**Люминесценция**

*Холодное свечение*

Люминесценция - излучение в диапазоне видимого света, а также в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах, которое:

- возникает за счет избыточной энергии при переходе в нормальное состояние вещества, предварительно поглотившего определенное количество энергии;

- обеспечивается совокупностью атомов или молекул, находящихся в состоянии близком к равновесному;

- отличается от теплового равновесного излучения;

- отличается от рассеяния тем, что между поглощением и испусканием происходят промежуточные процессы, длительность которых больше периода световой волны.

В зависимости от способа возбуждения вещества различают радиолюминесценцию, хемилюминесценцию, триболлюминесценцию, фотолюминесценцию и электролюминесценцию.

По длительности люминесценция подразделяется на флуоресценцию и фосфоресценцию.

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ** (от лат. lumen, род. падеж luminis -свет и -escent - суффикс, означающий слабое действие), свечение в-ва, возникающее после поглощения им энергии возбуждения. Представляет собой избыток над [тепловым излучением](http://www.xumuk.ru/teplotehnika/036.html), испускаемым в-вом при данной т-ре за счет его внутренней (тепловой) энергии. В отличие от др. видов свечения (напр., рассеяния света, тормозного излучения) люминесценция характеризуется временем свечения, значительно превышающим период колебаний световой волны и составляющим от 10-12 с до неск. суток. Понятие люминесценции применимо только к такому в-ву (совокупности частиц), состояние к-рого не слишком отличается от термодинамически равновесного, иначе различие между люминесценцией и [тепловым излучением](http://www.xumuk.ru/teplotehnika/036.html) теряет смысл. Механизм люминесценции заключается в образовании под действием энергии от внеш. или внутр. источника [возбужденных состояний](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) [атомов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html), [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), [кристаллов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2202.html) и послед. испускании ими квантов света (фотонов). По типу возбуждения выделяют фотолюминесценцию (источник энергии возбуждения - свет), радиолюминесценцию (радиоактивное излучение), рентгенолюминесценцию (рентгеновское излучение), электролюминесценцию (электрич. поле), катодолюминесценцию (пучок [электронов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html)), триболюминесценцию (мех. воздействие), хемилюминесценцию (хим. р-ции) и др. Различают молекулярную люминесценцию, при к-рой [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) или [атомы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/401.html) испускают фотоны при переходе из [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) в основное [квантовое состояние](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1947.html), и рекомбинационную люминесценцию, когда под действием энергии возбуждения образуются [носители](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2971.html) заряда ([электроны](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html) и дырки в [кристаллофосфорах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2200.html)) или [ионы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html) и радикалы (в [газах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html), [жидкостях](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html), стеклах), послед. [рекомбинация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3868.html) к-рых сопровождается испусканием фотонов. Излучат. переход из [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) в основное происходит самопроизвольно (спонтанная люминесценция) или под действием внеш. электромагн. излучения (вынужденная люминесценция). Испускание света может происходить не обязательно теми же [молекулами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), к-рые возбуждаются при поглощении энергии, но и другими, если происходит безызлучат. передача энергии возбуждения (сенсибилизированная люминесценция). Люминесценция характеризуют спектром испускания (фотолюминесценцию - также спектром возбуждения), [квантовым выходом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html), [поляризацией](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html), кинетикой затухания. В данной статье рассматривается мол. фотолюминесценция, к-рую широко применяют в технике и аналит. [химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4995.html) (см. [Люминофоры](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2375.html), [Люминесцентный анализ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2371.html)), [фотохимии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4903.html) и хим. кинетике для изучения св-в [возбужденных состояний](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) частиц и очень быстрых хим. р-ций, в фотобиологии, [биохимии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/571.html) и медицине для изучения св-в [биол](http://www.xumuk.ru/lekenc/1125.html). объектов и механизма [биол](http://www.xumuk.ru/lekenc/1125.html). процессов. О др. видах люминесценции см. [Кристаллофосфоры](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2200.html), [Рентгеновская спектроскопия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3878.html), Хемилюминесценция.

**Механизм люминесценции.** Молекулярную фотолюминесценцию подразделяют на [флуоресценцию](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html) и [фосфоресценцию](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html). [Флуоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html)характеризуется малой длительностью (менее 10-6 с) и обусловлена испусканием фотонов при переходе системы из [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) той же [мультиплетности](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2715.html), что и основное состояние. [Фосфоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html) -длит. свечение (от долей до неск. десятков с), к-рое возникает при переходе в осн. состояние из [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) иной [мультиплетности](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2715.html); такой переход происходит с нарушением спинового [правила отбора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3165.html) (см.[Квантовые переходы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1948.html)). Для большинства орг. [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) с четным числом [электронов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html) осн. состояние является синглетным, а низшие [возбужденные состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) имеют [мультиплетность](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2715.html) 1 и 3, т. е. могут быть синглетными и триплетными. Для таких [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) [флуоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html) представляет собой излучат. переход в осн. состояние S0 из возбужденного синглетного состояния S1 (переход 2 на рис. 1).



Рис. 1. Схема [квантовых переходов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1948.html) при молекулярной люминесценции. S0 - основной электронный уровень (с колебат. уровнями), S1 и Т1 - возбужденные электронные уровни (синглетный и триплетный соотв.). Прямыми вертикальными стрелками обозначены: поглощение (1), излучательные переходы [флуоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html) (2) и [фосфоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html) (3), горизонтальными стрелками - безызлучат. переходы: интеркомбинац. конверсия (4) и внутр. конверсия (5). Волнистыми стрелками обозначены процессы колебат. [релаксации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3872.html) энергии возбуждения.

С [флуоресценцией](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html) конкурирует безызлучат. переход в триплетное состояния Т1 с энергией меньшей, чем у состояния S1 (интеркомбинац. конверсия). [Фосфоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html) - излучат. переход из ниж. триплетного состояния Т1 в осн. состояние - наблюдается в условиях, когда конкурирующие с данным излучат. переходом безызлучат. процессы замедлены (высокая [вязкость](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/853.html) в-ва, низкие т-ры и т. п.). Впервые связь [фосфоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html) с запрещенным излучат. переходом из триплетного состояния была обоснована А. Н. Терениным (1943). Возможна и т.наз. замедленная [флуоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html), когда вследствие, напр., термич. активации [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в возбужденном триплетном состоянии T1 происходит безызлучат. переход в возбужденное синглетное состояние S1 с послед. испусканием фотона в результате излучат. перехода S1 : S0. Спектр замедленной [флуоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html) идентичен спектру обычной [флуоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html), но время затухания на неск. порядков больше. У нек-рых [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) осн. состояние не является синглетным. Так, для О2 осн. состояние триплетное 3g; слабая [фосфоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html), наблюдаемая для этого в-ва в ближней ИК области, обусловлена переходом из ниж. синглетного состояния 1 в основное. Для радикалов, имеющих один неспаренный [электрон](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5311.html), осн. состояние дублетное ([мультиплетность](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2715.html) 2), низшие [возбужденные состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) имеют [мультиплетность](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2715.html) 2 и 4 (соотв. дублетные и квартетные состояния).[Флуоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html) радикалов наблюдается при переходе из ниж. возбужденного дублетного состояния в основное.

**Спектры люминесценции.** Спектр испускания (часто наз. просто спектром люминесценции) представляет собой зависимость интенсивности свечения от частоты (длины волны) испускаемого света. В лит. обычно приводят наблюдаемые спектры испускания, зависящие от спектральной чувствительности и градуировки прибора. Для получения истинного (квантового) спектра испускания выражают интенсивность люминесценции в числе фотонов, приходящихся на единичный интервал частот. Спектром возбуждения люминесценции наз. зависимость интенсивности свечения на фиксированной частоте от частоты (или длины волны) возбуждающего света. Для получения истинного (квантового) спектра возбуждения необходимо учитывать зависимость интенсивности возбуждающего света (выраженной в числе падающих или поглощенных фотонов в единицу времени) от частоты. При слабом поглощении света образцом истинный спектр возбуждения люминесценции в большинстве случаев совпадает со спектром поглощения люминесцирующего в-ва. Положение (частота) полосы в спектре люминесценции определяется разностью энергий состояний, связанных излучательным переходом; интенсивность полосы и время затухания свечения - заселенностью [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) и вероятностью перехода (или временем жизни [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html)). Как правило, люминесценция происходит при переходе [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в осн. состояние S0 с ниж. колебат. уровня первых возбужденных электронных состояний S1 и T1; при возбуждении [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в более высокие электронные состояния (S2 и др.) или на верхние колебат. уровни состояний S1 и Т1 избыточная энергия, как правило, релаксирует гораздо быстрее (за время 10-12 с), чем происходит испускание. При испускании фотона сохраняется равновесная ядерная [конфигурация молекулы](http://www.xumuk.ru/bse/1355.html), свойственная[возбужденному состоянию](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) (принцип Франка-Кондона), поэтому при возвращении в осн. состояние [молекула](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) обычно оказывается на одном из верх. колебат. уровней, соответствующем колебаниям тех хим. связей, равновесная длина к-рых при данном электронном переходе меняется. В результате в колебат. структуре спектров люминесценции мн. [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) проявляются частоты колебаний осн. состояния, тогда как в колебат. структуре спектров поглощения проявляются частоты колебаний [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html). В атомных [парах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) и р-рах нек-рых в-в испускание фотонов происходит при переходе в осн. состояние S0 из того же [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html), к-рое образовалось при поглощении фотона; при этом энергии испускаемого и поглощенного фотонов одинаковы (резонансная люминесценция); в спектрах испускания и поглощения (возбуждения) наблюдаются совпадающие узкие линии. Чаще, однако, в [молекулах](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), особенно многоатомных, часть поглощенной энергии превращ. в тепловую (происходит диссипация энергии), что приводит к сдвигу спектра испускания относительно спектра возбуждения в низкочастотную (длинноволновую) область (закон Стокса). Спектры высвечивания и возбуждения люминесценции (имеется в виду наиб. низкочастотная полоса в спектре поглощения) зеркально симметричны относительно прямой, проходящей через точку их пересечения перпендикулярно оси частот, если по оси ординат откладывать интенсивность люминесценции P(), выраженную в числе фотонов на единичный интервал частот в единицу времени, или молярный - коэф. поглощения (), а максимумы спектров нормировать к одной и той же величине. Это - т. наз. правило Лёвшина (правило зеркальной[симметрии](http://www.xumuk.ru/bse/2491.html)); оно соблюдается в том случае, когда при переходе в [возбужденное состояние](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) не происходит существ. изменения мол. структуры и частот колебаний, а меняются лишь равновесные длины связей.

где D - коэф. пропорциональности, не зависящий от , k и h - [постоянные Больцмана](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/596.html) и Планка соотв., Т - абс. т-ра. Если между [актами](http://www.xumuk.ru/lekenc/154.html) поглощения и испускания фотона существенно меняется структура [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в [возбужденном состоянии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html), зеркальная [симметрия](http://www.xumuk.ru/bse/2491.html) спектров поглощения и люминесценции нарушается, и для их описания используют четырехуровневую схему (рис. 2).



Рис. 2. Четырехуровневая схема [квантовых переходов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1948.html) для [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), ядерная конфигурация к-рой в [возбужденном состоянии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) существенно изменяется по сравнению с основным состоянием: 1 - основное состояние (синглетное); 1' - основное состояние с ядерной конфигурацией, соответствующей конфигурации синглетного [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html); 2 - возбужденное синглетное состояние с ядерной конфигурацией, соответствующей равновесной конфигурации основного состояния; 2' - возбужденное синглетное состояние с равновесной ядерной конфигурацией (релаксированное).

[**Квантовый выход**](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) **люминесценции** L равен отношению числа испускаемых фотонов к числу поглощаемых. Он определяется [квантовым выходом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html)i образования данного [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html), вероятностью испускания фотона или [константой скорости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2104.html) kE этого процесса (определение см. ниже) и средним временем жизни i [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html):

L = ikEi.

Как правило, для возбужденных синглетных состояний i = 1, для триплетных состояний i [ 1. Если i не зависит от частоты возбуждающего света, выполняется закон Вавилова, согласно к-рому [квантовый выход](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) люминесценции постоянен в данной области частот возбуждающего света. Отклонения от закона Вавилова возникают, если при возбуждении в высшие электронные состояния появляются новые пути [дезактивации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1192.html)возбужденных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), конкурирующие с внутр. конверсией в ниж. [возбужденное состояние](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html). [Константу](http://www.xumuk.ru/bse/1354.html) kE можно вычислить из величины момента[квантового перехода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1948.html) M21 = <2||1) между двумя электронно-колебательными (вибронными) состояниями, описываемыми волновыми ф-циями 2и 1 ( - [оператор](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/687.html) [дипольного момента](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1384.html)):



(с - скорость света, п - показатель преломления в-ва,  - частота перехода). Экспериментально значения kE в случае [флуоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html) определяют из интеграла длинноволновой полосы спектра поглощения:



где NA - [постоянная Авогадро](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/11.html),  - волновое число (см1). () - молярный десятичный коэф. поглощения (в дм3.[моль](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html)1.см1), <> - среднее значение  в спектре [флуоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html):



где F() - зависимость числа испускаемых фотонов от волнового числа. Для многоатомных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) с типичной полушириной полосы поглощения порядка неск. тыс. см1 справедливо приближенное выражение:

kЕ ~ 104макс

(макс - молярный десятичный коэф. поглощения в максимуме полосы).

**Кинетика люминесценции.** В простых системах мол. люминесценция после возбуждения коротким (по сравнению с i) импульсом света затухает обычно по экспоненц. закону: I(t) = I0ехр(-t/i), где I0 -начальная интенсивность излучения, t - текущее время. Величина, обратная i, равна сумме[констант скорости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2104.html) kj всех излучат. и безызлучат. (включая хим. р-ции) процессов гибели данного [возбужденного состояния](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html): 1/i = jkj. Для мн. жестких[молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) (ароматич. [углеводороды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4630.html), гетeроциклич. соед. и нек-рые их производные) i определяется гл. обр. [константой скорости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2104.html) kISC интеркомбинац. конверсии из состояния S1 в одно из триплетных состояний с меньшей энергией. Величина kISC, в свою очередь, зависит от [симметрии](http://www.xumuk.ru/bse/2491.html) электронных волновых ф-ций обоих состояний. Так, для перехода между состояниями одинаковой природы [напр., 1(\*) и 3(\*)] kISC имеет величину порядка 107-108 с1, а для состояний разл. природы [напр., 1(\*) и 3(n, \*)или 1(n, \*) и 3(\*)] она составляет 1010-1011 с1. В результате [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), у к-рых, напр., состояние S1 имеет 1(n, \*) природу, а состояние T1 3(, \*) характеризуется меньшей энергией, практически не флуоресцируют, но обладают большим [квантовым выходом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) образования возбужденных триплетных состояний и фосфоресцируют в твердой фазе. У [нежестких молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2814.html)часто наблюдаются процессы внутр. конверсии  , приводящие к [релаксации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3872.html) энергии электронного возбуждения и отсутствию как[флуоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4795.html), так и [фосфоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html). В твердых р-рах время жизни [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в [триплетом](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/199.html) состоянии определяется гл. обр. [константами скорости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2104.html) излучат. интеркомбинац. перехода T1 : S0 и безызлучат. электронно-колебат. переноса энергии на сравнительно высокочастотные колебания связей С—Н, О—Н и т. п. в этой же [молекуле](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) или в [молекуле](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) р-рителя. Поэтому [квантовый выход](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) [фосфоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html) I лишь в неск. раз меньше [квантового выхода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) I образования триплетных состояний: P [ I = kISCS, где S - время жизни состояния S1. В дейтерированных р-рителях перенос энергии сильно замедляется и I приближается к обратной величине [константы скорости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2104.html) излучат. интеркомбинац. перехода 1/kP (и может достигать 102 с), а [квантовый выход](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) [фосфоресценции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html) возрастает. В жидких р-рах наблюдается эффективное тушение триплетных [возбужденных состояний](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) примесями (в т. ч. растворенным [кислородом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1990.html)); их времена жизни падают до 10-5-10-4 с и менее (в зависимости от степени очистки р-рителя); при этом [фосфоресценция](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4863.html) практически исчезает. При наличии в [возбужденном состоянии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/798.html) [равновесий](http://www.xumuk.ru/biochem/24.html) между разл. формами возбужденных[молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), адиабатич. р-ций или переноса энергии кинетика люминесценции становится более сложной и м.б. описана суммой двух или неск. экспонент.

[**Поляризация**](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html)**.** Люминесценция обычно частично поляризована даже в случае изотропных образцов и возбуждения неполяризованным светом, если угол между направлениями наблюдения и возбуждения отличен от нуля. наиб. степень [поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html) люминесценции наблюдается в тех случаях, когда направления возбуждения х, наблюдения у и [поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html) возбуждающего света z перпендикулярны друг другу, и определяется отношением интенсивностей Iz и Ix компонент люминесценции, поляризованных в направлениях z и х соответственно. Величина Р = (Iz — Iх)/(Iz + Ix) наз. степенью[поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html), а r = (Iz  Ix)/(Iz + 2Ix) = 2P/(3  P) - [анизотропией](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/285.html) люминесценции. [Поляризация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html) люминесценции обусловлена [анизотропией](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/285.html) [дипольных моментов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1384.html) переходов Mij для поглощения и испускания и зависит от угла  между ними по ур-нию Лёвшина- Перрена:

P = (3cos2 1)/(cos2 + 3). Для  = 0 Р = 1/2, для  = 90° Р = - 1/3.

Спектр [поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html), т.е. зависимость степени [поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html) или [анизотропии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/285.html) от частоты (или длины волны) возбуждающего света, содержит информацию об относит. направленности моментов разл. электронных переходов [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html). Вращение [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в маловязких средах и [процессы переноса](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3249.html) энергии приводят к уменьшению степени [поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html) (деполяризация люминесценции). Влияние [вязкости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/853.html) среды  на степень [поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html)люминесценции описывается ур-нием:

1/Р = 1/Р0 + (1/Р0 — 1/3)kT/v,

где P0 - эксперим. степень [поляризации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3632.html) при очень высокой [вязкости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/853.html) среды, v - эффективный объем [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) [люминофора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2375.html) (включая сольватную оболочку),  - время затухания люминесценции.

**Тушение люминесценции.** Уменьшение [квантового выхода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) наз. тушением люминесценции. Оно может наблюдаться , под действием разл. [добавок](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3374.html)или примесей (тушителей люминесценции), при увеличении [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) [люминофора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2375.html) (концентрац. тушение), при повышении т-ры (температурное тушение). Зависимость [квантового выхода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) люминесценции  от [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) тушителя [Q] обычно описывается ур-нием Штерна-Фольмера:

0/=1+K[Q],

где 0 - [квантовый выход](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1949.html) люминесценции в отсутствие тушителя, К -константа тушения. Различают статич. и динамич. тушение люминесценции. Первое обусловлено образованием в осн. электронном состоянии нелюминесцирующих мол. комплексов и не сопровождается изменением времени затухания люминесценции; при этом К примерно равно [константе равновесия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2103.html) [комплексообразования](http://www.xumuk.ru/nekrasov/ix-02.html) (при близких значениях коэф. поглощения комплекса и [люминофора](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2375.html) на длине волны возбуждения). Второе вызывается взаимод. возбужденных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) с др. [молекулами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) и сопровождается пропорциональным уменьшением времени затухания (0/ = 0/); в этом случае К = kQ0, где kQ - [константа скорости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2104.html) такого взаимод., 0 - время затухания люминесценции в отсутствие тушителя. О применении люминесценции в технике и аналит. [химии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4995.html) см. [Люминофоры](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2375.html), [Люминесцентный анализ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2371.html).

## Биолюминесценция

### *Свечение моря*

##### Биолюминесценция - видимое свечение (хемилюминесценция) живых организмов:

##### - наблюдаемое у некоторых видов бактерий, низших растений, беспозвоночных и рыб;

##### - связанное с процессами их жизнедеятельности; и

##### - обусловленное ферментативным окислением особых веществ (люциферинов).

##### Различают:

##### - молочное или разлитое свечение;

##### - искровое свечение; и

##### - свечение в виде крупных вспышек диаметром до 1 м.

**БИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ,**видимое свечение некоторых живых организмов. Биолюминесценция – результат биохимической реакции, в которой химическая энергия возбуждает специфическую молекулу и та излучает свет.

## Происхождение.

Особенностью биолюминесцентных систем является то, что они не закреплялись в филогенезе (т.е. эволюционно). Большинство из них возникло у разных животных независимо, и потому они сильно различаются как с биологической, так и с химической точки зрения. Таким образом, в противоположность многим структурным белкам и ферментам (таким, как гистоны, цитохромы или мышечные белки), сходным у филогенетически далеких форм, субстраты и ферменты биолюминесцентных систем у разных животных, способных к светоизлучению, совершенно различны.

Известно по крайней мере 30 случаев возникновения биолюминесценции в процессе эволюции. И хотя каждая из биолюминесцентных систем формировалась самостоятельно, имеются примеры сходства между ними. Некоторые из таких примеров могут объясняться общностью факторов питания, другие – латеральным переносом генов или конвергенцией (совпадением) независимо развившихся признаков.

## Физика и химия.

Некоторые физические и химические особенности являются общими для всех биолюминесцентных реакций. Излучаемый свет не зависит от света или другой энергии, непосредственно поглощаемой организмом. Он также не связан с термическим возбуждением при высокой температуре.

Биолюминесценция – это хемилюминесцентная реакция, в которой химическая энергия превращается в световую. В ходе реакции субстрат (люциферин) окисляется под действием фермента (люциферазы). Люциферины и люциферазы у разных организмов химически различаются, однако все хемилюминесцентные реакции требуют молекулярного кислорода и протекают с образованием промежуточных комплексов – органических пероксидных соединений. При распаде этих комплексов высвобождается энергия, возбуждающая молекулы вещества, ответственного за светоизлучение.

От энергии светового кванта (фотона) зависит частота испускаемого света (т.е. его цвет). Поскольку люциферины у животных разные, излучаемый свет варьирует от синего (у морских водорослей динофлагеллат) до зеленого (у медузы), желтого (у светляков) и красного (у личинки южно-американского жука *Phrixothrix*). Соответствующие этим цветам энергии фотонов составляют от 70 (для голубого света) до 40 (для красного) килокалорий (ккал) на 1 эйнштейн (6ґ1023 фотонов). Такая энергия, высвобождаемая одноактно, значительно превышает энергию большинства биохимических реакций, в том числе распад высокоэнергетической молекулы аденозинтрифосфата (АТФ, 7 ккал).

## Организмы, светоизлучение и биохимия.

Люминесценция встречается у эволюционно разнородных групп организмов, в том числе у некоторых бактерий, грибов, водорослей, кишечнополостных, червей, моллюсков, насекомых и даже рыб, но не наблюдается у более высокоорганизованных животных. Проявление и регуляторные механизмы люминесценции у этих организмов разнятся, как различны по характеру и фотофоры (структуры) и фотоциты (клеточные типы), ответственные за эти процессы. Существует 30 типов биолюминесцентных систем, из них детально изучены менее десяти. Пять таких типов описаны ниже.

## Бактерии.

Люминесцентные бактерии обитают в морской воде и реже – на суше. Их легко вырастить в чашках с агаром. Такие бактерии бывают также симбионтами некоторых морских рыб и кальмаров, живущими в специальных световых органах. Часто они существуют как кишечные бактерии у многих морских видов, иногда как паразиты у ракообразных, как сапрофиты – на останках животных. Бактерии светятся голубым светом, испускаемым молекулой флавина. (Окисление альдегида и восстановление молекулы рибофлавинфосфата сопровождаются возбуждением флавина.) Там, где бактерии существуют как симбионты, свечение может регулироваться хозяином.

## Динофлагеллаты.

Динофлагеллаты – одноклеточные водоросли, со свечением которых связаны, например, фосфоресценция океана и знаменитые фосфоресцирующие пляжи Карибского побережья. Динофлагеллаты «вспыхивают» при появлении ряби на воде, например от лодки. Свет исходит из органелл (сцинтиллонов) – специализированных структур в цитоплазме. Органеллы «вклиниваются» в кислотную вакуоль и начинают светиться при изменении pH в момент возбуждения. Присутствующий в них люциферин является тетрапирролом, сходным с хлорофиллом; при катализе люциферазой он реагирует с кислородом, испуская голубое свечение.

Ракообразные.

Люминесценция может быть и внеклеточной. Ракообразные *Vargula*, обитающие в водах Японии, – типичный пример свечения такого типа. Эти животные выделяют раздельно (из разных желез) люциферин и люциферазу, и в воде в результате их взаимодействия возникает люминесценция. Во время Второй мировой войны японцы использовали сухих рачков как слабые источники света на позициях. Раздавливая нескольких таких рачков в руке и смачивая их слюной, они получали свечение, достаточное для чтения карт и донесений, но незаметное для противника. Высушенные рачки применялись также для получения люциферазы и люциферина в очищенном виде.

Кишечнополостные.

Многие медузы, такие, как *Aequorea*, светятся зелеными вспышками. В этом случае стимулятором является ион Ca++, реагирующий с люциферин-люциферазным пероксидным комплексом. Этот комплекс (фотобелок), известный как экворин, может быть выделен и очищен в бескальциевой среде. Экворин используется для анализа изменений внутриклеточной концентрации Ca++, например, при оплодотворении яйцеклетки или сокращении мышечных клеток. Люциферин у *Aequorea*подобен люциферину у *Vargula*.

Светляки.

Светляки излучают в основном желтый свет. Они живут на многих континентах, и часто их свечение можно наблюдать на больших пространствах полей и лесов в Северной Америке; с ним связаны и эффектные синхронные световые вспышки, известные в Юго-Восточной Азии. Свечение запускается нервным импульсом, однако природа запускающего процесс вещества пока неизвестна; полагают, что им может быть кислород. Люциферин у светляков – бензотиазол. Светоизлучение возникает при распаде циклического пероксида, синтез которого требует АТФ, люциферина и кислорода.

Использование люминесценции животными.

Функциональная роль биолюминесценции может быть разной, но в большинстве случаев она связана с такими аспектами поведения, как нападение, защита и коммуникация. Использование для коммуникации свойственно светлякам, у которых видоспецифические вспышки служат сигналами при ухаживании и спаривании. *Vargula* использует люминесценцию для отвлечения и отпугивания хищника. Подобным образом ведет себя и глубоководный осьминог. Частые короткие вспышки могут, видимо, отпугивать врагов, тогда как длительное и постоянное свечение – привлекать добычу. Глубоководная рыба морской черт имеет для этой последней цели сложное устройство: над его головой, как на рыболовной удочке, подвешен специальный орган, который светится постоянно, покачиваясь перед ртом. Вероятно, самая миниатюрная приманка – это небольшой фотофор, имеющийся во рту рыбы *Neosopelus*.

Практическое использование люминесценции.

Хемилюминесцентные системы (например, светящиеся палочки) иногда используются как источники света. Биолюминесцентные системы широко применяются для аналитических целей, в основном в клинической медицине и контроле за качеством пищевых продуктов, а также в научных исследованиях (измерение в клетке концентрации Ca++ и АТФ).

## Полярное сияние

### Северное сияние

### Aurora polaris

##### Полярное сияние - оптическое явление в верхних слоях атмосферы (ионосфере), выражающееся в свечении (люминесценции) разреженного воздуха на высоте от 60 до 1000 км.

##### Полярные сияния наблюдаются преимущественно в высоких широтах обоих полушарий.

##### Полярное сияние проявляется в виде общего быстро меняющегося свечения неба или движущихся лучей, полос, корон, "занавесей".

##### Полярное сияние возникает при проникновении в нижнюю ионосферу заряженных частиц высокой энергии из верхней ионосферы при быстрых колебаниях интенсивности земного магнитного поля.

##### Длительность полярных сияний составляет от десятков минут до нескольких суток.

Это действительно сверкающее многоцветное сияние на небе.**Типичное северное сияние выглядит как сияющая занавеска**, переливающаяся сине - зелеными огнями с вкраплениями розового и красного. Эти цветные лен ты имеют ширину до 160 километров, а длину до 1600 километров. Танцующее в темном небе, как языки пламени, северное сияние — завораживающее и чарующее зрелище. **Северное сияние происходит на Земле. Но вызвано оно процессами, происходящими на Солнце.** Вот как это получается.

Солнце — это раскаленный газовый шар, состоящий из атомов водорода и гелия. В ядре этих атомов находятся частицы, которые называются протонами. Вокруг протонов вращаются другие частицы. Они называются электронами. Протоны несут единичный положительный заряд, электроны — отрицательный. Облако сверх горячего газа, окутывающее Солнце (солнечная корона), постоянно выбрасывает в пространство во всех направлениях частицы и осколки атомов. Эти кусочки летят в космосе со скоростью 960 километров в секунду. **Такие потоки называются солнечным ветром.** Иногда корона буквально взрывается вихрем частиц, добавляя новые раскаленные порции к солнечному ветру.

## На Северном полюсе северное сияние бывает почти каждую ночь.

Когда солнечный ветер достигает Земли, его частицы попадают в ее магнитное поле. Силовые линии этого магнитного поля проходят в космическом пространстве, а сходятся у Северного и Южного полюсов Земли. Короче, **Земля — это гигантский магнит**. Магнетизм Земли обусловлен, как полагают, электрическими токами, индуцированными вращением железного ядра Земли. Чтобы посмотреть, как действует магнит, положите на него лист картона и насыпьте сверху железные опилки или мелкие гвоздики. Опилки или гвозди расположатся по кривым линиям, совпадающим с силовыми линиями магнитного поля.

Магнитное притяжение Земли как бы засасывает пролетающие мимо нее заряженные частицы. Эти притянутые частицы движутся в виде длинных «лучей» вдоль силовых линий магнитного поля, которые уходят под землю в области магнитных полюсов. Эти полюса находятся вблизи Северного и Южного полюсов Земли, хотя и не совпадают с ними. Летящие вдоль силовых невидимых линий частицы «бесцеремонно затаскиваются» в атмосферу вблизи полюсов. И тут - то все начинается.

## Земля — не единственная планета, где бывает северное сияние. На Юпитере небеса в районе Северного полюса полыхают еще грандиознее.

Атмосфера нашей матери Земли состоит в основном из азота и кислорода. Когда электроны и протоны, выброшенные с Солнца, вторгаются в атмосферу, они неизбежно сталкиваются с молекулами этих газов. При столкновении некоторые из атомов теряют часть своих электронов, другие — «возбуждаются», получая дополнительную энергию. Когда атом «успокаивается» после столь бурной атаки, то есть возвращается в нормальное энергетическое состояние, он испускает световой фотон. Молекулы азота при столкновении обычно теряют электроны. При этом излучается синий и фиолетовый свет. Если же молекула азота возбуждается без потери электрона, то происходит испускание лучей красной части спектра. Когда солнечный ветер сталкивается с молекулами кислорода, потери электронов никогда не происходит. Молекула возбуждается, а затем испускает кванты зеленого и красного света.

## ****Заряженные частицы Солнца заставляют воздух земной атмосферы переливаться разными цветами это и есть северное сияние.****

**На Северном полюсе северное сияние бывает почти каждую ночь**, в Скандинавии и Северной Америке — от 20 до 200 раз в году. Пять — десять раз в году северное сияние бывает на широтах Парижа и Лондона. Один раз северное сияние наблюдали даже в Мехико.