**Введение**

Люминесценция – излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела при данной температуре и имеющее длительность, значительно превышающую период световых волн. Первая часть этого определения предложена Э. Видоманом и отделяет люминесценцию от равновесного теплового излучения.

Вторая часть – признак длительности – введена С.И. Вавиловым для того, чтобы отделить люминесценцию от других явлений вторичного свечения – отражения и рассеяния светла, а также от вынужденного испускания, тормозного излучения заряженных частиц.

Для возникновения люминесценции требуется, следовательно, какой-либо источник энергии, отличный от равновесной внутренней энергии данного тела, соответствующий его температуре. Для поддержания стационарной люминесценции этот источник должен быть внешним. Нестационарная люминесценция может происходить во время перехода тела в равновесное состояние после предварительного возбуждения (затухание люминесценции). Как следует из самого определения, понятие люминесценции относится не к отдельным излучающим атомам или молекулам, а и к их совокупностям – телам.

Элементарные акты возбуждения молекул и испускания света могут быть одинаковыми в случае теплового излучения и люминесценции. Различие состоит лишь в относительном числе тех или иных энергетических переходов. Из определения люминесценции следует, также, что это понятие применимо только к телам имеющим определенную температуру. В случае сильного отклонения от теплового равновесия говорить о температурном равновесии или люминесценции не имеет смысла.

Признак длительности имеет большое практическое значение и дает возможность отличить люминесценцию от других неравновесных процессов. В частности он сыграл важную роль в истории открытия явления Вавилова-Черенкова, позволив установить, что наблюдавшееся свечения нельзя отнести к люминесценции. Вопрос о теоретическом обосновании критерия Вавилова рассматривался Б.И. Степановым и Б.А. Афанасевичем. Согласно им, для классификации вторичного свечения большое значение имеет существование или отсутствие промежуточных процессов между поглощением энергии, возбуждающей люминесценцию, и излучением вторичного свечения (например, переходов между электронными уровнями, изменений колебательной энергии и т.п.). Такие промежуточные процессы характерны для люминесценции (в частности они имеют место при неоптическом возбуждении люминесценции).

# Люминесценция алмазов

Одним из весьма важных в практическом отношении свойств алмазов является люминесценция. Под действием видимого света и особенно катодных, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей, – а также при облучении ядерными частицами, образующимися, при распаде радиоактивных изотопов, алмазы начинают люминесцировать, т.е. светиться различными цветами.

Установлено, что под действием катодных и рентгеновских лучей светятся все разновидности алмазов, а ультрафиолетовых – только некоторые. Цвет люминесценции алмазов различен и зависит от способа возбуждения. Так, при возбуждении ультрафиолетовыми лучами одни кристаллы светятся голубым, другие желтым или зеленым цветом. Встречается также свечение красных, оранжевых и белесых тонов.

Алмазы, люминесцирующие по-разному в ультрафиолетовых лучах (например, голубым и зеленым светом), могут светиться одинаково (голубым) под действием рентгеновских лучей. Цвет рентгенолюминесценции природных алмазов поразительно однообразен – это как правило, белесо-голубое свечение. Отмечены лишь отдельные, редкие случаи зеленой и сине-фиолетовой рентгенолюминесценции. В 1939 г. М.Г. Богомольским было предложено использовать рентгенолюминесценцию алмазов для их обнаружения и извлечения. Поскольку рентгеновские лучи дают стопроцентное свечение алмазов и обеспечивают их высокую селективность, С тех пор этот метод используется как при разведке алмазных месторождений, так и в промышленности для извлечения алмазов из раздробленной горной породы.

На практике извлечение алмазов при помощи рентгенолюминесценции происходит следующим образом: расклассифицированный по определенной крупности материал из небольшого бункера подается на транспортерную ленту, передвигающуюся в закрытом аппарате. На эту ленту направляют рентгеновские лучи, которые вызывают люминесцирование алмазов и некоторых других минералов. Однако люминесценция алмазов в рентгеновских лучах настолько своеобразна, что обычно отличается от свечения других минералов, оператор, наблюдая за ходом процесса через защитное стекло, останавливает транспортер и вставленным в закрытый аппарат пинцетом снимает зерно алмаза в специальный ящик, откуда алмазы достают уже после остановки всего процесса и отключения рентгеновского аппарата. Так поступают с малыми пробами, при больших объемах материала этот процесс обычно автоматизирован Изучению люминесцентных свойств алмазов и их рентгенолюминесценции, в частности алмазов якутских месторождений, посвящено много работ.

Большой интерес в этом отношении представляют работы Г.О. Гомона. Он впервые показал, что оптические свойства природных алмазов и их люминесценция гораздо разнообразнее, чем это было принято считать ранее. Изучением рентгенолюминесценции занимались также и другие исследователи.

В результате исследований был установлен, как уже указывалось выше, весьма важный в практическом отношении факт, что при достаточном возбуждении под действием рентгеновских лучей способностью к свечению обладают все алмазы, интенсивность их свечения изменяется от 1 до 100 усл. ед. Было показано, что спектр рентгенолюминесценции значительно шире, чем спектр голубой фотолюминесценции, и лежит в области 360–700 нм. Отмечено также, что между отдельными участками в спектре рентгенолюминесценции для разных кристаллов имеются различия. Наиболее интенсивна для большинства кристаллов сине-голубая полоса. Во всех спектрах присутствует также желто-оранжевая полоса. Большой интерес представляет намечающаяся связь фотолюминесценции алмаза с одним из его важнейших в практическом отношении свойств – абразивной способностью. По данным А.А. Гумилевского, абразивная способность алмазов с голубой и желтой люминесценцией (в ультрафиолетовых лучах), а также алмазов, не проявляющих в тех же условиях видимой люминесценции, резко различна. Наиболее твердыми оказываются несветящиеся алмазы, а наименее твердыми – алмазы с голубым свечением. Алмазы с желтым свечением занимают промежуточное положение. Предполагают, что существует зависимость между некоторыми особенностями люминесценции алмаза и таким его свойством, как способность к счету ядерных частиц, которая основана на возможности некоторых видов алмазов изменять свою проводимость при возбуждении частицами с высокой энергией. Таким образом, знание особенностей люминесценции алмаза представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Природа центров свечения алмазов до 1934 г. считалась достаточно ясной. Полагали, что они обусловлены наличием чужеродных атомов в решетке алмаза. В 1934 г. Робертсон, Мартин и Фоке на основании комплекса физических свойств установили наличие алмазов двух типов (I и II), различающихся по поглощению ультрафиолетовых и инфракрасных лучей, люминесценции (I-люминесцирует, 11 – нет), электропроводности (I – неэлектропроводен, II – слабо электропроводен), двойному лучепреломлению (I – наблюдается, II-нет) и др.

В 1944 г. индийский ученый Раман выдвинул новую теорию кристаллического строения алмазов, объясняющую люминесценцию как следствие неоднородностей и натяжений в кристалле, возникающих в результате взаимного проникания двух или более кристаллических структур при кристаллизации. Несмотря на большое число работ, посвященных этой проблеме, до настоящего времени природа свечения алмазов остается спорной. Для решения некоторых практических вопросов Г.О. Гомоном проведено комплексное изучение оптических свойств алмазов на большой коллекции образцов, включающей многие разновидности этого минерала. Полученные им данные по оптическим свойствам алмазов не удалось объяснить существующими гипотезами и теориями. Поэтому была предложена новая классификация алмазов в основу которой положены различия в спектрах их люминесценции, при этом учитываются окраска, морфологические особенности образцов, состав примесей и степень совершенства кристаллической решетки. Нелюминесцирующие алмазы, прозрачные до 225 нм, являются химически наиболее чистыми, и их кристаллическая решетка имеет минимальное количество дефектов. Такие алмазы объединены в первую группу предложенной классификации. Во вторую включены кристаллы с границей прозрачности 285–290 нм. Алмазы остальных групп (всего 10 групп) отличаются содержанием примесей, степенью совершенства кристаллической решетки и др. Интенсивность свечения алмазов из разных групп при переходе от фотовозбуждсния к рентгеновскому возбуждению изменяется по-разному, и зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от интенсивности возбуждающего излучения у алмазов разных групп также различна.

Виды люминесценции

1) Резонансная люминесценция (чаще называется резонансной флуоресценцией) наблюдается в атомных парах (ртути, натрия и др.) у некоторых простых молекул и, иногда, в более сложных системах. Излучение имеет спонтанный характер и происходит с того же энергетического уровня, которые достигаются при поглощении энергии возбуждающего света. При повышении плотности паров резонансная люминесценция переходит в резонансное рассеяние.

Этот вид свечения по всех случаях не должен относиться к люминесценции и должен называться резонансным рассеянием.

2) Спонтанная люминесценция включает переход (излучательный или, чаще, безизлучательный) на энергетический уровень, с которого происходит излучение. Этот вид люминесценции характерен для сложных молекул в парах и растворах, и для примесных центров в твердых телах. Особый случай представляет люминесценция, обусловленная переходами из экситонных состояний.

3) Метастабильная или вынужденная люминесценция характеризуется происходящим после поглощения энергии переходом на метастабильный уровень и последующим переходом на уровень излучения в результате сообщения колебательной энергии (за счет внутренней энергии тела) или дополнительного кванта света, например инфракрасного. Пример этого вида люминесценции – фосфоресценция органических веществ, при которой метастабилен нижний триплетный уровень органических молекул. При этом, во многих случаях наблюдается две полосы длительности люминесценции: длинноволновая, соответствующая спонтанному переходу T-S0 и затем (медленная флюоресценция или? – полоса), и коротковолновая, совпадающая по спектру с флюоресценцией и соответствующая вынужденному переходу T-S1 и затем спонтанному переходу s1–s0 (фосфоресценция или полоса).

4) Рекомбинационная люминесценция происходит в результате воссоединения частиц, разделившихся при поглощении возбуждающей энергии. В газах может происходить рекомбинация радикалов или ионов, в результате которой возникает молекула в возбужденном состоянии. Последующий переход в основное состояние может сопровождаться люминесценцией. В твердых кристаллических телах рекомбинационная люминесценция возникает в результате появления неравновесных носителей заряда (электронов или дырок) под действием какого-либо источника энергии. Различают рекомбинационную люминесценцию при переходах «зона – зона» и люминесценцию дефектных или примесных центров (т. н. центров люминесценции). Во всех случаях процесс люминесценции может включать захват носителей на ловушках с их последующим освобождением тепловым или оптическим путем, т.е. включать элементарный процесс, характерный для метастабильной люминесценции. В случае люминесценции центров, рекомбинация состоит в захвате дырок на основной уровень центра и электронов на возбуждённый уровень. Излучение происходит в результате перехода центра из возбуждённого состояния в основное. Рекомбинационная люминесценция наблюдается в кристаллофосфорах и типичных полупроводниках, например германии и кремнии. Независимо от механизма элементарного процесса, ведущего к люминесценции, излучение, в конечном случае, происходит при спонтанном переходе из одного энергетического состояния в другое. Если этот переход разрешённый, то имеет место дипольное излучение.

В случае запрещенных переходов излучение может соответствовать как электрическому, так и магнитному диполю, электрическому квадруполю, и т.д.