

Академик С. И. ВАВИЛОВ

# ЗАМЕЧАНИЯ О ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ЗАТУХАНИИ

Миграция энергии возбуждения в люминесцирующей совокупности беспорядочно расположенных молекул необходимо должна сопровождаться постепенным ослаблением поляризации свечения по мере его затухания, после прекращения возбуждения <sup>(1)</sup>.

Указанный эффект впервые экспериментально был обнаружен А. Н. Севченко <sup>(2)</sup> в свечении урановых стекол. Для свечения растворов органических красителей деполяризация при затухании была найдена и количественно изучена при помощи ультразвукового флуорометра М. Д. Галаниным <sup>(3,4)</sup>. При этом было доказано, что ход явления объясняется миграцией не только в смысле правильности функциональных зависимостей, но также и в отношении входящих в них постоянных величин, определяемых независимыми опытами.

Приближенные формулы, первоначально предложенные для пояснения деполяризации <sup>(1)</sup>, были явно неточными.

Ниже дается простой вывод точной формулы деполяризации для практически мгновенного возбуждения. Найденная формула применяется к фосфороскопическим измерениям А. Н. Севченко с урановыми стеклами.

§ 1. В основу теории миграции энергии возбуждения положены выражения для вероятностей отсутствия переноса энергии в соседние частицы за время  $t$  при концентрации  $c$  <sup>(5,6)</sup>. При их выводе среда формально рассматривается состоящей из двух сортов молекул. Переход возбуждения в молекулы первого сорта никогда не сопровождается тушением. Вероятность отсутствия переходов в эти молекулы обозначается  $q(c, t)$ . При миграции энергии в молекулы другого сорта может происходить тушение. Вероятность отсутствия переходов в молекулы второго сорта обозначается  $r(c, t)$ . Общая вероятность отсутствия переходов возбуждения выражается произведением  $q(c, t) \cdot r(c, t)$ . Указанные вероятности имеют следующий вид:

$$q(c, t) = e^{-\lambda_0 c t} e^{-\frac{ct}{k_2}}, \quad (1)$$

$$r(c, t) = f e^{-\omega_0 c t} e^{-\frac{ct}{k_1}}. \quad (2)$$

В этих формулах  $f$  обозначает вероятность „внутреннего“ тушения, сохраняющегося и при  $c \rightarrow 0$  <sup>(6)</sup>, в то время как постоянные  $\lambda_0$ ,  $\omega_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  определяют взаимодействие молекул. Эти постоянные могут быть найдены независимыми опытами.

Вычислим вероятность  $s_n(t)$  излучения света ко времени  $t$  после  $n$  переходов возбуждения между молекулами. Определим сначала  $s_0(t)$ . Вероятность отсутствия миграции за время  $t$  равна произведению (1) на (2). С другой стороны, вероятность излучения в момент от  $t$  до  $t + dt$  равна  $\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ . Следовательно:

$$s_0 = \frac{f\varphi(c)}{\tau} e^{-wt},$$

где

$$\varphi(c) = e^{-c(\lambda_0 + \omega_0)} \quad (3)$$

и

$$w = \frac{1}{\tau} + \frac{c}{k_1} + \frac{c}{k_2}. \quad (4)$$

Для вычисления  $s_1$  заметим, что: 1) вероятность переноса энергии без тушения в некоторый момент от  $\theta_1$  до  $\theta_1 + d\theta_1$  равна  $f\varphi(c) \frac{c}{k_2} e^{-\frac{c\theta_1}{k_2}} \cdot e^{-\frac{c\theta_1}{k_1}} d\theta_1$ , 2) вероятность отсутствия дальнейших переходов за время  $t - \theta_1$  составит  $f\varphi(c) e^{-\frac{t-\theta_1}{k_2}c} \cdot e^{-\frac{t-\theta_1}{k_1}}$ , 3) вероятность излучения в момент от  $t$  до  $t + dt$ , как и прежде, равна  $\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ . Суммарная вероятность излучения к указанному моменту после одного перехода возбуждения, происходящего в любое время  $\theta_1$  от 0 до  $t$ , представится интегралом:

$$s_1 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{c}{k_2} \right) f^2 \varphi^2(c) \left( \int_0^t d\theta_1 \right) e^{-wt}.$$

Аналогичным рассуждением определится  $s_2$  и т. д. Вообще

$$\begin{aligned} s_n &= \frac{1}{\tau} (f\varphi(c))^{n+1} \left( \frac{c}{k_2} \right)^n \left\{ \int_0^t dt_1 \int_0^t d\theta_2 \dots \int_0^t d\theta_n \right\} e^{-wt} = \\ &= \frac{1}{\tau} (f\varphi(c))^{n+1} \left( \frac{c}{k_2} \right)^n \frac{t^n}{n!} e^{-wt}. \end{aligned} \quad (5)$$

Наблюдаемая суммарная поляризация люминесценции  $P(t)$  складывается из парциальных поляризаций, соответствующих отдельным звеньям процесса миграции энергии возбуждения. При переходе к каждому следующему звену степень поляризации резко понижается. Для переходов между твердыми диполями степень поляризации при отсутствии переходов:  $p_0 = 1/2$ .

При наличии одного перехода до излучения степень поляризации чрезвычайно сильно падает. По расчетам М. Д. Галанина <sup>(4)</sup>  $p_1 = 1/42$ . При увеличении числа переходов  $p$  падает еще больше. В теории миграции выводится, что

$$P = \frac{p_0 + p_1 \frac{3-p_0}{3-p_1} \frac{s_1}{s_0} + p_2 \frac{3-p_0}{3-p_2} \frac{s_2}{s_0} + \dots}{1 + \frac{3-p_0}{3-p_1} \frac{s_1}{s_0} + \frac{3-p_0}{3-p_2} \frac{s_2}{s_0} + \dots}. \quad (6)$$

Принимая во внимание, что

$$p_i \gg p_{i+1}; \quad s_i > s_{i+1} \quad (7)$$

и, кроме того, что  $p_1 \ll 1$ , можем с точностью, вполне удовлетворительной в пределах экспериментальных возможностей, переписать (6) в следующем виде:

$$P(t) = \frac{p_0}{1 + \frac{3-p_0}{3} \sum_1^{\infty} \frac{s_n(t)}{s_0(t)}}. \quad (8)$$

На основании (5)

$$\sum_1^{\infty} \frac{s_n(t)}{s_0(t)} = \sum_1^{\infty} \frac{\left(f_{\varphi}(c) \frac{c}{k_2} t\right)^n}{n!} = e^{f_{\varphi}(c) \frac{c}{k_2} t} - 1.$$

Следовательно,

$$P(t) = \frac{p_0}{1 + \frac{3-p_0}{3} \left(e^{f_{\varphi}(c) \frac{c}{k_2} t} - 1\right)}. \quad (9)$$

Поскольку  $p_0$  никогда на опыте не превышает 0,5, можно приближенно переписать (9) в очень простой форме:

$$P(t) \approx p_0 e^{-f_{\varphi}(c) \frac{c}{k_2} t}. \quad (10)$$

Формула (10) и выражает с достаточным приближением закон деполяризации при затухании при условии практически мгновенного возбуждения.

§ 2. Условиям вывода (10) вполне удовлетворяют опыты А. Н. Севченко с деполяризацией фотолюминесценции урановых стекол при затухании (<sup>2</sup>, <sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Наблюдения проводились при помощи

фосфороскопа беккерелевского типа, и возбуждение было значительно короче средней длительности затухания. Чрезвычайно большая вязкость уранового стекла полностью исключала возможность влияния броуновского вращения возбужденных молекул. А. Н. Севченко произвел измерения деполяризации для различных концентраций  $\text{UO}_2$  от 1 до 8 процентов весового состава стекла. По экспериментальным кривым А. Н. Севченко составлен рис. 1, на котором по оси абсцисс отложены времена затухания, а по ординатам — значения  $-\log_{10} P$ . Из рисунка видно, что за исключением начальных стадий процесса деполяризация для всех концентраций подчиняется показательному закону.

Причины отклонений в начальных стадиях не ясны. Отклонения могут быть чисто технического порядка, возникая вследствие небольшой примеси рассеянного поляризационного света ртутной лампы вблизи области возбуждения. Не исключена также возможность наличия в излучении уранового стекла помимо основного процесса еще второго, более быстро затухающего свечения с другими постоянными (<sup>9</sup>).

По измерениям А. П. Севченко степень поляризации урановых стекол при стационарном возбуждении весьма мало зависит от концентрации. Она падает с 10 до 9% при увеличении весовой концентрации  $\text{UO}_2$  в стекле с 1 до 8%, в то же время угловой коэффициент прямых на рис. 1 при том же изменении концентрации меняется в 2 раза. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что при фосфороскопических наблюдениях увеличение крутизны падения поляризации

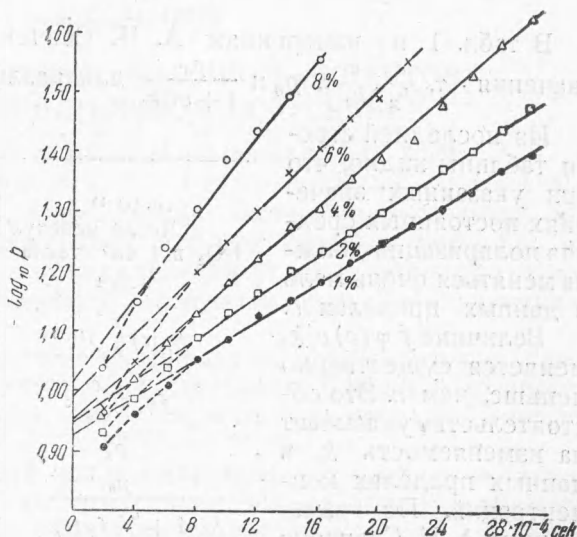


Рис. 1. Деполяризация фотолюминесценции урановых стекол при различных концентрациях  $\text{UO}_2$  по измерениям А. Н. Севченко

при возрастании концентрации сопровождается ускорением затухания. Принимая во внимание, что затухание урановых стекол происходит по показательному закону и пользуясь (5), для среднего (стационарного) значения степени поляризации можно написать

$$\bar{P} = \frac{\frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} p_0 e^{-f\varphi(c) \frac{c}{k_2} t - \frac{t}{\tau}} dt}{\frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} dt} = \frac{p_0}{1 + \frac{c\tau}{k_2}} \quad (11)$$

В табл. 1 по измерениям А. Н. Севченко и по рис. 1 приведены значения  $\tau$ ,  $\frac{c}{k_2}$ ,  $\frac{c}{k_2} \tau$ ,  $p_0$  и  $\frac{p_0}{1 + \frac{c\tau}{k_2}}$  для различных концентраций  $c$ .

Из последней строки таблицы видно, что при указанных значениях постоянных средняя поляризация должна меняться очень мало в данных пределах  $c$ .

Величина  $f\varphi(c) \frac{c}{k_2}$  меняется существенно меньше, чем  $c$ . Это обстоятельство указывает на изменчивость  $k_2$  в данных пределах концентраций. По измерениям А. Н. Севченко (8) в этих пределах отношение выхода люми-

Таблица 1

$c \cdot 10^{-19}$					
Число молекул $\text{UO}_2$ в 1 см <sup>3</sup> стекла	6,7	13,4	26,8	40,0	53,6
$\tau \cdot 10^4$	4,4	4,0	3,3	2,7	2,2
$f\varphi(c) \frac{c}{k_2} 10^{-2}$	3,6	4,1	5,2	5,9	7,3
$f\varphi(c) \frac{c}{k_2} \tau$	0,159	0,165	0,173	0,160	0,170
$p_0$	0,118	0,113	0,110	0,102	0,093
$\frac{p_0}{1 + \frac{c\tau}{k_2} f\varphi(c)}$	0,102	0,097	0,094	0,089	0,080

несценции к  $\tau$  перестает быть постоянным и очень резко падает, что указывает на коренные физико-химические изменения в среде, несомненно влияющие на  $k_2$ . Обращает на себя внимание хорошее постоянство произведения  $f\varphi(c) \frac{c}{k_2} \tau$ , как видно из таблицы.

Это постоянство в свою очередь определяет постоянство  $\bar{P}$  и позволяет предполагать, что в данном случае  $k_2$  меняется пропорционально  $\tau$ .

Из табл. 1 можно вычислить величину  $k_2$ . Для  $c = 6,7 \cdot 10^{19}$  она (если принять  $f\varphi(c) \approx 1$ ) составляет около  $2 \cdot 10^{17}$ . Для органических красителей, например для флуоресцеина,  $k_2 = 3 \cdot 10^9$  (10), т. е. величина совершенно иного порядка. Это обстоятельство следует связать с малостью момента диполя  $\text{UO}_2$ , выражающейся большой длительностью свечения, малым поглощением и другими особыми признаками люминесценции ураниловых солей.

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

Поступило  
2 VIII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Вавилов, ДАН, 42, 344 (1944). <sup>2</sup> А. И. Севченко, ДАН, 42, 349 (1944). <sup>3</sup> М. Д. Галанин, ДАН, 57, 883 (1947). <sup>4</sup> М. Д. Галанин, Тр. Физич. ин-та АН СССР, 5, 341 (1950). <sup>5</sup> С. И. Вавилов, ЖЭТФ, 13, 13 (1943). <sup>6</sup> С. И. Вавилов, ДАН, 45, 7 (1944). <sup>7</sup> А. Н. Севченко, ЖЭТФ, 17, 1063 (1947). <sup>8</sup> А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 188 (1949). <sup>9</sup> S. J. Wawilow u. W. S. Lewschin, Zs. f. Physik, 48, 403 (1928). <sup>10</sup> С. И. Вавилов, М. Д. Галанин и Ф. М. Пекерман, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 18 (1949).