

液體和固體的光致發光

B. Л. 遼夫申著

許少鴻 張志三譯

В. Л. ЛЕВШИН
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЖИДКИХ и ТВЁРДЫХ
ВЕЩЕСТВ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1951 ЛЕНИНГРАД

內 容 簡 介

本書主要根據蘇聯學者在發光方面的研究成果寫成。共分三部分，其中分別討論發光的一般性質，簡單和複雜分子及離子的發光，晶態熾光體的發光。在附錄中扼要地介紹了發光材料的應用，提供了有關光致發光現象的系統的知識。

對於從事這門學科的研究或想了解它的大致內容的人，本書是目前最適宜的讀物之一，書中不用高深的理論，但却接觸到光致發光現象的各個最主要方面。

液體和固體的光致發光

В. Л. 遼夫申 著
許少鴻 張志三 譯

*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街 117 號)
北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

科學出版社上海印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958 年 8 月第 一 版	書號：1332 字數：454,000
1958 年 8 月第一次印刷	開本：787×1092 1/18
(滬)：0001—1,474	印張：23 3/9 插頁：8

定價：(10) 4.00 元

譯 者 序

本書作者 B. Л. 遼夫申教授從事發光學的研究已有卅多年。他一直是 C. И. 瓦維洛夫的合作者。由於他有豐富的經驗和傑出的成就，他所寫的書層次很分明，能够把發光學的主要內容和所研究的問題清楚地表達出來。因此本書對一個想要了解發光學的人目前是最合適的讀物之一。

本書是 1951 年出版的。在這七年以來，對發光現象的研究有了廣闊而又深入的開展。因此，本書的內容有些方面是不够了，有些方面也許需要修正。但是它的基本內容還是正確的。所以我們決定把它譯出，作為大學教學和研究工作的主要參考書。

書中第一、三部分及附錄是許少鴻譯的，第二部分是張志三譯的。第一、三部分及附錄的譯稿經徐敘琰同志校閱過，謹此致謝。

作者在百忙中為本書的出版寫了序，並補充了 1951 年以後的重要書目和發光學會議文獻，譯者謹在此致深切的謝意。

1958 年 6 月

作者爲中譯本寫的序

欣聞我在 1951 年寫的“液體和固體的光致發光”一書在中國被用作高等學校中教授發光學的參考書而且中國同志認爲值得把它譯成中文,我感到非常榮幸。

無疑地,在這本書寫成以後的七年中,在發光學的領域內發現了許多重要的事實,這應該補充到書裏來。對晶態熾光體的研究發展得很迅速,對它們的結構和發光過程的動力學的知識也更清楚了。激子傳送能量的過程現在在解釋許多發光現象中得到了重要意義,在書中則只簡略地提了一下。測量的技術也改變了:光電方法得到廣泛的應用,還常常使用自動記錄儀器;測量的準確度和速度也相應地提高了。而書中詳細描述的目測方法已失去了重要性,很少使用。

可惜時間不夠,來不及在中譯本中加進應有的修正和補充。

應該指出,書中闡述的發光學的基礎並沒有發生特別重大的改變。在這個方向上的工作還沒有越出驗證或深入的範圍以外。因此我希望譯本對學習發光學的基礎會有幫助。

書目中添了一些書名和雜誌,其中集中了蘇聯學者在近年來發表的有關發光學方面的主要工作。

B. Л. 遼夫 申



1958 年 3 月 15 日

原 序

發光學是物理光學的最重要部門之一，近來發展異常迅速。不過幾十年前，研究發光的還只是個別的專家，而現在，有很多實驗室都在研究發光方面的問題和它的應用。發光方面積累了豐富的文獻，發光現象被列入中學物理教科書。光學的這一部門如此迅速的進展是由它的理論上和實用上的價值所引起的。

發光現象和物質的構造、能量狀態以及能量在物質中的各種轉變過程緊密地聯系着，所以在研究這些最重要的問題時，研究者常常要碰到發光現象，也就有必要把它放進他的工作範圍內。

發光現象在技術方面有穩固的基礎和深刻的意義，它常常是很多技術設備和儀器方面工作中的一個必要的和最重要的環節。在發光的光照工程應用中，我們可以舉出熒光燈，特別是節省了大量電能的日光燈，還可以舉出發生事故時和偽裝時作照明用的發光材料。

同樣重要的是發光屏和各種射線的指示器。在原子物理學和原子核物理學廣泛發展的今天，不應該忘記，X射線和放射性物質蛻變的發現是和發光現象的研究聯系着的，放射性現象的研究長時期內主要是藉助於發光屏。而現在發光屏是很多近代電子學儀器的必要部分，我們可以舉出陰極示波器、電視、電子顯微鏡和其他電子光學儀器用的發光屏以及X射線透視和照像用的發光屏。

從定性分析到精細而高度靈敏的定量分析，以及應用發光來檢疵等各種不同形式的發光分析在科學和國民經濟的各種部門中都具有巨大的意義。

蘇聯物理學家在發光學的發展中有卓越的貢獻。近三十年來主要由於С. И. 瓦維洛夫院士的工作，在蘇聯形成了一個很大的從事於發光方面研究的物理學派。蘇聯學者解決了一系列發光及其應用方面最重要的原則性問題。

這本書將說明我們對液體和固體的光致發光現象所了解的現狀，這兩個發光學的部門是作者在近三十年來一直從事研究的。

光致發光現象是“冷光”現象中最重要而研究也最多的一方面。在用光激發時，我們研究了發光的基本現象並確立了它的主要規律。這些規律在用別的方法激發時大半仍是有效的。

在書裏我們將討論：1)發光的基本定律，2)分立中心的發光 (свечение диск-

ретных центров), 這些中心是複合體 (комплекс)、分子或離子, 3) 晶態磷光體 (кристаллофосфор) 的發光。在正文和單獨的附錄中有關於發光的應用的介紹; 但是發光的應用很廣, 方式繁多, 祇有在專門著作裏才能詳細討論, 這類專著已經出版了一些。因此, 在本書裏, 關於應用就討論得很少, 只是作為技術上利用個別的現象或材料的說明而已。

已經有一些關於發光的俄文書籍 (參看文獻索引), 在這些書中, 或者討論特別重要的有理論或實際意義的專門問題, 或者敘述無機發光體的製備工藝。

這本書和已出版的其他書籍有很大的區別, 它包括對液態和固態發光體中的物理過程的研究, 並特別注意了分子的發光。

這本書適用於在發光方面工作的人或想熟悉發光現象的物理基礎的人, 書中大部分章節不但是從事光學工作的人可以懂得, 就是廣大的教師們、工程師們和高等學校的學生們也可以看懂。

* * *

作者感謝 М. Д. 加拉寧 (Галанин)、А. В. 莫斯科維因 (Москвин)、В. В. 安東諾夫-羅曼諾夫斯基 (Антонов-Романовский)、М. А. 康斯坦丁諾娃-士列津格 (Константинова-Шлезингер)、Г. Д. 謝列梅切夫 (Шереметьев) 和 В. А. 雅斯特列包夫 (Ястребов), 他們看了原稿並提出很多重要的意見; 感謝 М. Н. 阿連采夫 (Аленцев)、Э. Я. 阿拉普娃 (Арапова)、Е. Г. 巴蘭諾娃 (Баранова)、Н. Д. 日萬得洛夫 (Жевандров)、Л. В. 遼夫申 (Лёвшин)、Л. А. 巴霍梅切娃 (Пахомычева) 和 Т. М. 塔拉索娃 (Тарасова), 他們讀了校樣並提出了有益的意見。作者還感謝所有參加討論各種問題並協助本書出版的同志。

在自己的全部科學活動中作者很幸運地得到謝爾蓋·伊萬諾維奇·瓦維洛夫的不斷關懷和友誼的幫助, 作者對他永遠保持着感激的懷念。

1951 年於莫斯科

目 錄

譯者序	vii
作者爲中譯本寫的序	viii
原序	ix

第一部 發光的一般性質

第一章 發光現象的特點和類別	1
§ 1. 發光的產生。發光物質	1
§ 2. 發光的定義。發光現象的特徵	2
§ 3. 表徵發光並決定發光動力學的物理量	5
§ 4. 對發光現象進行分類的原則	6
§ 5. 發光現象根據發光過程性質的分類	7
§ 6. 分立中心發光和復合發光的特殊性質	9
吸收光譜和發射光譜。激發狀態的期間。發光衰落的規律。溫度的影響。發光體的電學性質。各種可用以決定發光類型的標誌的總括。	
§ 7. 其它的發光分類方法	13
發光根據期間的分類。熾光和熒光。發光根據激發方法的分類。發光根據化學的標誌和技術上的應用的分類。	
§ 8. 在各種物態下物質的發光特點	16
氣體的發光。液體的發光。“硬”溶液的發光。固態物質的發光。	
§ 9. 發射體的最簡單模型	23
第二章 發光物質的基本光學性質	25
§ 10. 吸收光譜	25
定義。測量方法。發光物質的吸收光譜的性質。	
§ 11. 發射光譜	30
發射光譜及吸收光譜和發射體的性質之間的聯系。研究發射光譜的方法。發光物質的發射光譜的特徵。	
§ 12. 發光的偏振	37
發光偏振的定義。偏振度。發射體的各向異性對偏振的影響。振子的方位及它們的移動的影響。用自然光激發時發光的偏振。觀測方向的影響。測定偏振度的方法。偏振的測量對研究分子性質的作用。	
§ 13. 發光的產額	48
定義。發光產額的測量方法。發光物質的產額的某些測量結果。	
§ 14. 發光的期間。發光的增長和衰落	53

發光的期間，單次的激發，多次激發，兩種熾光儀的觀測方法，單盤熾光儀，雙盤熾光儀，熒光儀，發光期間及衰落規律的一些測量結果。

第二部 分立中心的輻射

第三章 複雜分子光譜中的規律性	74
§ 15. 發射光譜對於激發光波長的獨立性，在激發態的振動能級上分子的分佈	74
§ 16. 斯托克斯定律	74
§ 17. 吸收光譜與發射光譜的鏡對稱定律	78
鏡對稱定律的第一種敘述，鏡對稱定律的第二種敘述，產生鏡對稱的條件及其物理意義，對稱條件的論釋，鏡對稱定律與分子能級的結構。	
§ 18. 複雜分子發光的長期間過程及其光譜	91
第四章 分立中心發光的偏振	96
§ 19. 偏振發光的性質	96
溶劑黏滯性的影響，溫度效應，所有發射頻率的偏振常量，膠質溶液的“表觀”黏滯性，發光的偏振對於發光物質的濃度的依賴關係，激發光波長的影響。	
§ 20. 偏振發光的理論	101
發光偏振與分子常數之間的關係以及從偏振數據確定分子常數的可能性的一般討論，吸收偶極子與發射偶極子的方向不重合時發光的偏振，公式(2.15)、(2.16)及(2.17)在確定極限偏振與分子常數之間的關係時的應用，發光偏振與激發態期間的關係，關於肯定偏振度與激發態期間存在着關係的基本假設的一些現象和評論，利用公式(2.24)來確定激發態期間的方法，發光的濃度退偏振理論，發射的偏振與元發射體的性質。	
第五章 分立中心發光的增長與衰落，分立中心發光的期間	118
§ 21. 分立中心發光的增長規律	118
分立中心發光的特性，無限薄層發光的普效公式，發光增長公式(2.33)的特殊情況，厚層的激發。	
§ 22. 分立中心發光的衰落規律同類中心的衰落	121
§ 23. 幾個分立中心發光過程的疊加與複雜的衰落曲綫的分析	123
第六章 分立中心發光的產額	127
§ 24. 激發光的波長對發光產額的影響，瓦維洛夫定律	127
§ 25. 發光的斯托克斯損失	131
§ 26. 發光產額的極限值及反斯托克斯損失的本質	132
§ 27. 溫度猝滅	136
§ 28. 由外來雜質引起的發光猝滅	140
§ 29. 由氧引起的發光猝滅	145
§ 30. 有偏振發光時的發光產額的測定	148
§ 31. 濃度猝滅	149
現象的描述，濃度猝滅的理論	
§ 32. 電解質的猝滅，敏化劑的猝滅	163

第七章 結構對物質發光性質的影響.....	165
§ 33. 被激發分子中的非輻射躍遷。內部猝滅與外部猝滅。第一種猝滅與第二種猝滅...	165
§ 34. 複雜分子的構造對於分子吸收性質與發光性質的影響.....	166
個別原子團的影響。分子骨架的形狀與發光的性質。鍵的特性的影響。發光分子中 電子雲的分佈。外部猝滅與發射體電子態的穩定性。	
第八章 無機化合物的分子發光.....	170
§ 35. 稀土元素的發光.....	170
稀土元素在週期表中的特殊位置。稀土元素的光譜特徵。稀土元素的發光產額。吸 收與發射的特徵。稀土元素發光的期間。	
§ 36. 鉍氫化合物.....	174
晶體的發光。鉍氫化合物溶液的發光	
§ 37. 鈾氧化化合物的發光.....	176
問題的歷史。鈾氧化物的通性。吸收光譜與發射光譜及其起源。鈾鹽發光的偏 振。發光產額。產額和分子組成的關係。溶劑的影響。溫度猝滅。由外界雜質所引起的 鈾化合物發光的猝滅。濃度猝滅。激發態的期間與鈾氧化化合物的衰落規律。關於元輻 射體的性質及鈾化合物發光的起源。	
§ 38. 鎢酸鹽與鉬酸鹽.....	195
發光體的組成與發光的特性。激發與發射。發光期間與衰落規律。鎢酸鹽的光電導 及其發光的源起。	
§ 39. 同型化合物的發光.....	199
第九章 有機化合物的發光.....	202
§ 40. 簡單的芳香化合物的發光.....	202
芳香化合物的結構特徵及化學鍵。最簡單芳香化合物的吸收光譜與發射光譜。芳香 化合物的發光產額。發光期間。關於芳香化合物的長時間發光。	
§ 41. 多環芳香碳氫化合物的發光.....	210
§ 42. 在支鏈中具有取代物的複雜芳香化合物的發光.....	214
二芳香羥基二氨基蔥的吸收光譜與發射光譜。偏振光譜。發光產額及發光期間。	
§ 43. 吡啶化合物的發光.....	219
吸收光譜與發射光譜的形狀。光譜的鏡像對稱。溫度對光譜的影響。溫度對發光產 額的影響。	
§ 44. 多烯物的發光.....	226
多烯物的通性。吸收光譜與發射光譜。多烯物的發光產額。	
§ 45. 染料的發光.....	229
染料的化學性質。染料的長時間發光與短時間發光。染料的吸收光譜與發射光譜。 一般的規律。染料發光的偏振。染料發光的產額。染料的長時發光的性質。	
§ 46. 關於各種複雜有機物質發光的簡評.....	248
卟啉。葉綠素。維他命。化學發光物質。	

第三部 晶態熾光體的發光

第十章 通論.....	250
-------------	-----

§ 47. 問題的歷史.....	250
§ 48. 晶態磷光體的化學組成及其製備方法.....	252
§ 49. 晶態磷光體的分類和符號.....	253
§ 50. 晶態磷光體的結構.....	254
§ 51. 激活晶體的各種激活類型和各種發光形式.....	256
第十一章 晶態磷光體的光學性質及其與成分及外界影響的關係.....	261
§ 52. 吸收光譜.....	261
§ 53. 發射光譜.....	262
§ 54. 晶態磷光體的吸收光譜和發射光譜的關係.....	265
§ 55. 外界因素對發射光譜組成的影響.....	267
激發方法的影響。激發光波長的影響。發射光譜和激發強度的關係。溫度的影響	
§ 56. 晶態磷光體的發光產額和猝滅現象.....	268
§ 57. 晶態磷光體在激發下的發光增長和發光的衰落.....	272
§ 58. 磷光體的儲存能力。磷光體的光和.....	277
§ 59. 光致閃光、光致釋光和猝滅現象.....	280
§ 60. 激活劑的相互作用.....	283
在含有兩種激活劑的磷光體中，發射光譜組成的非疊加性的改變以及新發射譜帶的出現。磷光體的熱效應由於激活劑的相互作用而發生的改變。在含有兩種激活劑的磷光體中光致閃光和光致猝滅現象的產生。在不同強度的光的激發下，由於激活劑的相互作用而使磷光體的發光亮度有非線性的增加的現象。	
§ 61. 晶態磷光體被碾碎後發光的消失.....	285
第十二章 晶態磷光體發光的本質.....	286
§ 62. 表明長時發光具有復合特徵的晶態磷光體的光學性質和電學性質.....	286
吸收光譜和發射光譜的特性。偏振。發光的衰落和增長規律。激發強度和發射強度之間的平方關係。磷光體電學性質在激發時的改變。晶態磷光體的光電效應和光電導。	
§ 63. 晶態磷光體發光的能帶圖.....	291
有關晶態磷光體能態結構的一般概念。在能帶理論的範圍內對晶態磷光體發光動力學的一般描述。晶態磷光體發光過程的複雜性。能帶圖的缺點。實地觀察下的磷光體的發光組成。	
§ 64. 根據最簡單的模型對晶態磷光體發光動力學所作的計算.....	300
晶態磷光體長時發光理論的基本假設。晶態磷光體長時發光的本質的衰落規律。具有深能級的磷光體的磷光和光致閃光的激發和衰落。	
第十三章 硫化鋅型磷光體.....	309
§ 65. 硫化鋅型磷光體的共同特點.....	309
硫化鋅型磷光體的晶型。磷光體的製備。ZnS 磷光體的組成部分對其性質的影響。在紫外線作用下硫化鋅磷光體發光能力的下降。硫化鋅磷光體被碾碎後發光能力的消失。磷光體 ZnS·M 在釋光時的自激發。	
§ 66. 磷光體 ZnS, ZnS·Cu; ZnS·CdS·Cu 和 ZnS·CdS·Ag.....	314

發射光譜和發光產額。衰落規律和儲存本領。磷光體 $\text{ZnS}\cdot\text{Ag}$ 和 $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Ag}$ 。	
§ 67. 磷光體 ZnS , $\text{ZnS}\cdot\text{Mn}$; $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Mn}$ 和 $\text{ZnS}\cdot\text{Pb}$	323
晶體結構。吸收和激發。發射光譜。磷光體 $\text{ZnS}\cdot\text{MnS}$ 的各種發射過程。磷光體 $\text{ZnS}\cdot\text{Mn}$ 中 Zn 和 Mn 的發射的相互作用。磷光體 $\text{ZnS}\cdot\text{Pb}$ 和 $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Pb}$ 。	
§ 68. 層狀磷光體.....	334
§ 69. 磷光體 $\text{ZnS}\cdot\text{M}$ 和 $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{M}$ 的熱致釋光、光致釋光和猝滅.....	336
熱釋光現象。光致釋光和猝滅。	
§ 70. 氧化鋅的發光.....	339
第十四章 鹼土族磷光體.....	342
§ 71. 鹼土族磷光體的一般性質.....	342
化學組成。磷光體的製備及其在煅燒後的組成。	
§ 72. 鹼土族磷光體的激發光譜和發射光譜.....	343
鹼土族磷光體的激發。鹼土族磷光體的發射。	
§ 73. 鹼土族磷光體的局部能級.....	346
§ 74. 各種類型的發光之間的關係.....	347
§ 75. 鹼土族磷光體的磷光.....	349
§ 76. 鹼土族磷光體的光致閃光.....	352
§ 77. 鹼土族磷光體的次級磷光及電子重新被俘獲的次數.....	359
§ 78. 鹼土族磷光體各種類型的發光的本質以及它們之間的能量關係.....	361
第十五章 硅酸鹽磷光體及其它磷光體.....	364
§ 79 以硅酸鹽作基質的磷光體以及同類的磷光體.....	364
以硅酸鹽作基質的磷光體的特點。硅酸鹽磷光體的製備。磷光體的化學組成、結構、 Mn 的價態。激發光譜和吸收光譜。發射光譜和發光產額。硅酸鹽磷光體的發光衰落。和硅酸鹽相近的磷光體。	
§ 80. 鹼鹵磷光體.....	368
鹼鹵磷光體的一般特徵。不用外加激活劑的鹼鹵晶體。用外加金屬激活劑的鹼鹵晶體。	
附 錄	
第十六章 發光現象的應用.....	376
§ 81. 發光在照明技術上的應用.....	376
發光在弱照明方面的應用(緊急照明和隱蔽照明)。瞬刻發光材料。可變發光材料。永久發光材料。發光體在裝飾上的應用。發光的繪畫。	
§ 82. 熒光燈.....	379
熒光燈的一般特徵及其應用。熒光燈的構造。熒光燈用的發光體和熒光燈的發射光譜。	
§ 83. 發光物質在研究硬射綫和紫外綫時的應用.....	384
x 射綫和 γ 射綫熒光屏。發光玻璃和熒光屏在探測不可見光綫時的應用。	

§ 84. 磷光體在電子光學儀器中的應用.....	386
---------------------------	-----

§ 85. 發光分析.....	386
-----------------	-----

發光分析的種類。發光探測分析。發光化學分析。

參 考 文 獻

I 專著和評論.....	390
II 發光學會議論文彙編.....	391
III 引用文獻.....	391
補充文獻.....	406
補充專著和評論.....	406
補充發光學會議論文集.....	407

第一部 發光的一般性質

第一章 發光現象的特點和類別

§ 1. 發光的產生. 發光物質

不少物質在外界的作用下能够從外部接受能量，它的新能量狀態叫做激發態。當它從激發態回到正常態時，過剩的能量有時會以不同頻率的電磁輻射的形式放出來。要使物質過渡到激發態，可以用短波的電磁波（例如用可見光、紫外光、X射綫或 γ 射綫），也可以用粒子射綫（陽極射綫、陰極射綫以及放射性物體的 α 和 β 射綫）。由這些外界因素的作用所產生的被激發了的物質的輻射叫做發光。下面第二節將給發光這一概念以更精確的定義。一般而言，發光是由具有光頻的可見的和不可見的（紅外和紫外）輻射所組成，但在粒子和極短波的電磁輻射的作用下也可以產生具有X射綫頻率的發光。在這本書裏，我們只考慮產生光頻輻射的過程，而不涉及在X射綫範圍內的短波輻射的產生過程。

不同形式的發光以期間的長短來互相區別。在有些情形下，激發停止時，發光可以說也同時消失；而在另一些情形下，在激發停止後發光可以持續相當長的時間。這些不同形式的發光將在下面詳細地討論。

圖1表示最簡單常用的用光激發發光以及研究發光光譜組成的方法。 L 是激發光源，例如水銀燈； F 是只許紫外綫透過的濾光片； l_1 是石英透鏡，使激發用的紫外綫聚到所研究的物質 P 上； P 是發光的物質； l_2 是另一個透鏡，把物質發出的光聚到光譜儀 S 的狹縫上。研究光譜不僅可以用光譜照像

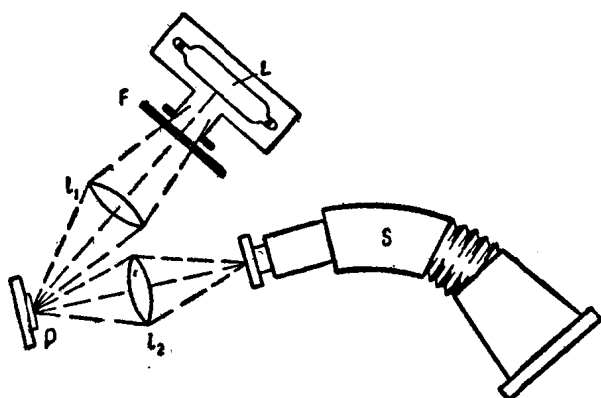


圖1. 用光激發發光用攝譜儀照像

的方法，還可以用分光光度法。除了光譜，還常研究發光的總亮度、偏振、發光期間以及其他性質，在這種情形下，圖1中的攝譜儀 S 應換為相應的儀器。

根據現在對發光的本質的概念，固態或液態的金屬不會發光。但是我們覺得可能發光的其它物質——電介質和氣態金屬，也不總是發光的。某些物質所以不發光，是由於這些物質的粒子的特殊性質，或是由於外界因素對發光中心的作用消除了發光。

在第二種情形(即在電介質或金屬蒸氣的情形)，如果使物質處在一個適當的條件下，免除掉外界因素的影響，那麼，很多物質都可以發光，而在一般情形下它們是不發光的。有利於產生發光的條件一般是降低溫度，在發光溶液的情形下則是適當地選擇溶媒以及減低被溶物質的濃度。

適當的成分和構造對產生發光是非常重要的。雖然還沒有建立起精確的規律把發光的產生和物質構造上的一定特點聯繫起來，但所有的實驗材料都指出，物質構造對物質的發光能力有強烈的影響。

有幾類本質上不同的發光物質。最簡單的發光體是某些元素的蒸氣或氣體，例如 O_2 , S_2 , J_2 , Na_2 等等。有些元素的晶體在低溫下也發光，例如 O_2 。

其次是純物質和它們的溶液，在這類材料中，首先應提到的是稀土金屬的鹽，例如 $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ，和鈾鹽如 $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ 這種類型的物質。其次是苯系的化合物(苯 C_6H_6 和它的衍生物如 $C_6H_5CH_3$)、多環的芳香族化合物(萘 $C_{10}H_8$ 、蒽 $C_{14}H_{10}$ 和別的，以及它們的衍生物)、分子是鏈狀而有軛合鍵的物質(例如多烯)以及某些染料(例如黃尿圈和夾氮蒽的染料：熒光黃，鹼性蕊香紅[羅達明]苯胺染料等)，最後，特別大的一類發光物質是晶態磷光體。

晶態磷光體是無機的晶態物質，含有在結晶過程中加進的雜質，所用的雜質一般是重金屬。例如 ZnS 和少量的重金屬的鹽類(例如和 $CuCl_2$ 或 $MnCl_2$)以及百分之幾的有助於熔化的物質(例如用 $NaCl$)一起煅燒，可得到發光體。外加的微量重金屬叫做激活劑；它的離子和在主要的晶體點陣中被這些離子引起變形的部位合起來形成所謂這一物質的發光中心。因此，晶態磷光體的發光決定於極少量雜質和有規則的晶體點陣的週期性的破壞。分子和晶態磷光體的發光特徵和動力學完全不同，下面將有詳細的敘述。

§ 2. 發光的定義。發光現象的特徵

在上一節裏我們給了發光一個粗略的定義，這是以它的產生條件為根據的，在更深入的分析下這樣的定義就顯得不夠完善了。除了發光，在自然界裏還有其它形式的光的發射現象，這些就是：熱輻射，當物體熱到 $400^\circ C$ 以上，這種輻射中就多少含

有一些可見光綫；反射和散射光，它從被照射的物體發射出來；自由電荷的運動直接產生的光的發射現象，例如軀致輻射和一種電子輻射，這種輻射是當電子在物質中以超過光在同一物質中的速度運動時產生的——這一現象是契連柯夫效應 (эффeкт черенков) [546, 547, 548]。

發光的定義應該完全地表示出這種輻射的特徵，並且有可能由此區別它和其它形式的輻射。下面是符合這一要求的發光的定義。

發光是被激發了的複雜粒子*或由這些粒子組成的物質的本徵的非平衡輻射。

上面引用的定義足夠用來區別發光和其它形式的輻射，依靠非平衡輻射的規定就能夠區分發光和溫度輻射；依靠輻射的本徵性的規定區分了發光和反射及散射光；最後，關於發射體的複雜性的規定和發射體有必要先過渡到激發狀態的規定則把發光和直接由電荷的運動產生的各種形式的基本粒子（電子、質子等等）的輻射區別開來。

也可以從另一角度闡述發光的定義：發光是物體的輻射中超出熱輻射並具有約 10^{-10} 秒或更長期間的部分。

這個定義的前半部是威得曼 (Wideman) 在上世紀約九十年代就使用的，後半部關於發光期間的規定是 C. И. 瓦維洛夫增加的^[91]，這一規定對於區別發光和散射、反射及契連柯夫輻射是必要的。

發光的定義的這兩種說法並不互相矛盾，第一種說法以發光的性質和發光過程的本質為基礎，但是它在實際應用上比第二種困難；第二種說法很具體，祇是在前半部以發光和溫度輻射的對比為基礎，並假定熱輻射的性質已是大家知道的。兩種說法都包含了對發光期間的相似的要求，在第一種說法中，這個要求是以普遍的形式出現的，因為根據現在的數據，激發狀態的延續時間是 10^{-10} 秒或更長些。

第二種說法很具體，實際應用起來很方便，使得在很多情形下很容易確定光的發射的本質。例如很多發光物質在室溫下發出可見光，有時發出紫外光，而絕對黑體在室溫下的輻射既不包含紫外綫，也不包含可見光，因此在室溫下的可見光一定不是起源於熱輻射的。

要判斷某一光的發射是發光或是反射光、散射光或契連柯夫輻射，就需要決定它的期間。後面這三種過程都是極短暫的，和激發同時停止，但是發光則由於物質停留在激發狀態而延續，在任何情形下都延續到 10^{-10} 秒以上。有時在激發停止後光的發射的持續可以不要任何儀器就能直接看出來；要決定比較短暫的發光的期間就需使

* 在這裏複雜粒子（有別於原子核物理學中的基本粒子）是指離子，原子，分子和它們的結合物。

用特殊的儀器：熾光儀，熒光儀等等。下面將描述這些儀器。

決定小於 10^{-6} 秒的發光期間要用很複雜的技術。這時光的發射的性質可由發光的猝滅來決定。猝滅因第二種碰撞而產生，第二種碰撞是當碰撞時激發粒子把能量傳遞給未被激發的分子並進而變成熱能。有很多物質是發光的猝滅劑，它們和激發粒子的作用對發光產生很強烈的猝滅。不難看出，怎樣可以利用第二種碰撞的現象來決定輻射的本質。第一，很明顯地，只有在輻射和物質之間沒有溫度平衡的時候，激發粒子的能量才能單方面地轉變為熱能，因此，在熱輻射的情形下不會發生由第二種碰撞引起的猝滅^[420]。第二，要產生猝滅就需要兩個分子互相作用，這需要一定的時間；因此激發狀態的期間越長，猝滅作用也越大。期間為 $\sim 10^{-2}$ 秒的輻射的猝滅比期間為 $\sim 10^{-9}$ 秒的強烈得多，因為激發粒子和猝滅劑粒子相互作用的幾率在上一種情形下比在後一種情形下大 10^7 倍。猝滅的雜質完全不能影響非常短暫的輻射——反射，散射和契連柯夫輻射，延續 $\ll 10^{-10}$ 秒——的進程。這樣，如果可以用第二種碰撞使某種輻射猝滅，那麼，這一輻射現象的本質就是發光現象，因而它就和它形式形式的輻射分開了。利用猝滅判別輻射的本質的方法在實用上非常重要，常被用來區分發光和短暫的輻射。這一方法曾被用來確定契連柯夫輻射的本質不是發光^[547]。

除了以上所說的發光的基本標誌以外，我們還要舉出兩個標誌，雖然單由它們不足以決定光的發射的性質，但在解決這一問題時，它們可用來做為輔助的標誌。這兩個標誌就是發光的選擇性和非相干性。

發光的光譜總是表徵發光物質的本質的，因此是有選擇性的。如果一種輻射具有選擇性，特別是具有顯著的選擇性，那麼它的本質就比較可能是發光的。但這一個標誌並不是充分條件，因為其他形式的輻射也可以有特徵光譜，例如在熱輻射的情形下，元素的蒸氣的光譜是綫狀的，甚至某些固體——例如氧化鈣，在受熱激發時也發出很有選擇性的輻射，其光譜的可見光部分較突出*。

發光是一些彼此間沒有聯系的粒子所發出的，因此它的光具有非相干性。由非相干性可以區分發光和散射、反射以及契連柯夫輻射。在後面三種輻射中，從光源不同部分發出的光有一定的位相關係，而且能够產生干涉現象。但熱輻射也具有非相干性，在這點上它和發光相似。

最後我們列出表 1 以扼要地比較各種類型的輻射的性質。

* 和發光不同，在任何有選擇性的熱輻射的情形下，光源亮度總低於（或等於）絕對黑體在同一光譜範圍內的亮度，並且滿足基爾霍夫關係式。但像上面說的發光現象，則不能滿足這一關係式。

表 1. 各種類型的輻射的特徵

輻射類型	平衡性	輻射性質	發射體的 激發狀態 是否存在	$E_{\lambda}/E_{\lambda T}$ *)	期 間	是否能用第 二種碰撞產 生猝滅	相干性
發 光	—	本 徵 的	+	$>1^{**})$	$>10^{-10}$	+	—
熱 輻 射	+	本 徵 的	+	≤ 1	∞	—	—
發射和反射	—	非本徵的	—	$>1^{**})$	$<10^{-10}$	—	+
契連柯夫輻射	—	本 徵 的	—	>1	$<10^{-10}$	—	+

*) 更精確些，這裏就應寫成 $E_{\lambda}/E_{\lambda T}$ ， $E_{\lambda T}$ 是該物質的熱輻射本領。但是因為只研究過很少數物質的 $E_{\lambda T}$ ，以 $E_{\lambda}/E_{\lambda T}$ 的值作為發光的標誌是不實際的。而 $E_{\lambda}/E_{\lambda T_{\text{黑體}}}$ 則很容易決定，並且在所有已知的發光現象中也大都大於 1。

**) 這種輻射永遠與物體的熱極輻射同時并存。

§ 3. 表徵發光並決定發光動力學的物理量

要確定發光的本質和發光過程的動力學，就應研究發光物質的特性和發光本身。我們將列舉發光物質的一些最重要的特性。

1. 吸收光譜 吸收光譜給我們關於物質的吸收中心的知識。吸收可以是有效的，能引起物質發光；也可以是無效的，不引起發光。在後一情形下，被吸收了的光能轉變為熱能或其他形式的能。研究發光物質的有效的吸收光譜，就有可能確定用光激發時哪些波長可以引起發光，並決定各種波長被吸收的相對程度。

2. 發射光譜 發射光譜的組成給我們關於發射中心和週圍分子場對它的作用的知識。此外，從吸收光譜和發射光譜的關係也可以對所研究的發光現象的動力學作出確定的結論。

3. 偏振 發光的偏振細緻地反映出發射體和它所處的條件，特別是常常可以利用偏振度的研究通過計算來決定發射分子的激發狀態的期間。

4. 發光效率和發光的猝滅 發光物質把激發時所吸收的能量轉變為光能，發光的效率就是用在光激發的情形下決定這種轉變的完善程度的物理量。發光的效率是

$$\mathcal{B} = \frac{E_{\pi}}{E_{\pi}^*}, \quad (1.1)$$

就是物質放射的光能 E_{π} 和吸收來產生發光的激發能量 E_{π}^* 的比。這種數量是 С. И. 瓦維洛夫在研究發光時採用的^{[69]*}。在各種因素的作用下，一部分激發能量消散掉，不引起發光。使吸收的光能的一部分轉變為熱或其它形式的能量的過程叫做發光的

* 一般用 η 或 ρ 表示效率，但不大方便，因為這樣容易和黏滯度或密度混淆。在本書中用 $\mathcal{B}$ 表示效率。