

Академик С. И. БАВИЛОВ и М. Д. ГАЛАНИН

### ИЗЛУЧЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В СИСТЕМЕ ИНДУКТИВНО СВЯЗАННЫХ МОЛЕКУЛ

§ 1. Задачи, разбираемые в оптике, ограничиваются явно или неявно предположением, что расстояние  $r$  между излучающей и поглощающими молекулами много больше соответственной длины световой волны  $\lambda$ :

$$r \gg \lambda, \quad (1)$$

т. е. заранее исключается обратная, индуктивная связь между молекулами. Случай

$$r \leq \lambda \quad (2)$$

для поглощающих сред, поскольку нам известно, не разобран.

Между тем ограничение (1) недопустимо для многих реальных случаев светящейся и одновременно поглощающей среды, люминесцирующей или рассеивающей.

Освобождение от ограничения (1) приводит к ряду новых существенных оптических следствий, доступных экспериментальной проверке. Вместе с тем объясняются некоторые свойства люминесценции, для истолкования которых ранее приходилось вводить специальные произвольные физические и химические гипотезы.

Процессы излучения и поглощения должны усложняться при еще более глубоком сближении индуктивно взаимодействующих молекул, когда расстояние между ними становится соизмеримым с размерами (эффективным радиусом  $\sigma$ ) молекул:

$$r \approx \sigma. \quad (3)$$

При этом следует предполагать, что наряду с резонансными взаимодействиями будут проявляться местные электростатические влияния, практически не зависящие от времени. Они могут приводить к резкому изменению процессов в молекулах. В отличие от явлений, протекающих при выполнении условий (1) и (2) и полностью имеющих оптический характер, в области (3) можно ожидать специфической зависимости от структурных особенностей молекул.

В дальнейшем рассматриваются в общем виде и только с качественной стороны явления, которых следует ожидать при переходе к условию (2), кратко излагаются новые опыты и имеющиеся данные из области люминесценции, подтверждающие сделанные выводы. Более подробные сведения об измерениях и расчетах будут опубликованы одним из нас в других сообщениях. Вопрос разбирается в основном с классической резонансной точки зрения, поскольку по

крайней мере качественная сторона явлений при этом особенно проста и наглядна.

§ 2. Основное утверждение оптики однородных поглощающих сред состоит в независимости доли поглощаемого света, отнесенной к единице пути, проходимого лучами, от толщины поглощающего слоя. Иными словами, для параллельного пучка света в формуле

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

$\alpha$  предполагается не зависящим от  $l$  (закон Бугера). Это положение должно, однако, нарушаться при переходе в область (2) по двум причинам.

Во-первых, на расстояниях, близких к  $\lambda$  и меньших  $\lambda$ , должна сказываться сложная структура волнового электромагнитного поля, зависящая от природы элементарного излучателя (диполь, квадруполь и т. д.). Вследствие этого коэффициент поглощения не может оставаться постоянным и по мере приближения к светящейся молекуле. Следует подчеркнуть, что это заключение должно быть справедливым независимо от того, совершает ли светящаяся молекула вынужденные или собственные колебания, т. е. будет ли она рассеивающей свет или люминесцирующей.

Вторая причина отклонений от закона Бугера относится только к люминесцирующим частицам, совершающим собственные колебания. На близких расстояниях, отвечающих условию (2), между излучающей и поглощающими молекулами необходимо должно проявиться их взаимное индуктивное резонансное влияние („обратная связь“), которое практически полностью исчезает в области (1). Вследствие этого коэффициент поглощения при переходе к малым расстояниям (2) не может остаться постоянным. При этом изменение будет весьма сложным, так как одновременно с поглощением в данной молекуле должно изменяться также излучение источника. Если это излучение не монохроматическое, а характеризуется сложным спектром, то, даже при условии монохроматичности поглощения соседней молекулы, вследствие обратной связи в общем случае должен так или иначе изменяться весь спектр излучения. В классической интерпретации это явствует из самого механизма возникновения сложного спектра (например вследствие затухания). С квантовой точки зрения изменение всего спектра излучения связывается с быстрым распределением энергии по колебательно-вращательным уровням излучающей молекулы. Для сложных молекул красителей в растворах (к которым относятся описываемые ниже опыты) известен факт постоянства спектра излучения при возбуждении в широких пределах спектра. Поэтому следует ожидать, что в условиях обратной связи в некоторых узких пределах спектра между излучающей молекулой с такими свойствами и поглощающей молекулой изменение спектра излучения выразится ослаблением его общей энергии при сохранении распределения энергии по спектру.

Мы приходим таким образом к следующему важному чисто оптическому выводу. Если при больших расстояниях между частицами (условие (1)) ослабление света молекул должно быть избирательным вследствие тривиальной избирательности излучения, то на малых расстояниях (условие (2)) ослабление света должно терять свою избирательность и притом терять полностью, если спектр излучающих молекул не зависит от области возбуждения. Поглощение света переходит в тушение. При постепенном переходе от области (1) к области (2) мы необходимо должны встретиться и с промежуточным состоянием, когда на общее изменение спектра будет

налагаться избирательное изменение только в некоторой части спектра излучения.

Другим необходимым следствием наличия обратной связи между молекулами в области (2) должна быть миграция энергии возбуждения между молекулами. За время возбужденного состояния энергия должна перемещаться в среде, переходя из одной молекулы в другую. Миграция еще более усложняет процесс поглощения и излучения в среде, она в очень большой степени должна также сказываться на поляризации излучения.

§ 3. Указанные в § 2 особенности излучения и поглощения света, которые должны существовать с точки зрения резонансных представлений при условии (2), могут быть проверены на опыте различными способами. Опыты такого рода следует разделить на две группы:

I. Излучение и поглощение в среде, все три измерения которой значительно больше  $\lambda$ .

II. Излучение и поглощение в среде, одно или два измерения которой соизмеримы с  $\lambda$  или меньше  $\lambda$ .

В опытах первой группы основной служит светящийся люминесцирующий объем, например кювета с раствором, свечение в которой возбуждается посторонним источником света. Увеличивая концентрацию растворенного вещества и изменяя этим среднее расстояние между светящимися и поглощающими молекулами, можно исследовать свойства излучения, выходящего наружу, его энергию и поляризацию.

Известны и всесторонне изучены явления концентрационной деполяризации и концентрационного тушения, наблюдаемые при этом. Концентрационная деполяризация полностью объясняется (1) на основе предположения об индуктивном резонансе и миграции энергии возбуждения между молекулами. Как своего рода *experimentum crucis* этих представлений может рассматриваться явление деполяризации люминесценции по мере ее затухания, требуемое теорией (2) и подтвержденное на опыте (3). В этом явлении процесс миграции разворачивается с полной наглядностью во времени.

Резонансная теория сама по себе, разумеется, не в состоянии объяснить превращение поглощенной световой энергии в тепло. Миграция может лишь усилить имеющийся первоначальный процесс такого превращения. Действительно, во всех реальных случаях изолированная сложная молекула (состояние, соответствующее бесконечному разведению в растворе), поглощая свет, излучает его не полностью, часть энергии переходит в тепло. Дефициту соответствует прежде всего стоксовское смещение спектра. При миграции энергии возбуждения такие потери повторяются многократно, возрастая по мере увеличения концентрации. В этом состоит основное представление миграционной теории концентрационного тушения (4). Коэффициент поглощения света, или вероятность миграции, возрастает по мере увеличения концентрации в области (2), как изложено в § 2; это обстоятельство еще усиливает тушение в области больших концентраций. При дальнейшем возрастании концентрации и переходе в область (3), как уже говорилось в § 1, наряду с резонансом должны проявляться заметные электростатические влияния. При этом каждый акт поглощения очень быстро (за время много короче средней длительности возбужденного состояния  $\tau$ ) сопровождается превращением энергии возбуждения в тепло. Условие наличия такого процесса равносильно существованию внутри некоторой сферы  $\omega_0$  с радиусом  $r$ , соответствующим условию (3), помимо возбужденной молекулы, по крайней мере еще одной невозбужденной частицы (2).

На основе этих представлений построена теория концентрационного тушения, количественно совпадающая с опытом (5). Предпосылкой этой теории служит наличие резонансной связи между возбуж-

денной и невозбужденной частицами. Опыт действительно показывает что концентрационное тушение наблюдается в том случае, когда спектры излучения и поглощения частично перекрываются.

Но существование резонанса между молекулами составляет не только необходимое, но и достаточное условие указанной теории. Иными словами, если теория справедлива, то процесс тушения должен производиться не только своими молекулами, но вообще любыми частицами, в той или иной степени поглощающими свет люминесценции. На существование этого нового вида тушения люминесценции указал еще в 1927 г. Ж. Перрен<sup>(6)</sup>. Явление не было, однако, достаточно доказано и изучено, представление Перрена о „молекулярной индукции“, по существу близкое к изложенному выше, осталось не разработанным, в частности не было учтено развитие резонанса во времени. Самый факт тушения поглощающими веществами подвергался сомнению<sup>(7)</sup>.

С точки зрения излагаемых здесь представлений тушение люминесценции любым поглощающим веществом есть необходимое оптическое следствие при распространении оптических теоретических представлений в область (2). Молекулы, по свойствам своим не люминесцирующие и нацело превращающие в тепло поглощаемую ими энергию, вступая в индуктивную связь со светящейся частицей, будут на близких расстояниях (2) поглощать ее свет много больше, чем на далеких расстояниях. Обратная связь в данном случае может сказаться только чрезвычайным возрастанием „затухания“ светящейся молекулы, если пользоваться классическими представлениями. Затухание же поглощающей частицы не может ослабнуть, поскольку она по природе своей не люминесцирующая.

Тушение в рассматриваемом случае должно сопровождаться сокращением длительности возбужденного состояния (что равносильно уже указанному возрастанию затухания)\*.

Экспериментальное исследование тушения люминесценции посторонними поглощающими веществами было выполнено для нескольких растворов флуоресцирующих и нефлуоресцирующих красителей. Определялся относительный выход  $L/L_0$  люминесценции при изменении концентрации тушителя с необходимыми спектральными поправками. Вместе с тем измерялась также длительность возбужденного состояния  $\tau$  при помощи флуорометра ФИАН<sup>(8)</sup>. Эти последние измерения могли быть осуществлены только в небольшом интервале концентраций, вследствие очень сильного ослабления свечения по мере увеличения концентрации тушителя.

На рис. 1 обратные значения относительного выхода  $L_0/L$  и относительной длительности  $\tau_0/\tau$  в зависимости от концентрации (выраженной числом  $N$  молекул в см<sup>3</sup>) сопоставлены со спектрами флуоресценции и поглощения тушителя в их взаимном расположении.

Результаты, собранные на рис. 1, с очевидностью показывают, что: 1) тушение тем сильнее, чем больше перекрытие спектров излучения флуоресцирующего вещества и поглощения тушителя, 2) тушение и сокращение длительности свечения в границах, доступных измерению, происходят параллельно.

Изложенные опыты, подробнее описываемые в другой статье, составляют необходимое подтверждение представлений § 2, доказывая чисто оптический характер наблюдаемого тушения.

\* И. М. Франк при обсуждении настоящей работы отметил, что вывод о параллелизме тушения и уменьшения длительности следует в данном случае также из чисто электродинамических представлений о молекуле как осцилляторе, излучающем в непрерывной среде с поглощением.

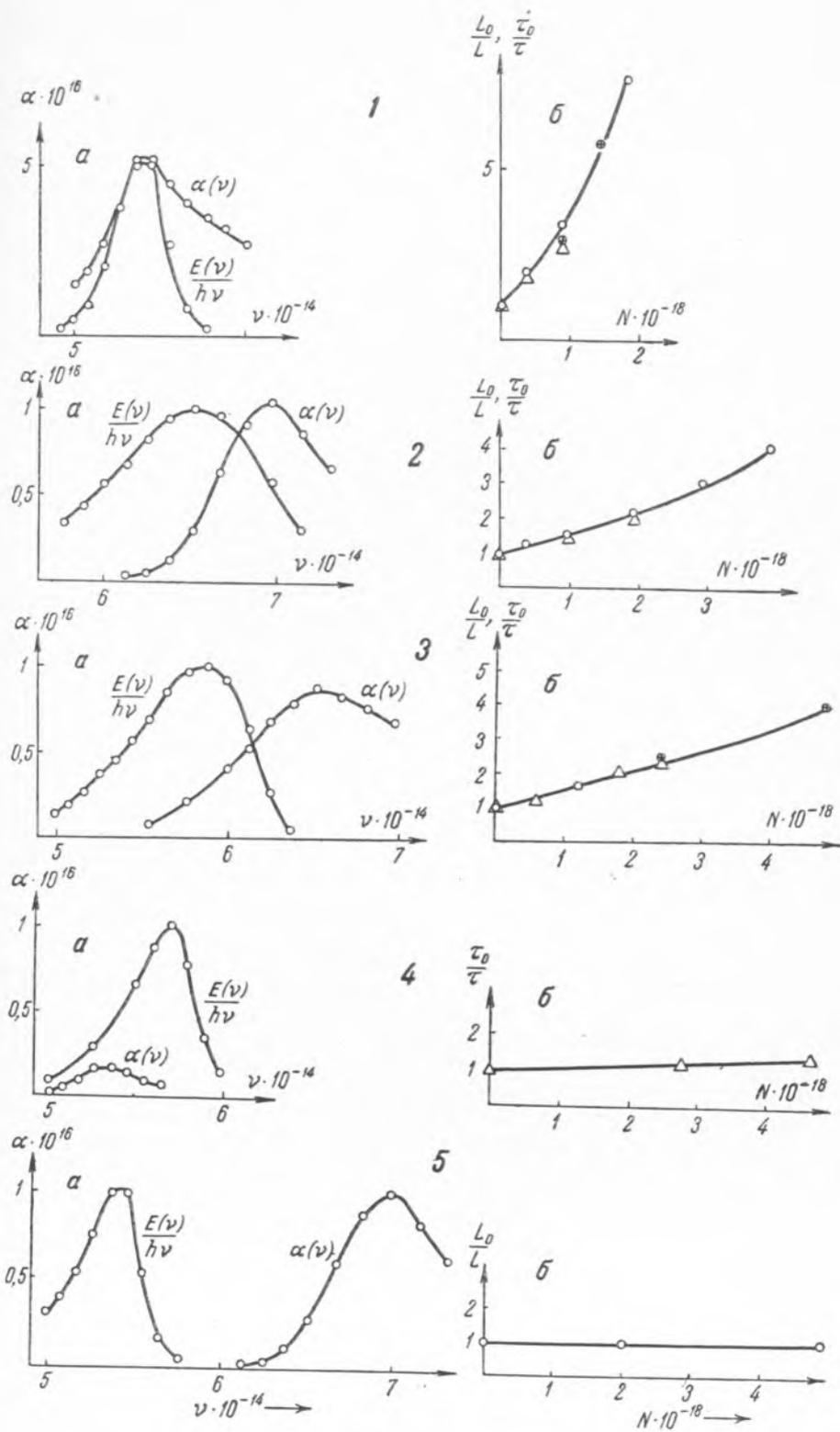


Рис. 1. а — взаимное расположение спектров флуоресценции  $E(\nu)$  и спектров поглощения добавленных нефлуоресцирующих красителей  $\alpha(\nu)$ . б — Кривые тушения ( $N$  — число молекул тушителя в  $1 \text{ см}^3$ ) (кружки) и относительное значение  $\tau$  (треугольники). 1 — родамин 5G и фуксин; 2 — сернистый хинин и аурамин; 3 — бензофлавин и хризондин; 4 — флуоресцин в щелочной среде и фенолфталеин; 5 — родамин 5G с аурамином

Тушение посторонними поглощающими веществами составляет новый класс процессов тушения наряду с хорошо известными концентрационным тушением и тушением посторонними непоглощающими веществами. Оно чрезвычайно близко по своей природе к концентрационному тушению. В частности, оба эти вида тушения, как показывает опыт, практически не зависят от вязкости среды, в то время как тушение посторонними непоглощающими веществами обнаруживает характерную зависимость от вязкости вследствие большой роли диффузии. Необходимо отметить также, что последний случай тушения требует относительно очень больших концентраций, и взаимодействующие молекулы должны подходить непосредственно одна к другой.

§ 4. Излагаемые представления об оптических свойствах в системе индуктивно связанных молекул могут быть экспериментально прове-

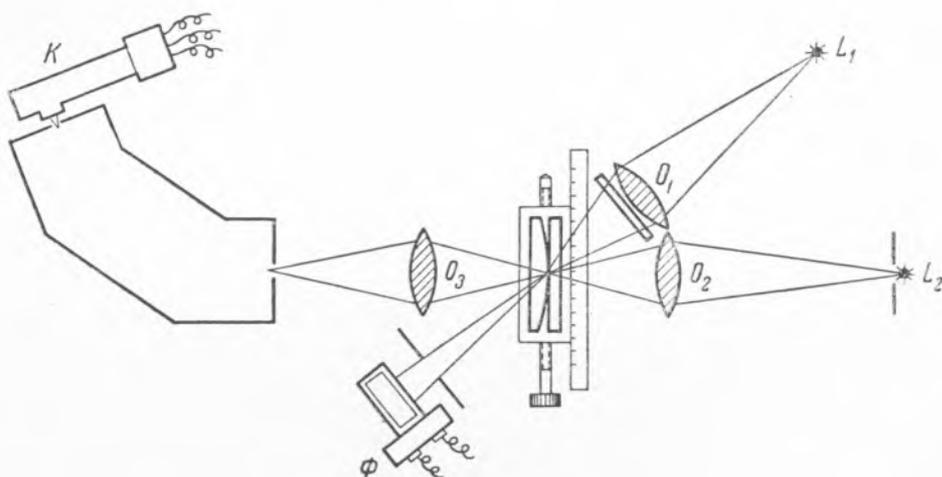


Рис. 2. Схема установки для опытов с тонким флуоресцирующим слоем

рены, как указано в § 3, также опытами существенно иного типа, в которых излучение и поглощение происходит в среде, одно или два измерения которой имеют протяженность меньшую  $\lambda$ .

Если все размеры среды больше  $\lambda$ , то каждая излучающая молекула находится в резонансной связи со многими частицами, расположенными в среднем изотропно на различных расстояниях от нее. Уменьшая один или два размера среды до расстояний меньших  $\lambda$ , мы ослабляем в этих измерениях резонансную связь, понижая тем самым соответственные резонансные действия (деполяризацию и тушение). Эксперименты такого рода были осуществлены Ф. М. Пекерман (9). В ее опытах флуоресцирующие растворы красителей были введены в микрокапилляры пористого стекла. Диаметр капилляров в среднем составлял около  $0,1\lambda$  и в пределах применявшихся концентраций молекулы красителя располагались в одномерную цепочку. В этих условиях наблюдалось резкое уменьшение деполяризации и тушения по сравнению с эквивалентной концентрацией в нормальных „трехмерных“ условиях. Этот эффект, отвечающий теоретическому ожиданию, определяется в основном снижением вероятности миграции энергии возбуждения в „одномерных“ условиях.

Наблюдение люминесценции в „двухмерной“ среде, когда условие (2) выполняется только в одном направлении, дает возможность проверить другие особенности излучения и поглощения света, указанные

в § 2. Для опытов такого рода была применена установка „Ньютоновых колец“. Капля раствора зажималась между плоской пластиной и слабо выпуклой линзой из кристаллического кварца, вырезанными перпендикулярно оптической оси. При этом получался слой раствора различной толщины, от сотых долей длины волны в центре до десят-

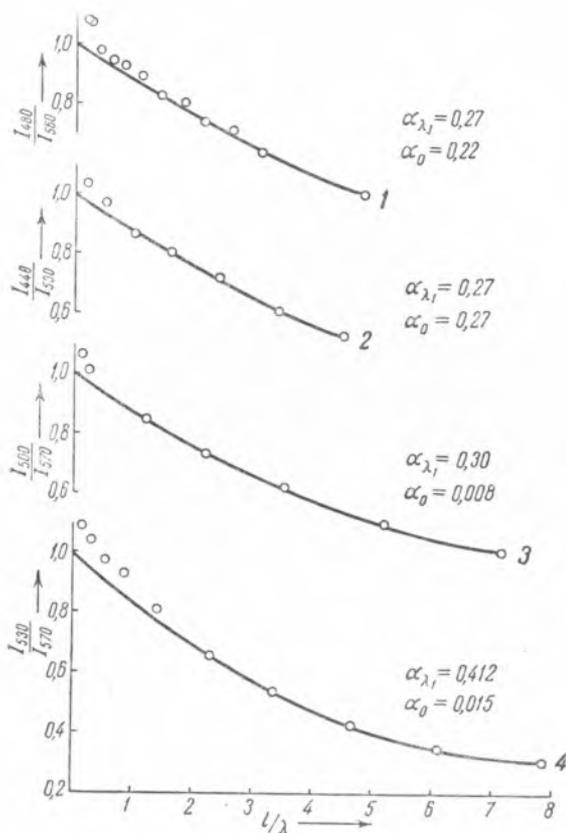


Рис. 3. Отношение интенсивностей флуоресценции в поглощаемой и непоглощаемой области спектра в зависимости от толщины слоя. 1 — бензофлавин и хризоидин; 2 — сернокислый хинин и аурамин; 3 — флуоресцеин; 4 — эозин. Указаны коэффициенты поглощения, отнесенные к  $\lambda \approx 555 \text{ м}\mu$

ков  $\lambda$  на краях. Диаметр первого темного Ньютонова кольца в отраженном свете составлял около 6 мм. Уменьшенное изображение ртутной лампы сверхвысокого давления  $L_1$  (рис. 2) проектировалось объективом  $O_1$  через светофильтр на слой. Флуоресцирующее пятно изображалось посредством  $O_3$  на щели монохроматора. У выходной щели монохроматора помещался фотоэлектрический умножитель, отмечающий относительные интенсивности. Ньютонова система могла перемещаться винтом в плоскости спая. Лампа  $L_2$  служила для определения поглощения света от внешнего источника. Поглощение возбуждающего света во флуоресцирующем слое измерялось при помощи фотоэлемента  $\Phi$ .

Задача измерений состояла в определении коэффициента поглощения света флуоресценции в слое при условии (2). С целью выделения искомого селективного эффекта на фоне тушения по всему спектру, рассмотренному в § 3, а также для исключения осложнений, вносимых слабой интерференцией в тонком слое, применялся следую-

щий прием. При каждом положении Ньютоновой системы при перемещении винта интенсивность измерялась фотоумножителем в двух длинах волн спектра флуоресценции, в длине волны  $\lambda_1$ , практически не поглощаемой в среде, и в  $\lambda_2$ , соответствующей области резонанса, т. е. перекрытия полос излучения и поглощения.

Обозначим через  $E_1, E_2$  энергию света флуоресценции в двух указанных волнах, через  $I_1, I_2$  — относительные интенсивности света флуоресценции для этих волн, прошедшей через слой, через  $\alpha_1, \alpha_2$  — соответственные коэффициенты поглощения, через  $\alpha_0$  — коэффициент поглощения возбуждающего света, через  $l$  — толщину слоя. Тогда при условии  $\alpha_2 = 0$  найдем:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{E_1}{E_2} \frac{\alpha_0}{(\alpha_1 - \alpha_0)} \frac{(e^{-\alpha_1 l} - e^{-\alpha_0 l})}{(1 - e^{-\alpha_0 l})}. \quad (4)$$

Результаты измерений даны на рис. 3. Сплошные кривые вычислены по независимо измеренным (для внешнего источника) значениям  $\alpha_1$  и  $\alpha_0$ , кружки соответствуют экспериментальным измерениям. По оси абсцисс отложены значения  $l$ , выраженные в  $\lambda$ , по оси ординат  $I_1/I_2$ . Первые две кривые относятся к поглощению флуоресцирующего вещества, две остальные — к самопоглощению флуоресцирующего раствора.

Из рис. 3 видно, что экспериментальные значения систематически отклоняются вверх от вычисленных кривых при  $l < \lambda/2$ , т. е. коэффициент поглощения  $\alpha_1$  увеличивается на малых расстояниях от излучающих молекул; закон Бугера, в соответствии со сказанным в § 2, в этих условиях нарушается. Очевидно, что наблюдаемое изменение коэффициента поглощения имеет селективный характер. Селективное поглощение накладывается на общее тушение, одинаково сказывающееся на всем спектре и рассмотренное в § 3. Здесь имеет место промежуточное явление между обычным селективным поглощением при  $r \gg \lambda$  и неселективным тушением в области  $r < \lambda$ .

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
23 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Вавилов, ЖЭТФ, 13, 13 (1943); М. Д. Галанин, Тр. Физ. ин-та им. П. Н. Лебедева, 5 (1949). <sup>2</sup> С. И. Вавилов, ДАН, 42, 334 (1944). <sup>3</sup> А. Н. Савченко, ДАН, 42, 349 (1944); М. Д. Галанин, ДАН, 57, 883 (1947). <sup>4</sup> С. И. Вавилов, ДАН, 45, № 7 (1944). <sup>5</sup> С. И. Вавилов, М. Д. Галанин и Ф. М. Пекерман, Изв. АН СССР, сер. физ., № 1, 18 (1949). <sup>6</sup> J. Perrin, C. R., 184, 1097 (1927). <sup>7</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, 1947, стр. 259. <sup>8</sup> М. Д. Галанин ДАН, 57, 883 (1947). <sup>9</sup> Ф. М. Пекерман, ДАН, 57, 559 (1947).