

Академик С. И. ВАВИЛОВ и А. Н. СЕВЧЕНКО

ЗАТУХАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

§ 1. Исследования последних десятилетий в области люминесценции растворов сложных органических молекул показали большую продуктивность количественного изучения выхода люминесценции, ее поляризации и законов затухания для выяснения влияния среды на излучающие центры, точно так же как и для понимания свойств самих центров. Естественно было распространить этот метод и на объекты совершенно иного типа—растворы солей редких земель, в которых центрами излучения являются ионы редких земель (¹).

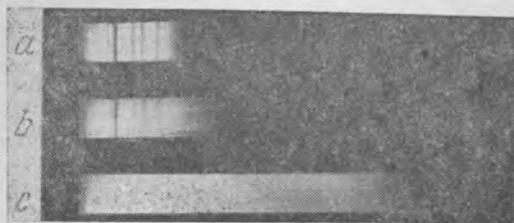
Прежде всего нами были произведены разнообразные попытки обнаружить поляризацию фотолюминесценции растворов редких земель. Особенно интересным представлялось выяснить влияние вязкости растворов на поляризацию. В случае больших органических молекул понижение вязкости сопровождается деполяризацией свечения вследствие броуновского вращения молекул во время возбужденного состояния. Для изолированного атомного иона, не связанного твердо с другими частицами в растворе, броуновское вращение не имеет физического смысла. Поэтому в случае свечения изолированных атомных ионов в растворе следовало бы ожидать независимости поляризации от вязкости среды.

Однако все опыты с растворами солей Tb, Eu и Sm в различных растворителях (вода, спирты, глицерин, сахарный сироп, стекло) при возбуждении как естественным, так и поляризованным светом дали до сих пор отрицательный результат; свечение, в пределах ошибок наблюдения, оказалось неполяризованным. Опыты производились с суммарным светом люминесценции, спектрально неразложенным. Отсутствие поляризации в относительно мало вязких растворах Tb и Eu можно было бы объяснить очень большим значением длительности возбужденного состояния ($\sim 10^{-3}$ сек.), если бы ион Tb и Eu был твердо связан с молекулами растворителя. Но поляризации не наблюдается также и для Sm в стекле, где значение вязкости огромно. Необходимо отметить, с другой стороны, что длительное излучение ионов редких земель в растворах имеет, по видимому, квадрупольный характер, между тем расчеты поляризации флуоресценции растворов произведены для диполей (²). Таким образом отсутствие поляризации люминесценции растворов редких земель остается фактом, требующим дальнейшего исследования и объяснения.

Наши попытки найти влияние различных факторов на выход люми-

несценции растворов редких земель (посторонние растворенные вещества, изменение концентрации и температуры растворов) точно так же не привели к положительному результату. Наблюдения производились с растворами Tb, Eu и Sm. Наибольшее число опытов было произведено с растворами солей самария, так как в данном случае область возбуждения находится в фиолетовой части спектра и можно было испытать большое число посторонних веществ в качестве тушителей, не имеющих заметного поглощения в области возбуждения (KJ, KBr, RbCl, анилин, нитробензол, резорцин и пр.). Тушения при этом не было обнаружено. Изменение температуры растворов Sm в спиртах и стекле от -180 до $+100^\circ$ также не сопровождалось заметным изменением выхода.

Малая чувствительность люминесценции редких земель к внешним воздействиям объясняется, как известно, хорошей защитой электронной оболочки $4f$, с которой связаны поглощение и излучение; устойчивость



Фиг. 1.

выхода люминесценции солей Sm в наших опытах с этой точки зрения вполне понятна. Вместе с тем требует объяснения факт резкого различия выхода люминесценции ионов Sm в стекле и в жидких растворах (вода, спирты, глицерин). В жидких средах, даже в наиболее концентрированных растворах, порядка $0,5 \text{ г/см}^3$, свечение остается в десятки раз более слабым, чем в стекле. При этом спектры излучения и поглощения самариевого стекла и растворов вполне совпадают (фиг. 1). Выяснению причин этого факта были посвящены наши дальнейшие опыты.

§ 2. Явления тушения люминесценции для спонтанных процессов можно разделить на два класса⁽³⁾. Тушение может определяться процессами, связанными с невозбужденными центрами (например вследствие образования новых химических соединений). В таком случае не может быть никакой зависимости между тушением и длительностью возбужденного состояния молекул (тушение первого рода). Другой вид тушения определяется процессами, происходящими в возбужденных молекулах (например удары второго рода, химические реакции с возбужденными молекулами и пр.), и зависит от длительности возбужденного состояния (тушение второго рода).

Исследование резкого изменения выхода люминесценции ионов Sm при переводе из стекла, например, в воду естественно начать с решения вопроса о том, к какому роду относится это тушение — к первому или ко второму? Вопрос этот может быть решен изучением законов затухания свечения растворов Sm. По наблюдениям А. Н. Зейделя, Я. И. Ларионова и А. Н. Филиппова⁽¹⁾ длительность свечения растворов солей Tb достигает тысячных долей секунды. Аналогичное затягивание свечения было найдено нами для растворов солей Eu и для самариевых стекол (§ 3 и 4). Если тушение ионов Sm в растворах является тушением первого рода, то следует ожидать, что затухание свечения в растворе должно остаться таким же, как в стекле, при соответствующем ослаблении общей интенсивности. Наоборот, если тушение в растворе относится ко второму роду, то следует ожидать ускорения затухания и сокращения средней длительности возбужденного состояния. В смешанном случае наличия процессов тушения первого и второго рода должно наблюдаться ускорение затухания с одновременным ослаблением.

На основе этих соображений были произведены различные фосфороскопические наблюдения и измерения. Первые опыты были сделаны с фосфороскопом с вращающимся зеркалом, являвшимся новой моделью ранее описанного прибора (⁴). Для защиты от рассеянного и прямого света служили скрещенные светофильтры. Установка позволяла наблюдать затухания порядка 10^{-5} сек. Опыты с водными растворами самария показали, что излучение целиком сосредоточено в начале, никакого заметного затухания на протяжении более чем $1 \cdot 10^{-5}$ сек. нельзя было констатировать. Само по себе это наблюдение могло привести к выводу, что тушение фотолуминесценции в растворе соответствует процессу второго рода. Однако параллельные наблюдения с самариевым стеклом показали, что в действительности явление более сложно.

При развертывании люминесценции стекла вращающимся зеркалом начальная фаза свечения (в момент возбуждения) имеет очень большую яркость, затем яркость резко падает, дальнейшее ослабление яркости происходит постепенно (по экспоненциальному закону, как показали количественные измерения). Такой характер затухания свечения самариевого стекла может быть объяснен только наложением друг на друга по крайней мере двух процессов различной длительности. Если бы мы имели дело с одним процессом, то в начальной фазе развертываемой зеркалом картины интенсивность должна быть не только не усиленной, но, наоборот, ослабленной (⁴). К сожалению, количественные измерения в начальной фазе затухания произвести весьма затруднительно вследствие беспорядочного перемещения всей полосы затухания, возникающего в результате флуктуационных изменений момента проскакивания искры в разряднике фосфороскопа (⁴). В связи с этим основные количественные измерения затухания были выполнены при помощи простого фосфороскопа Беккереля.

§ 3. На фиг. 2 изображена схема измерений с фосфороскопом Беккереля. Измерения интенсивности производились при помощи фотометра типа Фабри-Гельгофа, люминесценция возбуждалась лампой накаливания, число оборотов определялось стробоскопически при помощи неоновой лампы или посредством тахометра. В дисках фосфороскопа было четыре отверстия; свечение самариевого стекла практически становилось незаметным после поворота диска на угол $< 90^\circ$, поэтому данная фосфороскопическая установка являлась эквивалентной фосфороскопу с одним отверстием в дисках.

Для этого случая, в предположении экспоненциального закона затухания, зависимость измеряемой яркости люминесцирующего объекта от времени t выражается формулой (⁵):

$$L = \frac{k\epsilon}{\beta} \left\{ e^{(\theta_0 - t)\beta} - e^{-t\beta} - e^{(\theta_0 - t_0 - t)\beta} + e^{-(t_0 + t)\beta} + e^{-(t_0 - \theta_0)\beta} + (t_0 - \theta_0)\beta - 1 \right\}, \quad (1)$$

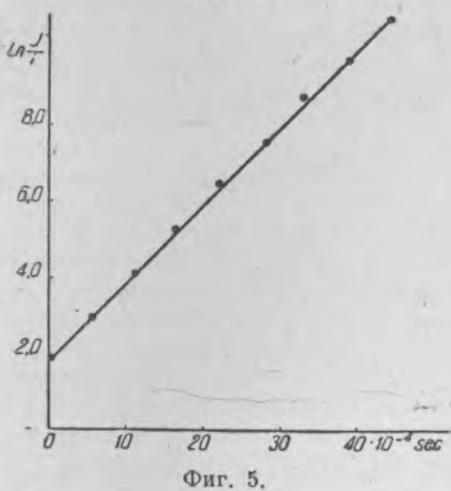
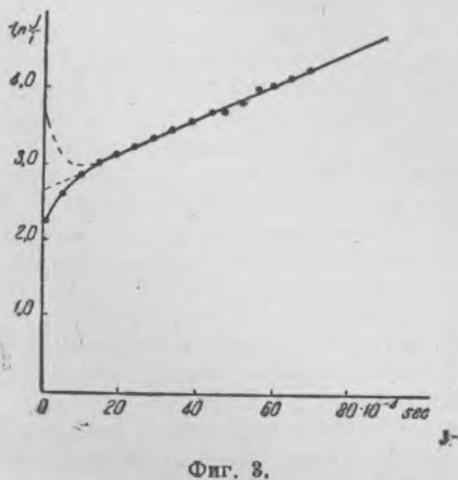
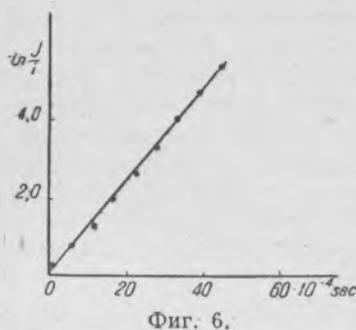
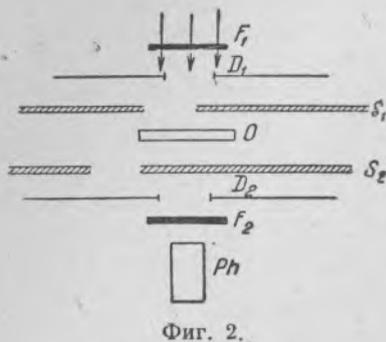
где ϵ —энергия, поглощаемая в единицу времени, k —постоянная величина, β —постоянная затухания в экспоненциальном законе, t_0 —время прохождения отверстия в диске, θ_0 —при $t < t_0$ равно t , при $t > t_0$ равно t_0 .

На фиг. 3 представлены результаты одной серии измерений. По оси абсцисс отложено время, по оси ординат—отрицательные натуральные логарифмы относительной измеряемой интенсивности— $\ln \frac{I}{I_0}$; $t_0 = 9,26 \cdot 10^{-4}$ сек.

Сплошной кривой соединены измеренные точки. Пунктирная линия является экстраполяцией прямолинейной части измеренной кривой. Штриховая линия указывает, какой вид должна бы иметь измеренная кривая, если бы процесс затухания был экспоненциальным и на него не накладывалось бы быстро затухающее излучение. Из фиг. 3 видно, что в области $t < t_0$ измеряемая кривая резко отклоняется от штриховой линии, харак-

теризующей чистый экспоненциальный закон затухания. В области $t \geq t_0$, наоборот, затухание вполне следует экспоненциальному закону, причем $\tau = \frac{1}{\beta} = 4,04 \cdot 10^{-3}$ сек.

Таким образом обнаруживается с несомненностью, что в свечении самариевого стекла имеются по крайней мере два разных налагающихся друг на друга процесса. Предположим, что второй процесс затухания



весьма кратковременный. В таком случае можно вычислить по экспериментальным данным фиг. 3 отношение энергий кратковременного и длительного процессов затухания. На основе теории фосфороскопических наблюдений⁽⁵⁾ это отношение:

$$\frac{F}{P} = \frac{A}{B} \frac{\{e^{t_0\beta} + e^{-t_0\beta} - 2\} e^{-t\beta} \{(t_0 - t)\beta - e^{-t\beta} - e^{-t_0\beta} + e^{-(t_0+t)\beta} + e^{-(t_0-t)\beta}\}}{(t_0 - t)\beta (t_0 - t)\beta} \quad (2)$$

В этой формуле B есть измеренная в относительных единицах яркость свечения для некоторого времени $t < t_0$; A есть экстраполированное значение яркости в тех же относительных единицах, если предполагать, что и в области $t < t_0$ измеряемая величина подчиняется экспоненциальному закону.

В табл. 1 сопоставлены значения $\frac{F}{P}$, вычисленные по формуле (2) из трех серий наблюдений с самариевым стеклом. Среднее значение $\frac{F}{P} = 0,23$, т. е. 19% излучения самария, соответствует кратковременному процессу.

Удовлетворительное постоянство значе-

Таблица 1

ния $\frac{F}{P}$ для разных вре-

	t_0	τ	$\frac{B}{A}$	$\frac{F}{P}$
$t = 0$	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,53	0,24
$t = 4,63 \cdot 10^{-4}$ сек.	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,22	0,21
$t = 0$	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,42	0,21
$t = 4,63 \cdot 10^{-4}$ сек.	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,42	0,28
$t = 0$	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,42	0,21
$t = 4,63 \cdot 10^{-4}$ сек.	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,26	0,22

мен t показывает, что предположение о кратковременности процесса в сравнении с основным длительным процессом правильно. Если бы второй процесс по своей длительности был соизмерим с t_0 , то для разных t в пределах $t < t_0$ должны были бы получиться разные значения для $\frac{F}{P}$.

Сделанные выводы справедливы только в том случае, если спектры обоих процессов свечения одинаковы. Для сравнения двух процессов были получены спектры излучения в следующих условиях. Первый спектр получался непосредственным фотографированием всего излучения самариевого стекла при постоянном возбуждении лампой накаливания. По изложенному выше в этих условиях примесь кратковременного свечения к суммарному, т. е. $\frac{F}{P+F}$, составляет около 19%. Второй спектр получался фотографированием излучения самариевого стекла через флюороскоп Беккереля при отверстиях в дисках, находящихся один против другого. При этом, как легко видеть, на щель спектрографа попадала полная энергия кратковременного процесса и только та часть энергии длительного процесса, которая успевает излучаться за время t_0 . Пользуясь формулами из цитированной выше работы (5), можно определить, какую долю составляет кратковременный процесс от суммарного излучения в этих условиях. Эта доля

$$\frac{F}{P+F} = \frac{t_0}{\frac{P}{F} \frac{1}{\beta} \{t_0 \beta - 1 + e^{-t_0 \beta}\} + t_0} \quad (3)$$

Подставляя из табл. 1 для t_0 $9,26 \cdot 10^{-4}$ сек., для β $2,47 \cdot 10^3$, для $\frac{F}{P}$ 0,23, находим, что $\frac{F}{P+F} = 0,73$. Таким образом в первом спектре примесь кратковременного свечения составляет 19%, во втором спектре—73%. Между тем, как ясно из фиг. 4, спектры излучения одинаковы, т. е. спектральный состав обоих процессов излучения самария одинаков. Отметим также, что спектры излучения и поглощения самариевого стекла и водного раствора одинаковы.

§ 4. Флюороскопический анализ приводит таким образом к выводу о наличии у самария в стекле двух видов излучения, кратковременного и длительного с одинаковым спектром. Слабость люминесценции в растворах, по крайней мере частично, определяется отсутствием или сильным тушением в растворах длительного процесса, причем вследствие практического отсутствия в растворах длительного процесса нет возможности решить флюороскопическим путем, относится ли тушение к первому или второму роду.

Естественно предположить, что кратковременное свечение Sm соответствует дипольному излучению, длительное—квадрупольному. В связи с этим существенно выяснить характер излучения других редких земель, Tb и Eu, светящихся в растворах под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения (2 100—2 300Å).

Опыты производились снова с фосфороскопом Беккереля, однако вследствие необходимости возбуждения коротковолновым ультрафиолетовым светом для возбуждения служила конденсированная искра с никелевыми электродами. Моменты прохождения отверстий дисков фосфороскопа были синхронизированы с моментами проскакивания искры в разряднике. Теория фосфороскопических измерений для случая практически мгновенного искрового возбуждения изложена в цитированной работе (5). Существенно отметить, что при таком возбуждении измеряемая величина в случае экспоненциального закона затухания должна в свою очередь подчиняться экспоненциальному закону на всем протяжении изменения t , если только измерения производятся в том месте светящегося предмета, в котором яркость имеет максимальное значение (5). Если измерять среднюю яркость предмета, то измерения будут следовать экспоненциальному закону, если $t_0 \beta \sim 1,15$. В наших опытах измерялось место наибольшей яркости поля.

На фиг. 5 и 6 даны результаты фосфороскопических измерений свечения водных растворов солей Tb и Eu*. Как ясно из фигур, затухание на всем протяжении протекает по экспоненциальному закону и, следовательно, в отличие от Sm наложения второго, кратковременного процесса нет. В этих опытах $t_0 = 1,1 \cdot 10^{-3}$ сек. По данным фиг. 3, 5 и 6 в табл. 2 сопоставлены длительности τ (в экспоненциальном законе затухания

Таблица 2

	Sm	Tb	Eu
$\tau \times 10^4$ сек.	40,4	5,0	8,3

$e^{-\frac{t}{\tau}}$) для трех редких земель.

Значения τ очень сильно различаются для разных элементов.

Государственный оптический институт
Ленинград

Поступило
23 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ср., например, A. Seidel, J. Larionov a. A. Filippov, Journ. of Physics, 1, 67 (1939). ² S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Physik, 16, 135 (1923). ³ С. И. Вавилов, ДАН, III (XII), № 6 (101), 275 (1936). ⁴ S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Physik, 48, 397 (1928). ⁵ С. И. Вавилов, ДАН, XXVII, № 2 (1940).

* Исходными продуктами для приготовления этих растворов служили окислы 90% диспрозия и европия, любезно присланные в свое время нам покойным проф. Urbain'ом. Свечение диспрозия, как это было выяснено А. Н. Зайделем, Я. И. Ларионовым и А. Н. Филипповым (1), объясняется в действительности свечением тербия.