этого теоретического вывода для нанокластеров коллоидных квантовых точек InP/ZnS, люминесцентные свойства которых, кроме всего прочего, определяются безызлучательным ферстеровским переносом энергии внутри нанокластера, состоящего из 10^3 – 10^4 отдельных квантовых точек. Кинетика затухания люминесценции в этом случае является неэкспоненциальной и зависит от длины волны возбуждения, но при этом инвариантность кинетики спада люминесценции при перестановке длин волн возбуждения и наблюдения выполняется достаточно точно.

Работа выполнена по теме гос. задания (№ 0089-2019-0003) и при финансовой поддержке Российской Федерации (соглашение № 074-02-2018-286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левшин В.Л. // Журн. физ. химии. 1931. Т. 2. С. 641.
2. Блохинцев Д.И. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 459.
3. Степанов Б.И. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 112. № 5. С. 839.
4. Kirchhoff // Ann. Phys. Chem. 1860. V. 109. P. 275.
5. van Roosbroeck W., Shockley W. // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1558.
6. Мазуренко Ю.Т., Ненорент Б.С. // Опт. и спектроск. 1962. Т. 12. № 5. С. 571.
7. Kennard E.H. // Phys. Rev. 1918. V. 11. P. 29.
8. Kennard E.H. // Phys. Rev. 1926. V. 28. P. 672.
9. Tovstun S.A., Razumov V.F., Spirin M.G. et al. // J. Lumin. 2017. V. 190. P. 436.
10. Разумов В.Ф., Товстун С.А., Кузьмин В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. С. 307.