

Академик С. И. ВАВИЛОВ

**ЗАМЕЧАНИЯ О ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ПРИ ЗАТУХАНИИ**

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

Указанный эффект впервые экспериментально был обнаружен А. Н. Севченко ⁽²⁾ в свечении урановых стекол. Для свечения растворов органических красителей деполяризация при затухании была найдена и количественно изучена при помощи ультразвукового флуорометра М. Д. Галаниным ^(3, 4). 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 ⁽¹⁾, 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 ^(5, 6). 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:

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

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

В этих формулах f обозначает вероятность „внутреннего“ тушения, сохраняющегося и при $c \rightarrow 0$ ⁽⁶⁾, в то время как постоянные λ_0 , ω_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 θ_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 θ_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 определяется s_2 и т. д. Вообще

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

Наблюдаемая суммарная поляризация люминесценции $P(t)$ слагается 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: $p_0 = \frac{1}{2}$.

При наличии одного перехода до излучения степень поляризации чрезвычайно сильно падает. По расчетам М. Д. Галанина (4) $p_1 = \frac{1}{42}$. 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)

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

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 (2, 7, 8). Наблюдения производились 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 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, возникшая вследствие небольшой примесей 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 (9).

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 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

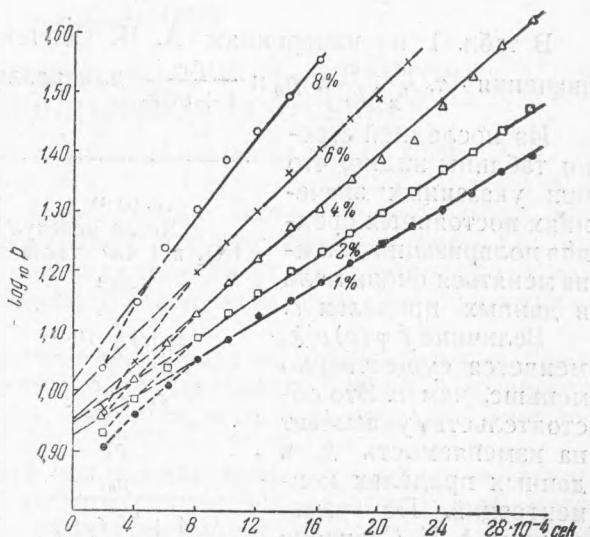


Рис. 1. Деполяризация фотолюминесценции урановых стекол при различных концентрациях UO_2 по измерениям А. Н. Севченко

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

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

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

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

Величина $f\varphi(c)c/k_2$ меняется существенно меньше, чем c . Это обстоятельство указывает на изменяемость k_2 в данных пределах концентраций. По измерениям А. Н. Севченко⁽⁸⁾ в этих пределах отношение выхода люминесценции к τ 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 τ .

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 флуоресцина, $k_2 = 3 \cdot 10^9$ ⁽¹⁰⁾, т. е. величина совершенно иного порядка. Это обстоятельство следует связать с малостью момента диполя 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

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