

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

П. П. Феофилов

В развитии спектроскопии вполне закономерен переход от изучения только скалярных характеристик излучения — частоты и интенсивности — к исследованию их совместно с векторными свойствами излучения, находящими своё выражение в состоянии поляризации испускаемого света. Известно значение, которое имело исследование поляризации компонент зеемановского расщепления спектральных линий в магнитном поле для теории атомных спектров и исследование поляризации линий комбинационного рассеяния для теории колебаний молекул. В то же время в теории электронных спектров сложных органических молекул, интерес к которым непрерывно возрастает, внимание к вопросам анизотропии поглощения и излучения было до последнего времени явно недостаточным. Причина этого заключается в том, что лишь сравнительно недавно, главным образом благодаря работам советских исследователей и в первую очередь акад. С. И. Вавилова, выяснились возможности, которые даёт изучение поляризованной люминесценции, являющейся выражением этой анизотропии, при исследовании как строения самих поглощающих и излучающих систем молекул, так и поведения молекул в окружающей их среде. В течение продолжительного времени в центре внимания исследователей поляризованной люминесценции были закономерности поведения молекул в среде, причём в результате экспериментальных и теоретических исследований удалось выяснить ряд вопросов, связанных с броуновским вращательным движением молекул в растворах и, более широко, с проблемой жидкого состояния, удалось обнаружить и исследовать специфическое межмолекулярное взаимодействие, приводящее к передаче энергии электронного возбуждения от одной молекулы к другой. Позднее стало выясняться значение, которое может приобрести исследование поляризованной люминесценции как метод изучения строения элементарных систем, определяющих поглощение и испускание света сложными молекулами. Здесь сравнительно простыми средствами удаётся получить

сведения о деталях устройства молекул, с трудом поддающихся исследованию другими методами. Это направление в изучении поляризованной люминесценции представляется наиболее перспективным.

1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАК ВЫРАЖЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ МОЛЕКУЛ

Свет люминесценции, испускаемый изотропным телом, например флуоресцирующим раствором, может оказаться в некоторых случаях частично поляризованным. Это явление было открыто в 1920 г. Ф. Вейгертом¹, показавшим, что если возбуждение люминесценции производится светом, поляризованным в некоторой плоскости, то свет люминесценции иногда оказывается частично поляризованным в той же плоскости. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин² показали, что свет люминесценции может оказаться частично поляризованным и при возбуждении естественным светом необходимо лишь, чтобы распределение возбуждающего светового вектора в плоскости, перпендикулярной линии наблюдения, было анизотропным.

Уже сам факт существования поляризации люминесценции свидетельствует о том, что распределение возбужденных молекул в изотропной люминесцирующей среде оказывается анизотропным, т. е. что возбуждающий свет поглощается преимущественно молекулами, имеющими определенную ориентацию относительно возбуждающего светового вектора. Это положение является, впрочем, достаточно тривиальным следствием основных представлений теории поглощения и испускания света. Процесс поглощения света соответствует переходу молекулы из некоторого основного состояния, обладающего определенным дипольным (в общем случае — мультипольным) моментом, в энергетическое состояние, соответствующее большей электронной энергии и обладающее иным дипольным (мультипольным) моментом. Таким образом, процессу поглощения света соответствует вполне определенное изменение дипольного момента молекулы. Соответствующее изменение дипольного момента происходит и при обратном переходе из возбужденного состояния в основное, сопровождаемом испусканием света. Очевидно, что эти изменения электронных моментов молекулы могут быть представлены некоторыми векторными величинами. Так, совершенно естественно, в теорию поглощения и излучения света входит представление об элементарных молекулярных осцилляторах, играющее чрезвычайно важную роль при интерпретации явлений поляризованной люминесценции. Основными характеристиками элементарных осцилляторов являются их частота, определяемая изменением энергии молекулы при соответствующем электронном переходе, и ориентация относительно элементов, образующих молекулу, характеризуемая векторной величиной — изменением электронного дипольного момента молекулы. Третьей основной характеристики элементарных излучателей — их

мультипольности — мы пока не касаемся, рассматривая наиболее распространённый случай, когда поглощение и испускание света связано с изменением электрического дипольного момента.

Вероятность поглощения света с данным состоянием поляризации молекулой, имеющей определённую пространственную ориентацию, иными словами, вероятность возбуждения элементарного осциллятора, ориентированного определённым образом, будет целиком определяться относительной ориентацией возбуждающего светового вектора и оси осциллятора. Наличие такого анизотропного поглощения света молекулами и анизотропия пространственного распределения возбуждающего вектора являются, очевидно, необходимым и достаточным условием анизотропного распределения возбуждаемых молекул. Если за время пребывания молекулы в возбуждённом состоянии анизотропия распределения возбуждённых молекул не будет утрачена и если взаимная ориентация поглощающих и излучающих осцилляторов молекулы не случайна, то, в общем случае, излучение будет распределено в пространстве анизотропно, и свет люминесценции, наблюдаемый в определённых направлениях, будет частично поляризован.

В простейшем случае, когда поглощению и излучению света соответствуют переходы между одними и теми же электронными уровнями (резонансная флуоресценция), поглощающий и излучающий осцилляторы, очевидно, совпадают по направлению. Нетрудно вычислить, какую степень поляризации можно ожидать в этом случае. Пусть возбуждающий линейно поляризованный свет распространяется вдоль направления x (рис. 1), причём электрический вектор возбуждающего света вертикален. Если элементарные осцилляторы представляют собой электрические диполи, то вероятность возбуждения осцилляторов, ось которых составляет с вертикалью угол α , будет пропорциональна $\cos^2 \alpha$. В элементарном телесном угле будет возбуждаться (с точностью до нормирующего множителя) $\cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha d\varphi$ осцилляторов. Если излучающие осцилляторы совпадают по направлению с поглощающими, то амплитуды вертикальных электрических колебаний в поле излучения будут пропорциональны $\cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha d\varphi \cos \alpha$, и соответствующие интенсивности света люминесценции $dI = \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha d\varphi \cos^2 \alpha$. Интегрирование по сфере даёт

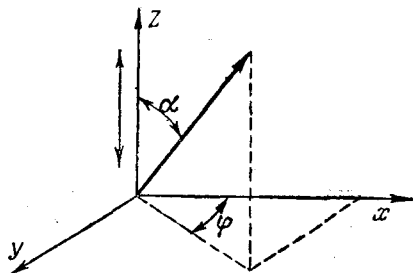


Рис. 1.

$$I_z = 8 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^4 \alpha \sin \alpha d\alpha d\varphi = \frac{4}{5} \pi.$$

Интенсивности горизонтальных световых колебаний равны соответственно

$$I_x (= I_y) = 8 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \cos^2 \varphi d\alpha d\varphi = \frac{4}{15} \pi.$$

Если определять степень поляризации, как это обычно делается, выражением

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x} \text{ (наблюдение вдоль } y),$$

то

$$P = \frac{\frac{4}{5} \pi - \frac{4}{15} \pi}{\frac{4}{5} \pi + \frac{4}{15} \pi} = \frac{1}{2} = 50\%.$$

Наблюдаемая на опыте степень поляризации люминесценции сложных органических красителей обычно не достигает этой предельной величины. Это объясняется, во-первых, наличием деполаризующих факторов и, во-вторых, обстоятельствами, связанными со структурными свойствами люминесцирующих систем, речь о которых будет в следующих параграфах. Однако в большинстве случаев, если устранить деполаризацию и производить возбуждение светом с длиной волны, соответствующей длинноволновой полосе поглощения красителя, удаётся получить значения степени поляризации, приближающиеся к теоретическому. Таким образом, в первом приближении длинноволновая полоса поглощения и полоса люминесценции могут быть описаны осцилляторами, совпадающими по направлению, т. е. они соответствуют переходам между одними и теми же электронными уровнями. Различие в спектральном положении этих полос (стоксово смещение) обусловлено тем, что эти переходы происходят между различными уровнями внутри полос энергии, в которые размываются электронные уровни сложных молекул в растворах.

Этой простейшей модели люминесцирующего центра оказалось достаточно для объяснения совокупности всех явлений, связанных с деполаризацией вследствие вращательного броуновского движения молекул и с деполаризацией, наблюдаемой при возрастании концентрации люминесцирующего вещества в растворе.

2. НАБЛЮДЕНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Наиболее распространёнными визуальными способами измерения частичной поляризации света являются метод поляриметра Корню и метод полярископа Савара с компенсирующей стопой. Поляриметр Корню, основанный на сравнении интенсивности пучков света, получающихся при пропускании исследуемого частично поляризованного

света через призму Волластона, удобный для измерения больших степеней поляризации, мало пригоден для измерения поляризованной люминесценции, где зачастую приходится иметь дело с малыми степенями поляризации. Значительно более удобным оказывается полярископ Савара, который для получения количественных данных необходимо снабдить компенсирующей стопой стеклянных пластинок. Полярископ Савара состоит в основном из пластинки Савара, рассматриваемой через николю-анализатор. Пластина Савара представляет собой две плоскопараллельные пластинки одноосного кристалла (кварц, исландский шпат), вырезанные под углом в 45° к оптической оси и склеенные так, чтобы их оси были взаимно перпендикулярны. Плоскость поляризации анализатора составляет с главными сечениями пластинки угол в 45° . Рассматривая через эту систему источник частично поляризованного света, можно увидеть в поле зрения систему интерференционных полос, резкую при больших значениях степени поляризации и исчезающую, если источник даёт неполяризованный свет. Для количественного измерения степени поляризации перед пластинкой Савара устанавливается стопа из 3—4 стеклянных пластинок, поворачивающаяся вокруг вертикальной оси (при измерении положительных значений степени поляризации). Так как при прохождении через стопу свет частично поляризуется, причём тем сильнее, чем наклоннее он на неё падает, то, поворачивая стопу, можно добиться такого положения, когда поляризация, вносимая стопой, будет равна по величине и обратна по знаку поляризации источника, и полосы в поле зрения исчезнут. Зависимость степени поляризации света, прошедшего через стопу, от угла поворота стопы может быть вычислена на основании формул Френеля, однако расчётные формулы дают зависимость, довольно сильно отличающуюся от наблюдаемой на опыте даже при учёте многократного отражения света в стопе^{3,4}. Поэтому гораздо более надёжна градуировка стопы по источнику, дающему свет с известной степенью поляризации.

Для измерения степени поляризации света в отдельных спектральных участках можно воспользоваться, как показал С. И. Вавилов⁵, известным спектрофотометром Кенига-Мартенса. В последнее время делались попытки разработать объективную методику измерения степени поляризации.

Типичная установка для измерения степени поляризации люминесценции изображена на рис. 2. Здесь S — источник возбуждающего света, F_1 и F_2 — скрещённые светофильтры, P — поляризатор, C — кювета с исследуемым раствором, Sv — поляриметр Савара.

Если возбуждение производится монохроматическим светом, полученным с помощью монохроматора, то в качестве поляризатора очень удобно воспользоваться кристаллом исландского шпата, установив его прямо на выходную щель монохроматора. Для возбуждения используется один из выходящих из кристалла пучков; второй пучок, поляризованный в перпендикулярной плоскости, экранируется.

Таким способом удаётся получать поляризованные ультрафиолетовые лучи вплоть до 2000 \AA .

Следует заметить, что в ряде случаев (например, когда свечение слабо, а степень поляризации его велика) целесообразно производить возбуждение естественным светом, наблюдая люминесценцию в направлении, перпендикулярном к возбуждающему лучу. Переход от значений

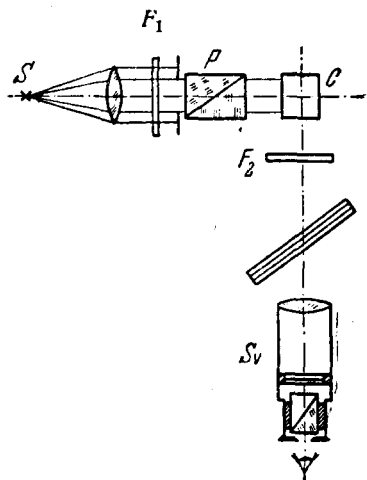


Рис. 2. Схема установки для измерения степени поляризации люминесценции.

люминесценции является обезвоженный глицерин. Концентрация люминесцирующего вещества в растворе должна быть меньше, чем концентрация, при которой начинается деполаризация. Обычно это — $10^{-4} - 10^{-5} \text{ г/см}^3$.

значений поляризации, измеренных при возбуждении естественным светом (P_n), к значениям, получающимся при поляризованном возбуждении (P_p), может быть произведён с помощью формулы, полученной С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным²

$$P_p = \frac{2P_n}{1 + P_n}.$$

Если в задачу исследования не входит изучение деполаризации люминесценции (см. ниже, §§ 3 и 4), то её стремятся избежать, пользуясь вязкими и достаточно разбавленными растворами. Обычно для устранения вращательной деполаризации достаточно иметь вязкость в несколько пуаз. Очень удобным в этом отношении растворителем для исследования поляризованной люминесценции является обезвоженный глицерин.

3. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Возбуждённые молекулы, находящиеся в жидком растворе, подвержены броуновскому вращательному движению, стремящемуся уничтожить первоначальную анизотропию распределения возбуждённых молекул. Если за время возбуждённого состояния молекулы успевают поворачиваться, то в силу хаотичности этих поворотов распределение возбуждённых молекул к моменту излучения будет вполне изотропным, и люминесценция будет полностью деполаризована. Наличие вращательной деполаризации и было одной из причин, задержавших открытие поляризованной люминесценции растворов. Время релаксации молекул оказывается соизмеримым с длительностью возбуждённого состояния лишь в достаточно вязких раство-

рах. Очевидно, что вращательная деполаризация должна определяться, с одной стороны, параметрами, характеризующими саму люминесцирующую молекулу: длительностью возбуждённого состояния τ и молекулярным объёмом v и, с другой стороны, параметрами, характеризующими среду: вязкостью η и температурой T . Экспериментальное исследование зависимости степени поляризации от этих параметров, проведённое уже в самых первых работах по поляризованной люминесценции (^{2, 6, 7} и др.), позволило В. Л. Левшину⁸ и позднее Ф. Перрену^{7, 9} дать количественную теорию вращательной деполаризации. Особенно удобно для сопоставления с экспериментом выражение, полученное Перреном:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} \tau,$$

где P — наблюдаемая поляризация, а P_0 — предельное значение поляризации, наблюдаемое в отсутствии вращательной деполаризации ($\eta \rightarrow \infty, \tau \rightarrow 0$). Величина P_0 была введена Перреном как эмпирическая постоянная; ниже (§ 5) мы постараемся высказать некоторые соображения о её физическом смысле. Из формулы Перрена следует, что степень поляризации тем больше, чем ниже температура (более слабо броуновское движение), чем больше размеры молекулы, чем выше вязкость раствора и чем короче длительность возбуждённого состояния. Формула Перрена неоднократно подвергалась экспериментальной проверке и неизменно подтверждалась как в отношении правильности функциональных зависимостей, так и в смысле правильности получаемых с её помощью значений для параметров (^{9,4} и др.; мы исключаем работы С. Митра¹⁰, который неверно интерпретировал наблюдаемые им экспериментальные факты и пришёл, как это было показано нами¹¹, к абсурдным выводам). В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость обратных значений степени поляризации от обратных значений вязкости для раствора флуоресцеина в глицерине.

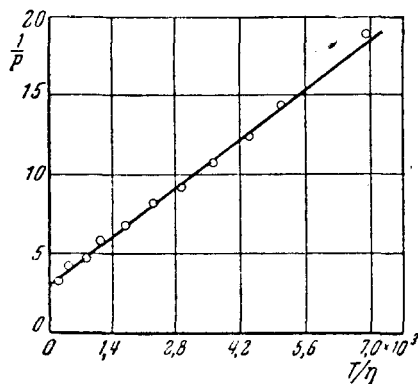


Рис. 3. Изменение поляризации глицеринового раствора флуоресцеина при нагревании.

Измерения степени поляризации при варьировании вязкости или температуры дают простой способ определения длительности возбуждённого состояния по наклону экспериментальных прямых $\frac{1}{P} = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ или $\frac{1}{P} = f\left(\frac{T}{\eta}\right)$. При этом надлежит быть доста-

точно осторожным, так как нередко увеличение температуры приводит к тушению люминесценции, сопровождаемому сокращением τ . Получаемые по формуле Перрена значения τ довольно хорошо согласуются со значениями среднего времени затухания свечения, измеряемыми непосредственно с помощью флуорометрических устройств.

Приведённая формула вращательной деполяризации даёт ещё один удобный способ определения τ . Как известно, добавление к люминесцирующему раствору некоторых веществ (тушителей) вызывает уменьшение выхода свечения ρ , в ряде случаев строго пропорциональное изменению τ (о тушении люминесценции см., напр.,¹²):

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Вводя это выражение в формулу Перрена, можно получить закон изменения степени поляризации при тушении:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} \tau_0 \frac{\rho}{\rho_0}.$$

Действительно, при тушении люминесценции наблюдается рост поляризации, причём последняя стремится к тому же пределу P_0 , что и при увеличении вязкости. Справедливость последней формулы была проверена для многих случаев тушения (^{4, 12} и др.). Значения τ , получаемые из наклона прямых $\frac{1}{P} = f\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)$, хорошо согласуются со значениями, получаемыми при варьировании вязкости.

Значения вязкости η , при которых получаются значения τ , совпадающие с флуорометрическими, соответствуют молярной вязкости, измеряемой обычными вискозиметрическими методами. Этот отнюдь не тривиальный результат свидетельствует о том, что уравнения броуновского движения, составляемые на основании классических гидродинамических уравнений для достаточно больших частиц в идеальной (бесструктурной) жидкости, оказываются применимыми к объектам, размеры которых соизмеримы или, во всяком случае, лишь немного превосходят размеры частиц, образующих вязкую среду. Формула вращательной деполяризации была специально проверена нами для особо малых люминесцирующих молекул салицилово-кислого натрия, размеры которых лишь немного превосходят размеры молекул глицерина, служившего растворителем, причём оказалось, что, по крайней мере по порядку величины, значения микроскопической вязкости совпадают со значениями молярной, так как полученные значения τ хорошо согласуются с флуорометрическими измерениями М. Д. Галанина *).

*) При этом, однако, следует иметь в виду, что в обычных методах определения молекулярного объёма (например, в методе диффузии) также требуется знать величину молекулярной вязкости, поэтому для решения вопроса о совпадении или расхождении макро- и микровязкости необхо-

Исследование поляризованной люминесценции позволяет отграничить случаи, когда микроскопическая вязкость резко отличается от молярной — вискозиметрической. Таковы, например, случаи коллоидных систем (желатин). Макроскопическая вязкость такой среды может быть очень велика, поляризация же люминесценции вещества, введенного в неё, может оказаться незначительной, поскольку она может определяться маловязким растворителем, заполняющим промежутки между отдельными коллоидными частицами. Таким образом, поляризованная люминесценция может служить удобным и чувствительным индикатором микровязкости.

4. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Деполяризующее влияние увеличения концентрации люминесцирующего вещества в растворе было обнаружено почти одновременно рядом авторов^{13, 14, 15} в вязких растворах люминесцирующих красителей. На протяжении значительного интервала концентраций поляризация остаётся неизменной, а затем, при концентрации порядка 10^{-4} — 10^{-3} г/см³, начинает быстро падать, стремясь к нулю при концентрации порядка 10^{-2} г/см³ (рис. 4).

Межмолекулярные расстояния, при которых разыгрывается явление, в несколько раз превышают кинетические радиусы молекул (значительная деполяризация наблюдается уже при расстояниях $\sim 10^{-6}$ см), так что явление не может быть объяснено как результат соударений. Ход кривых концентрационной деполяризации довольно хорошо описывается эмпирической формулой¹¹

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} \tau + Ac,$$

где два первых члена правой части представляют собой формулу Перрена.

Подобно деполяризации, обусловленной броуновским вращательным движением молекул, концентрационная деполяризация определено иметь независимые данные о молекулярном объёме; в случае, если сольватация люминесцирующих молекул молекулами растворителя отсутствует, объём молекулы можно рассчитать, исходя из межатоных расстояний или из объёма вещества в твёрдом состоянии.

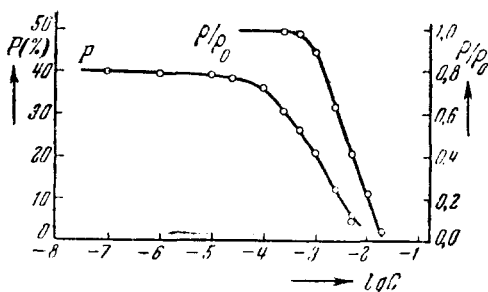


Рис. 4. Концентрационная деполяризация и концентрационное тушение флуоресейна в глицерине.

деляется процессами, разыгрывающимися во всё время пребывания молекулы в возбуждённом состоянии. Это удалось установить при исследовании поляризации люминесценции потухших растворов, показавшем, что при тушении, наряду с вращательной деполяризацией, устраняется и концентрационная¹¹ (рис. 5). По мере усиления тушения степень поляризации растёт, стремясь к тому же предельному значению, что и при устранении вращательной деполяризации. Зависимость $\frac{1}{P}$ от τ близка к линейной, так что эмпирическая формула для деполяризации может быть переписана в виде:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left[\left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\tau_1} + A'c \right] \tau.$$

Такой же результат был получен и при сокращении длительности возбуждённого состояния в результате температурного тушения люминесценции. Любопытные результаты, полученные при этом в случае родамина В, изображены на рис. 6. При нагревании растворов этого красителя его люминесценция ослабевает вследствие тушения раство-

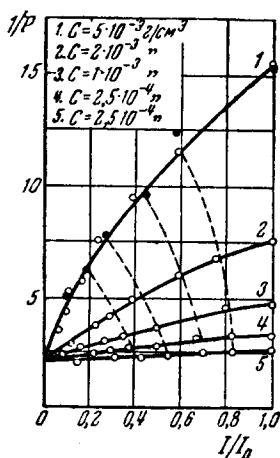


Рис. 5. Изменение степени поляризации при тушении. Флуоресцеин в глицерине.

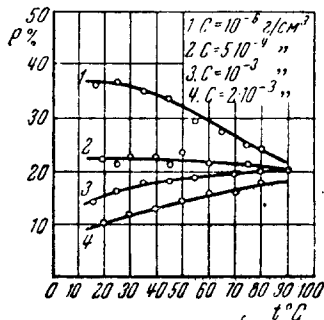


Рис. 6. Изменение поляризации родамина В при нагревании.

рителем¹⁶. Таким образом, при нагревании растворов родамина степень поляризации, во-первых, уменьшается вследствие усиления вращательной деполяризации в результате уменьшения вязкости и усиления броуновского движения и, во-вторых, возрастает за счёт уменьшения вращательной, а при высоких концентрациях также и концентрационной деполяризации вследствие сокращения длительности возбуждённого состояния. При низких концентрациях можно ожидать убывания степени поляризации с температурой; при высоких — решающее влияние начинает оказывать второй фактор — уве-

лишение степени поляризации. Именно таким оказывается характер полученных экспериментальных кривых.

Установление связи между явлением концентрационной депполяризации и длительностью возбуждённого состояния даёт возможность объяснить «аномальный» характер депполяризационных кривых в случае некоторых акридиновых красителей (рис. 7). У этих красителей при концентрации около 10^{-2} г/см³ депполяризация замедляется, поляризация проходит через минимум и начинает возрастать при дальнейшем увеличении концентрации. Как показывает совместное рассмотрение кривых концентрационной депполяризации и концентрационного тушения (уменьшения выхода люминесценции с ростом концентрации), замедление спада поляризации и её дальнейшее возрастание лежат в области значительного концентрационного тушения. Последнее, так же как и тушение посторонними тушителями, сопровождается приблизительно пропорциональным сокращением τ .

Если кривая концентрационного тушения (= сокращения τ) достаточно крута, то развитие концентрационной депполяризации не поспевает за её уменьшением в результате сокращения τ , и кривая $P = f(c)$ принимает вид, подобный изображённому на рис. 7.

Зависимость процессов, определяющих концентрационную депполяризацию, от времени и факт существования значительной депполяризации при расстояниях, во много раз превышающих кинетические радиусы, явились сильным аргументом в пользу теорий, объясняющих явление с точки зрения резонансной передачи энергии возбуждения от возбуждённых молекул к невозбуждённым.

Первая попытка объяснить явление концентрационной депполяризации передачей энергии возбуждения вследствие квантовомеханического резонанса была сделана Ф. Перреном¹⁷. Возможность такой передачи следует из основных представлений квантовой механики. Описывая систему, состоящую из двух тождественных частиц (например, молекул), одна из которых находится в возбуждённом, а другая в нормальном состоянии, и фиксируя в некоторый момент энергию возбуждения на определённой молекуле, мы можем утверждать, что в любой другой момент времени система будет найдена в том же состоянии только в том случае, если между элементами системы отсутствует взаимодействие. Если же частицы, хотя бы и слабо, взаимодействуют друг с другом, то мы не имеем возможности

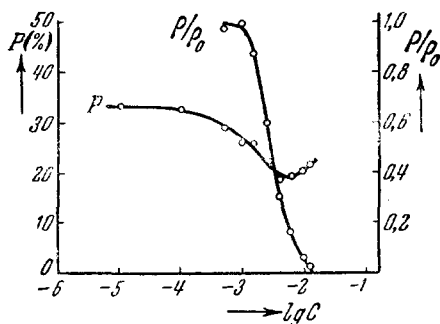


Рис. 7. Концентрационная депполяризация и концентрационное тушение трифениламина в глицерине.

указать а priori, где в данный момент находится энергия возбуждения, мы вправе говорить лишь о вероятности того или иного состояния. Вообще говоря, эти вероятности будут функциями времени, так что если система задана в какой-то момент времени, то можно говорить о вероятности её перехода в другое состояние за данный промежуток времени.

Рассмотрение этой проблемы в общей теории возмущений приводит к уравнениям для амплитуд вероятностей, совершенно аналогичным уравнениям, получаемым в классической теории колебаний для колеблющихся маятников, что даёт возможность иллюстрировать происходящие здесь процессы наглядной механической моделью. В этой модели амплитудам колебаний маятников соответствуют амплитуды вероятностей состояний, а энергии маятников — сами вероятности. Если рассматриваемая система — вырожденная, т. е. если энергия, необходимая для возбуждения, одинакова для обеих частиц, что безусловно имеет место в рассматриваемом случае тождественных частиц, то механической аналогией будут два маятника равных собственных частот колебаний. При наличии связи между такими маятниками имеет место известное явление механического резонанса: колебания одного маятника будут передаваться другому, и между ними будет происходить обмен энергией, причём частота передачи будет определяться величиной связи между маятниками. Совершенно аналогично при квантовомеханическом резонансе будет происходить обмен вероятностями между состояниями: вероятность одного состояния будет возрастать за счёт другого. Разумеется, обмен вероятностями состояний нельзя отождествлять с обменом энергией возбуждения; передача вероятности происходит непрерывным образом, тогда как энергия возбуждения может быть связана только с тем или иным элементом системы.

Если энергия возбуждения в конечном счёте испускается в виде светового кванта, то об актах передачи энергии можно судить, наблюдая поляризацию испускаемого света. Нетрудно видеть, что подобная передача энергии должна действовать деполяризующим образом. В самом деле, в результате передачи энергия возбуждения будет попадать на молекулы с ориентациями осцилляторов, отличными от тех, которыми они обладали в первичновозбуждённой молекуле, что будет, разумеется, уменьшать преимущественную ориентацию осцилляторов.

Точное решение микроскопической задачи о передаче энергии возбуждения в растворах красителей вряд ли возможно вследствие отсутствия конкретных представлений о механизме взаимодействия, приводящего к резонансному обмену энергией, и вследствие большого количества осложняющих обстоятельств (флуктуации концентрации, относительное движение молекул, возмущающее действие растворителя, неясность связи энергии взаимодействия со взаимной ориентацией молекулярных осцилляторов и т. д.). Вряд ли можно

признать удачной попытку Ф. Перрена, предпринятую им в этом направлении¹⁷. В результате учёта возмущающего действия растворителя он приходит к квадратичной зависимости $1/P$ от концентрации, не оправдывающейся на опыте. Вычисляя асимптотические значения энергии взаимодействия, Перрен рассматривает это взаимодействие как взаимодействие диполей, моменты которых определяются энергией возбуждения. Это приводит автора к зависимости вероятности от третьей степени длины волны света флуоресценции, также не согласующейся с опытными данными.

Можно, однако, построить феноменологическую теорию явления, исходя из самых общих представлений о резонансной передаче энергии возбуждения и не конкретизируя «микроскопического» смысла входящих в выражения постоянных. Эта задача была решена в последние годы С. И. Вавиловым, развившим общую теорию влияния концентрации на люминесценцию¹⁸. Задаваясь некоторой априорной вероятностью передачи энергии возбуждения и учитывая потерю анизотропии распределения возбуждённых молекул при такой передаче, С. И. Вавилов получил выражения, полностью согласующиеся с эмпирическими зависимостями поляризации от концентрации люминесцирующего вещества и длительности возбуждённого состояния. Теория С. И. Вавилова является внутренне самосогласованной, так как фигурирующие в ней постоянные являются общими для трёх выражений, описывающих зависимость от концентрации трёх основных характеристик люминесценции: выхода, поляризации и длительности возбуждённого состояния.

Всесторонняя экспериментальная проверка теории С. И. Вавилова и её следствий была произведена недавно М. Д. Галаниным и Ф. М. Пекерман¹⁹.

Непосредственным экспериментальным доказательством того, что процесс, определяющий концентрационную депполяризацию, развивается во времени, служит изменение степени поляризации, наблюдаемое по мере затухания свечения. Очевидно, что свет, испускаемый в более поздние стадии процесса высвечивания, должен быть депполяризован сильнее, так как соответствующие кванты испускаются преимущественно молекулами, возбуждёнными не непосредственно светом, а получившими энергию возбуждения от соседних молекул²⁰. Действительно, опыты А. Н. Севченко²¹ и М. Д. Галанина²² обнаружили уменьшение поляризации по мере затухания (рис. 8). В то же время в кристаллах, где все люминесцирующие центры ориентированы одинаковым образом и переносы энергии не сопровождаются утратой анизотропии, депполяризации по мере затухания не наблюдается.

Если кинетическая сторона проблемы концентрационной депполяризации может считаться полностью решённой теорией С. И. Вавилова и экспериментами ряда авторов, мы можем сказать лишь очень мало о конкретных условиях, в которых может развиваться резо-

нанное взаимодействие. В этом отношении чрезвычайно интересным представляется наблюдение Ф. М. Пекерман²³, устанавливающее на ряде примеров однозначную связь между концентрационными явлениями (концентрационное тушение, концентрационная деполаризация и сокращение τ по мере роста концентрации) и степенью перекрытия спектров поглощения и люминесценции. Наложение спектров оказывается необходимым условием для концентрационных явлений —

необходимым условием для возможности резонансной передачи энергии возбуждения. Физический смысл этой закономерности ещё не вполне ясен.

Следует отметить, что представления о резонансной передаче энергии возбуждения, вошедшие в учение о люминесценции через квантовую механику, по сути дела содержатся, как указал недавно С. И. Вавилов¹⁹, уже в классической физике. Колеблющийся электрический диполь, моделирующий в классической оптике элементарный излучатель, неизбежно должен индуцировать колебания в окружающих покоящихся диполях, вследствие чего последние также должны становиться

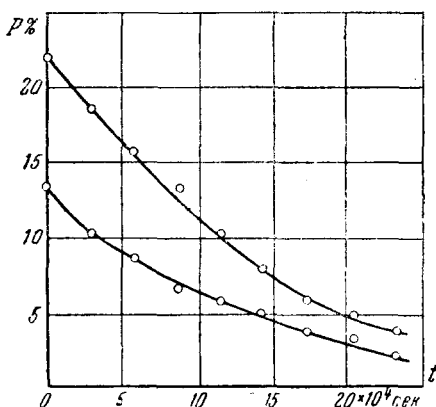


Рис. 8. Уменьшение степени поляризации люминесценции уранового стекла по мере затухания свечения. (Два образца стекла.)

излучателями. Величина индуктивного взаимодействия должна, очевидно, возрастать с возрастанием концентрации и времени пребывания невозбуждённой молекулы вблизи возбуждённой.

5. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Предметом исследования при изучении поляризованной люминесценции может быть не только поведение молекул в среде, изучаемое, как мы видели в предыдущих параграфах, по деполаризации свечения, но также и некоторые детали строения молекул, а именно, характер и расположение элементарных электронных осцилляторов, определяющих поглощение и испускание света. Изучая поляризованную люминесценцию с целью получения сведений о молекулярных осцилляторах, мы встречаемся с тремя основными её характеристиками: 1) поляризационными диаграммами, т. е. диаграммами, указывающими пространственное распределение поляризации люминесценции; 2) поляризационными спектрами, т. е. кривыми, определяющими зависимость наблюдаемой поляризации от длины волны возбуждающего света, и 3) предельными значениями

степени поляризации, т. е. значениями, наблюдаемыми в максимуме поляризационного спектра при устранении всех известных деполаризующих факторов. Рассмотрение этих характеристик показывает²⁴, что поляризационные диаграммы позволяют установить (в большинстве случаев однозначно) природу элементарных излучателей — их мультипольность, что поляризационные спектры дают возможность установить относительное расположение элементарных осцилляторов молекулы, определяющих излучение и поглощение света различных длин волн, и что, наконец, изучение предельных значений поляризации позволяет высказать определённые суждения относительно симметрии строения молекул.

А. Природа элементарных излучателей и поляризационные диаграммы

Рассмотренный выше случай, когда элементарные молекулярные осцилляторы представляют собой электрические диполи, является наиболее распространённым, но отнюдь не единственным возможным.

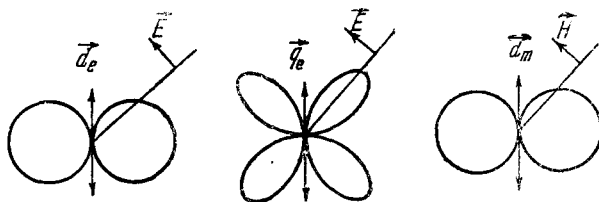


Рис. 9. Пространственное распределение излучения.
 d_e — электрический диполь, q_e — квадруполь, d_m — магнитный диполь.

Электромагнитная теория излучения показывает, что при периодическом движении зарядов, наряду с обычным излучением электрического диполя, определяемым в классической теории гармоническим изменением электрического дипольного момента, могут наблюдаться излучения высших мультиполей, в первую очередь электрического квадруполя и магнитного диполя²⁵. Эти излучения также представляют собой сферические электромагнитные волны, однако с иным характером пространственного распределения излучения (рис. 9). Если в случае электрического диполя амплитуды волн, испускаемых в некотором направлении, образующем угол α с осью осциллятора, пропорциональны $\sin \alpha$, то в случае квадрупольного излучения эти амплитуды изменяются как $\sin 2\alpha$, т. е. излучение не наблюдается не только вдоль оси излучателя, но и в перпендикулярном направлении. Модельное представление о квадрупольном излучателе можно получить, рассмотрев два параллельных диполя, колеблющихся с равной частотой и противоположными фазами и расположенных на расстоя-

нии, значительно меньшем длины излучаемой волны. В случае магнитного диполя пространственное распределение излучения не отличается от распределения излучения электрического диполя, если ось последнего заменена осью магнитного диполя; плоскость поляризации излучения будет повернута на 90° . Интенсивность излучения мультиполей второго порядка (электрических квадруполей и магнитных диполей) приблизительно в миллион раз меньше интенсивности электрических дипольных излучений. Относительно малая вероятность переходов, соответствующих излучению высших мультиполей, определяет то, что длительность этих излучений значительно превосходит длительность обычных дипольных излучений. Если последняя составляет приблизительно 10^{-8} — 10^{-9} сек., то длительность квадрупольных и магнитных дипольных излучений достигает 10^{-2} — 10^{-3} сек.

Реальные излучатели могут представлять, вообще говоря, произвольную суперпозицию различных мультиполей, однако обычно симметрия движения зарядов в реальных системах приводит к тому, что практически существенным оказывается какой-либо один член в разложении электромагнитного поля, создаваемого движущимися зарядами. Чаше всего это член, соответствующий электрическому дипольному излучению, однако, например, в случае люминесценции редких земель мы нередко встречаемся с элементарными излучателями типа квадруполя или магнитного диполя. Определяя мультипольность данного элементарного излучателя, мы можем составить более полное представление о механизме исследуемого процесса и о строении исследуемого объекта.

Экспериментальное определение мультипольности излучения в случае атомных спектров может быть произведено путём наблюдения зеемановского расщепления спектральных линий в магнитном поле. Этот метод неприменим, однако, к излучению сложных молекул, имеющему диффузный спектр. Длительность возбуждённого состояния также не всегда оказывается однозначной характеристикой мультипольности излучателей, так как нередко наблюдаемая увеличенная длительность послесвечения свидетельствует лишь о неспонтанном характере излучения (вынужденные дипольные переходы из метастабильных состояний, рекомбинационное излучение).

Частичное экспериментальное решение вопроса о мультипольности элементарных актов в сложных системах дают классические работы Винера²⁶, Друде и Нернста²⁷ и др. со стоячими световыми волнами. В этих опытах максимальное действие света на фотографические слои, флуоресцирующие плёнки и на фотоэлектрические индикаторы наблюдалось в местах пучностей электрического вектора световой волны. Эти простые по идее и достаточно сложные технически эксперименты сыграли в своё время чрезвычайно важную роль при решении усиленно дискутировавшегося вопроса о «свето-

вом векторе» Электромагнитного поля. Они доказали с предельной, как казалось, убедительностью, что активным — «световым» — вектором является Электрический вектор. Очевидно, однако, что однозначность результатов этих опытов обусловлена тем, что все применявшиеся индикаторы (фотографические слои, люминесцирующие вещества в опытах Друде и Нернста, рассеивающие частицы серы в опытах Зелени²⁸, фотоэлектрические слои в опытах Айвса и Фрая²⁹) суть системы, поглощение (рассеяние) света в которых связано с изменением электрического дипольного (или, в общем случае, мультипольного) момента. Очевидно, далее, что вопрос о действующем векторе «вообще» лишён смысла и не может рассматриваться вне связи с системой, подвергаемой действию света. Так, например, можно думать, что если бы опыты Друде и Нернста производились с люминесцирующими веществами, поглощение света в которых осуществляется магнитными диполями, то результаты их были бы обратными — люминесценция была бы более яркой в местах пучности магнитного вектора стоячей световой волны. Опыты со стоячими волнами позволяют, таким образом, делать заключения об электрическом или магнитном характере поглощающей (рассеивающей) системы.

Однозначным и вполне общим признаком, характеризующим мультипольность излучателя, является, как мы видели, анизотропия пространственного распределения излучения. Особенности пространственного распределения, выведенные для элементарных монохроматических излучателей, должны остаться справедливыми, во всяком случае, для отдельных элементов сложного излучения, а так как, по видимому, факторы, обуславливающие диффузный характер молекулярных спектров, не сказываются существенно на величинах, определяющих электронные моменты молекулы, то изучение анизотропии излучения становится вполне универсальным методом определения мультипольности излучателей.

Анизотропия пространственного распределения излучения должна сказаться, прежде всего, на картине интерференционного поля излучателя. В 1932 г. С. И. Вавиловым³⁰ были опубликованы результаты расчёта интерференционной картины, которая должна наблюдаться при интерференции пучков, испускаемых дипольным излучателем под широкими углами друг к другу, и результаты экспериментальной проверки этих расчётов³¹. Позднее им же³², а также Гальперном и Дерманом³³, были вычислены интерференционные поля для квадрупольного, магнитного диполя и других более сложных случаев. Оказалось, что пространственное распределение видимости интерференционных полос вполне своеобразно для излучателей различной мультипольности и допускает их разграничение. Пользуясь методом широкоугольной интерференции, Фрид и Вейсман³⁴ смогли доказать, что некоторые линии люминесценции редких земель в растворе представляют собой излучение магнитных диполей.

Интерференционный метод позволяет, таким образом, высказать определённые суждения о мультипольности и излучающей системы. Более полную характеристику даёт метод определения мультипольности по поляризации фотолюминесценции, предложенный в 1940 г. С. И. Вавиловым³⁵. Этот метод, позволяющий определять одновременно мультипольность как излучающей, так и поглощающей систем, состоит в изучении поляризационных диаграмм, т. е. зависимости наблюдаемой поляризации люминесценции от направления наблюдения и положения электрического вектора возбуждающего света. С. И. Вавилов рассчитал поляризационные диаграммы для четырёх возможных комбинаций электрических диполей и квадрупольей и показал, что во всех рассчитанных случаях они резко отличаются друг от друга и являются чувствительным индикатором природы осцилляторов. С экспериментальной точки зрения наиболее удобно варьировать углы: χ — угол между направлением возбуждающего пучка и направлением наблюдения и η — отклонение электрического вектора возбуждающего света от вертикали. Рассчитанные С. И. Вавиловым поляризационные диаграммы приведены в первых четырёх столбцах на рис. 10. Эти диаграммы рассчитаны для случая $P = 1/2$, характеризующего параллельные осцилляторы и реализуемого, зачастую, при длинноволновом возбуждении. Характеристичность поляризационных диаграмм несколько уменьшается, если предельное значение степени поляризации оказывается существенно меньше, чем теоретическое предельное значение $1/2$ ³⁶. Исследование методом поляризационных диаграмм доказало дипольный характер люминесценции органических красителей (как кратковременной, так и длительной)³⁰ и уранового стекла²¹.

Вполне аналогично могут быть построены поляризационные диаграммы и для случая магнитного диполя³⁷. Как мы указывали, пространственное распределение излучения в этом случае не отличается от распределения излучения электрического диполя, если ось последнего заменена осью магнитного диполя. Однако плоскость поляризации излучения будет повернута на 90° . Вероятность возбуждения магнитного диполя зависит от взаимного направления оси диполя и магнитного вектора возбуждающего света так же, как вероятность возбуждения электрического диполя зависит от взаимного направления оси диполя и электрического вектора возбуждающего света. Построенные на основании этих простых представлений об анизотропии магнитного диполя поляризационные диаграммы приведены в трёх последних столбцах на рис. 10. Как показывает рассмотрение поляризационных диаграмм, в том случае, когда наблюдаемая степень поляризации люминесценции близка к $1/2$, характер мультипольности и поглощающей и излучающей систем может быть установлен вполне однозначно. Если же наблюдаемое значение степени поляризации не превышает по абсолютной величине $1/3$, то однозначное заключение можно сделать лишь о поглощающей системе.

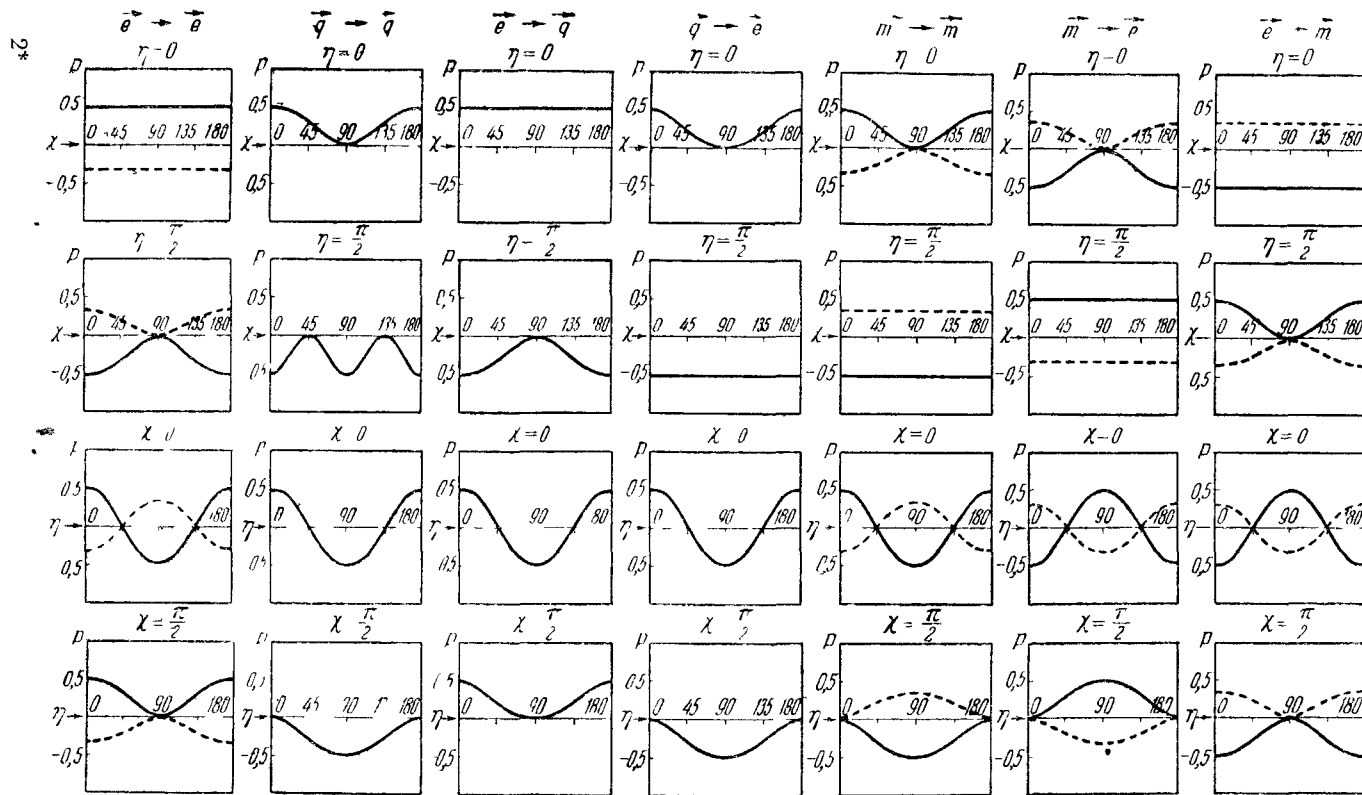


Рис. 10. Поляризационные диаграммы дипольного и квадрупольного излучения. \vec{e} — электрический диполь, \vec{q} — квадруполь, \vec{m} — магнитный диполь; сплошные линии — излучающий осциллятор параллелен поглощающему; пунктирные линии — излучающий осциллятор перпендикулярен поглощающему.

Излучающий осциллятор может быть как электрическим, так и магнитным диполем (ср. случаи $\vec{e} \rightarrow \vec{e}$ и $\vec{e} \rightarrow \vec{m}$). Такая неопределенность имеет место в представляющем большой интерес случае люминесценции ураниловых соединений. Как известно, относительно большая длительность свечения этих соединений ($\sim 10^{-4}$ сек.) при экспоненциальном характере затухания, свидетельствующем о спонтанности процесса, даёт основания предполагать, что в этом случае мы имеем дело с излучением магнитных диполей. Поляризационные диаграммы люминесценции уранового стекла имеют, однако, вид, характерный для излучения электрических диполей²¹. В то же время из рис. 10 видно, что случай параллельных электрических диполей не отличим от того случая, когда излучающий магнитный диполь перпендикулярен поглощающему электрическому диполю, если наблюдаемая поляризация не превышает $1/3$. Максимальное значение поляризации люминесценции уранового стекла, наблюдавшееся А. Н. Севченко, составляет около 0,29. Таким образом, не исключена возможность, что излучателем в случае ураниловых соединений является магнитный диполь. Против этой возможности говорят проделанные нами ориентировочные опыты с широкоугольной интерференцией. Из этих опытов следует, что излучение ураниловых соединений, так же как и поглощение, может описываться электрическими диполями.

Окончательный ответ о природе элементарных излучателей в случае люминесценции ураниловых соединений будет получен, если будет найдено урановое стекло, степень поляризации люминесценции которого будет превышать в максимуме поляризационного спектра $1/3$. Это, однако, не только не устранил, а, напротив, углубит противоречие между дипольным характером люминесценции ураниловых соединений и экспоненциальным характером затухания при относительно большой длительности послесвечения.

Б. Поляризационные спектры и относительное расположение молекулярных осцилляторов

Зависимостью наблюдаемой степени поляризации люминесценции от длины волны возбуждающего света интересовались уже в первых работах по поляризованной люминесценции. В. Л. Левшин³⁸ в 1924 г., возбуждая люминесценцию различными участками видимого спектра, заметил некоторое уменьшение степени поляризации при уменьшении длины волны в случае родамина В и магдалового красного. Для флуоресцеина и родулинового красного в исследованном интервале зависимость отсутствовала. П. Фрелих³⁹, продвинувшись несколько далее по спектру, обнаружил небольшое уменьшение поляризации и у этих, а также у ряда других красителей. Однако только после работы С. И. Вавилова⁴⁰, распространившего наблюдения на всю ультрафиолетовую область спектра и обнаружившего весьма резкие и характерные изменения степени поляризации, мы можем говорить о поляризационных спектрах, как о новой харак-

теристике люминесцирующего вещества. Несколько статей, последовавших за работой С. И. Вавилова, лишь подтвердили её результаты, не принеся каких-либо принципиально новых данных⁴¹.

Открытая С. И. Вавиловым квазипериодическая зависимость не может быть истолкована как деполаризация, являющаяся следствием уменьшения анизотропии молекулы или ослабления связи между поглощающей и излучающей системами молекулы. Против такого предположения свидетельствует хотя бы существование, при возбуждении светом некоторых длин волн, отрицательной поляризации. Перемена знака поляризации (т. е. поворот плоскости преимущественных колебаний на 90°) требует для своего объяснения предположения о том, что излучающий осциллятор имеет при некоторых длинах волн возбуждающего света пространственную ориентацию, отличающуюся от ориентации поглощающего осциллятора. Это изменение направления осциллятора может быть истолковано либо динамически — как поворот осциллятора за время существования возбуждённого состояния на некоторый угол α , определяемый величиной поглощённого кванта, либо статически — с точки зрения раздельных осцилляторов поглощения и излучения, образующих друг с другом некоторый угол α ^{42,9}. Очевидно, что формально и те и другие представления должны привести к тождественному выражению. Это выражение, $P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}$, действительно, правильно определяет границы наблюдаемых значений поляризации ($+1/2 \geq P \geq -1/3$). В отдельных случаях поляризация приближается к своему нижнему пределу, откуда следует, что излучающий осциллятор может составлять с поглощающим осциллятором углы, приближающиеся к прямому.

Хотя высказанные гипотезы не являются вполне равноценными с физической стороны, окончательный выбор между ними мог быть сделан только на основе привлечения дополнительных данных. Такие данные, позволяющие сделать однозначный выбор, удалось получить в экспериментах с анизотропными плёнками целлофана, окрашенными люминесцирующими красителями^{43,44}. Молекулы красителя, адсорбированные волокнами целлофана, частично ориентируются, что проявляется в дихроизме окрашенных плёнок и в том, что люминесценция адсорбированных молекул частично поляризована даже при изотропном распределении возбуждающего света в плоскости, перпендикулярной направлению наблюдения, например, при возбуждении естественным светом и наблюдении вдоль возбуждающего луча. В изотропных средах наблюдаемая при этом люминесценция, разумеется, неполяризована. Степень поляризации наблюдаемого свечения сильно зависит от природы красителя и может достигать 20—25%. Крайне существенно при этом, что эта поляризация — так называемая «спонтанная поляризация» — совершенно не зависит от длины

волны возбуждающего света, в то время как поляризация люминесценции тех же плёнок, возбуждаемых поляризованным светом, изменяется с длиной волны так же, как в изотропных средах (рис. 11). Этот результат, парадоксальный на первый взгляд, имеет чрезвычайно простой смысл — он свидетельствует о том, что степень ориентации излучающих осцилляторов, определяющая величину «спонтанной поляризации», не зависит от длины волны возбуждающего света, т. е. что излучающий осциллятор сохраняет своё направление относительно осей молекулы. Иными словами, молекуле достаточно приписать излучающий осциллятор, имеющий вполне

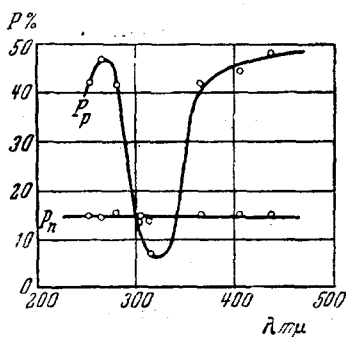


Рис. 11. Поляризация люминесценции частично ориентированных молекул в зависимости от длины волны возбуждающего света (бензофлавин). P_p — возбуждение поляризованным светом; P_n — возбуждение естественным светом («спонтанная поляризация»).

коэффициенты поглощения k_1 и k_2 , соответствующие двум взаимно перпендикулярно поляризованным компонентам падающего света, как

$$D = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2},$$

должен претерпевать изменения с длиной волны. Не предугадывая спектрального хода дихроизма, можно всё же утверждать, что он будет как-то связан с поляризационным спектром того же вещества, так как последний также выражает различную ориентацию осцилляторов, соответствующих поглощению различных длин волн. Действительно, измерения дихроизма показывают, что его спектральный ход вполне аналогичен ходу поляризационных спектров соответствующих веществ (рис. 12).

Нетрудно показать, что это совпадение получает простой смысл, если принять, что ориентация происходит таким образом, что ориентируется излучающий осциллятор или, что то же, осциллятор,

определённую ориентацию относительно осей молекулы. Отсюда с неизбежностью следует, что осцилляторы, соответствующие поглощению света различных длин волн, должны иметь, вообще говоря, различную ориентацию. Уже этого одного обстоятельства достаточно для однозначного выбора между гипотезами, упомянутыми выше. Окончательно убеждают в правильности статической гипотезы — гипотезы раздельных осцилляторов — и дают принципиально новые результаты относительно ориентации молекул наблюдения дихроизма плёнок с частично ориентированными молекулами. Если поглощение света различных длин волн соответствует возбуждению осцилляторов, имеющих различную ориентацию относительно молекулярных осей, то дихроизм среды, определяемый через

соответствующий длинноволновому поглощению. Выше мы указывали, что эти осцилляторы можно считать в первом приближении совпадающими по направлению, так как степень поляризации при длинноволновом возбуждении у большинства красителей близка к $1/2$. Действительно, пусть при некоторой длине волны поляризация отрицательна; это означает, что осциллятор, соответствующий поглощению света с этой длиной волны, перпендикулярен или, во всяком случае, образует значительный угол с излучающим осциллятором (осциллятором длинноволнового поглощения). Тогда для этой длины волны знак дихроизма также будет противоположен знаку дихроизма в области длинноволновой полосы поглощения и т. д.

Рассмотрение других возможных случаев ориентации молекул показывает⁴³, что при заданном поляризационном спектре возможны самые различные формы кривых, выражающих спектральный ход дихроизма (рис. 13). Таким образом, хотя связь поляризационных спектров и спектров дихроизма довольно очевидна, их качественное совпадение отнюдь не

является тривиальным, а свидетельствует о вполне определённом характере ориентации молекул. Как мы увидим далее, совместный анализ этих спектров, действительно, даёт возможность установить характер ориентации молекул в анизотропной среде.

Таким образом, поляризационные спектры представляют собой выражение пространственных соотношений между молекулярными

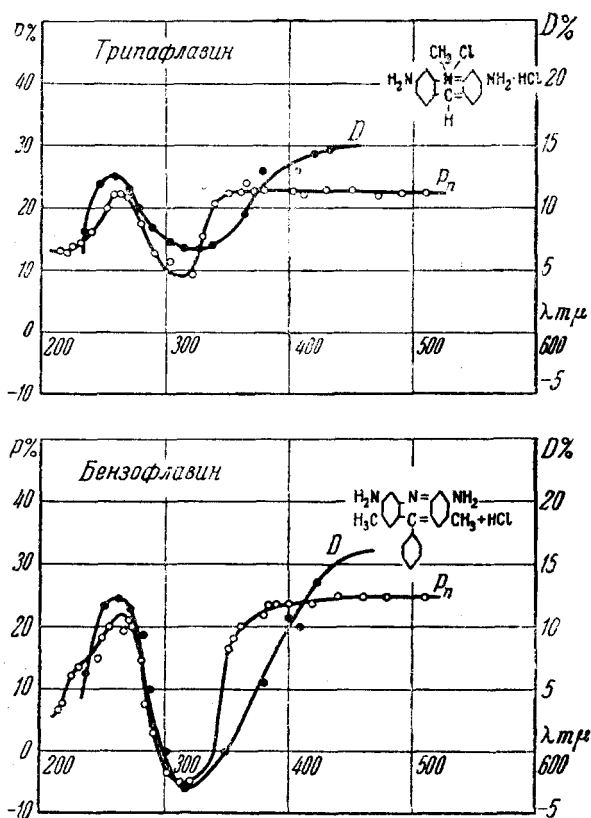


Рис. 12. Поляризационные спектры (P_n) и спектры дихроизма (D).

осцилляторами, ответственными за поглощение света различных длин волн, выражение спектрального хода анизотропии поглощения молекулы. Установление связи между ориентацией электронных колебаний и элементами структуры молекул весьма актуально в настоящее время усиленного развития теорий, связывающих оптические свойства соединений, в частности их окраску, со структурой молекул. Изучение ориентации электронных колебаний относительно молеку-

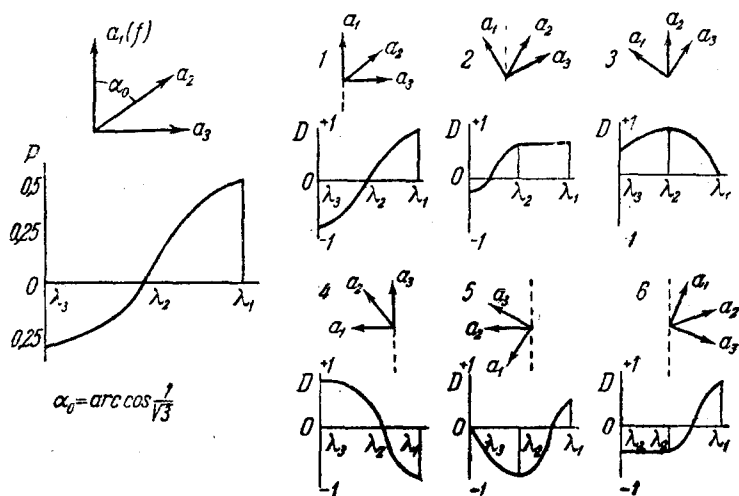


Рис. 13. Зависимость спектрального хода дихроизма от характера ориентации молекул (схематически).

лярных осей нередко связано с постановкой исследований чрезвычайной экспериментальной трудности, дающих, тем не менее, зачастую лишь ограниченные результаты (работы В. Куна с сотрудниками⁴⁵, С. Никитина⁴⁶ и др.). Метод поляризационных спектров, будучи несравненно более простым и точным, даёт значительно больше, чем, например, очень сложные и очень неточные эксперименты Куна.

Выяснение природы поляризационных спектров позволило сознательно подойти к рассмотрению спектров различных химических соединений. Поскольку поляризационные спектры являются выражением анизотропии поглощения молекул, представляло интерес сопоставить их со спектрами поглощения. Это сопоставление сразу же позволило установить однозначное соответствие тех и других спектров. Оказалось, что каждая отдельная полоса в спектре поглощения люминесцирующего красителя характеризуется своим значением поляризации, т. е. что каждая отдельная полоса может быть описана отдельным осциллятором. На рис. 14 произведено сопоставление

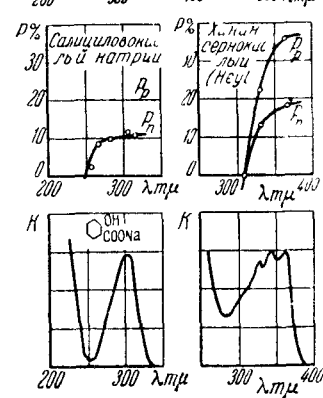
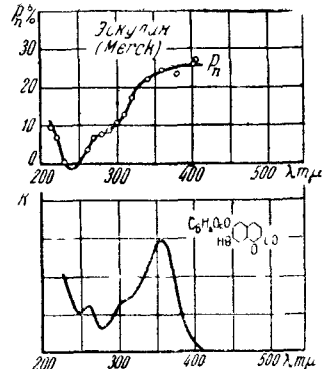
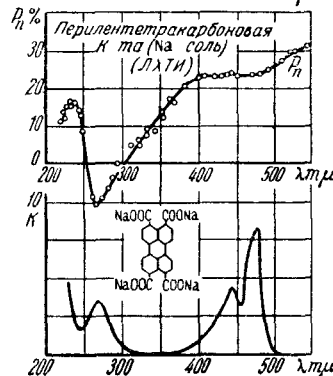
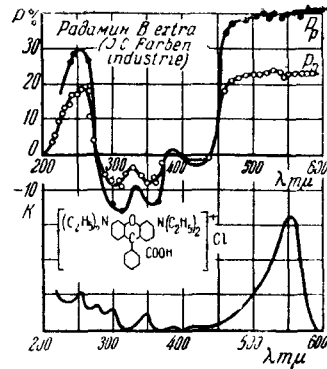
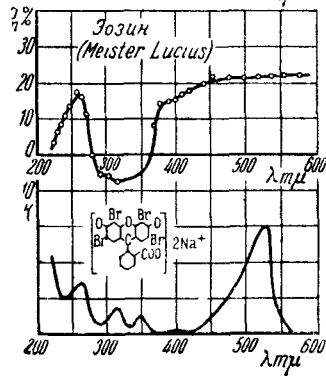
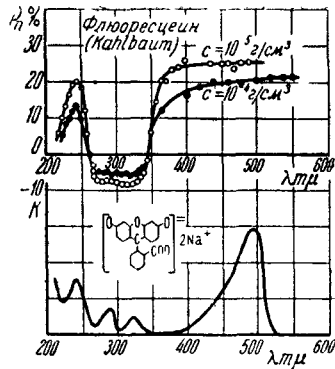
поляризационных спектров и спектров поглощения ряда красителей различного химического строения. Особенно отчётливо указанное соответствие можно проследить на относительно простых спектрах акридиновых, азиновых и оксифлуороновых (флуоресценновых) красителей. Более сложны спектры родаминов: большему числу полос поглощения здесь соответствует более сложная структура поляризационных спектров. Вследствие того, что отдельные полосы в спектре поглощения накладываются друг на друга, переход от одного значения степени поляризации к другому происходит не скачком, а непрерывно, что объясняет плавность кривых, выражающих спектральную зависимость степени поляризации.

Структура поляризационного спектра может претерпевать резкие изменения при изменении концентрации водородных ионов в среде (рис. 15). Эти изменения вполне естественны, так как электронная конфигурация иона красителя отличается от конфигурации соответствующего недиссоциированного основания, и при переходе вещества в ионное состояние и обратно часто происходит резкое изменение его оптических свойств, в частности спектров поглощения.

Приводимые на рис. 14 спектры показывают, что у поляризационных спектров красителей различного химического строения наблюдается много общих черт, связанных, повидимому, со сходством электронной конфигурации элементов молекул, обуславливающих окраску люминесцирующих соединений. Так, во всех случаях поляризация почти не изменяет своей величины в пределах основной полосы поглощения красителя, лишь несколько уменьшаясь в сторону коротких длин волн, затем резко падает, принимая зачастую отрицательные значения, затем снова возрастает и проходит через максимум в коротковолновой ультрафиолетовой области (250—270 м μ).

Однако, несмотря на это общее сходство, поляризационный спектр каждого индивидуального соединения является вполне своеобразным и, несомненно, может привлекаться в качестве новой, дополнительной характеристики при решении аналитических задач. Так, например, при решении одной из основных проблем люминесцентного анализа — проблемы установления идентичности двух веществ — поляризационный спектр может оказаться значительно более характерным свойством люминесцирующего вещества, чем спектр свечения, часто недостаточно характерный, или спектр поглощения, который может быть искажён посторонними веществами, присутствующими в исследуемой смеси.

Решение проблемы относительного расположения осцилляторов в молекуле — только первая ступень в исследовании строения молекул с помощью поляризационных спектров. Следующим шагом должно быть установление абсолютной ориентации поглощающих осцилляторов относительно осей молекулы, установление связи электронных колебаний со структурными элементами молекулы. Эта проблема теснейшим образом связана с проблемой цветности.



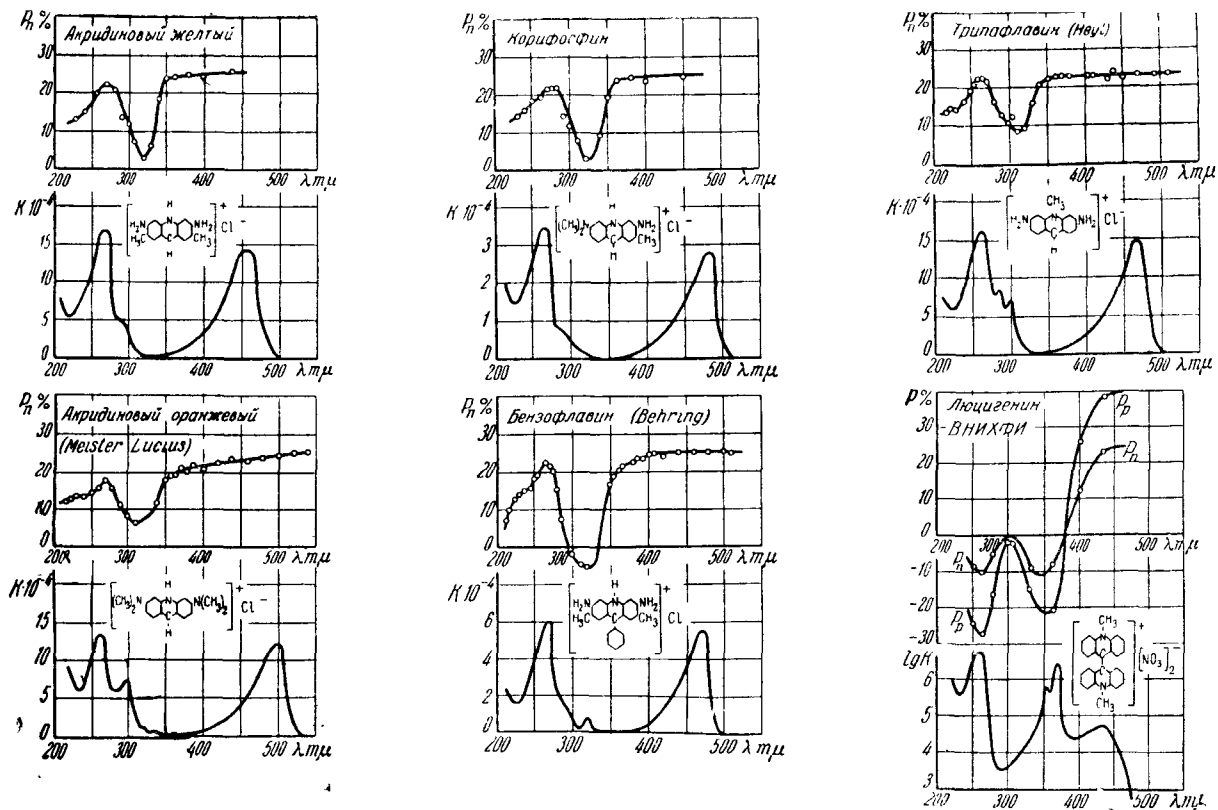


Рис. 14. Поляризационные спектры и спектры поглощения некоторых люминесцирующих красителей.

органических соединений и в настоящее время ещё не может считаться решённой. Здесь мы впервые встречаемся с необходимостью согласования чисто физических представлений об элементарных осцилляторах с установившимися представлениями химиков о строении молекул. Строго эта задача могла бы быть решена, если бы мы имели возможность вычислять, исходя из заданного расположения атомов,

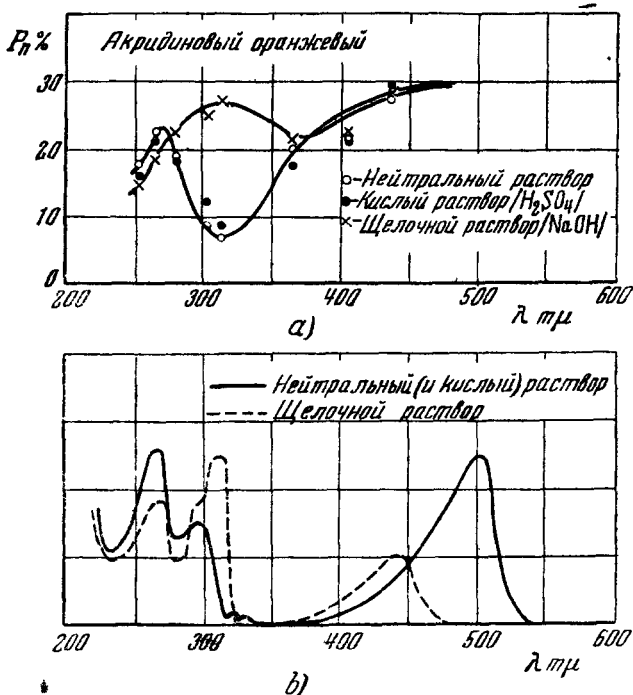
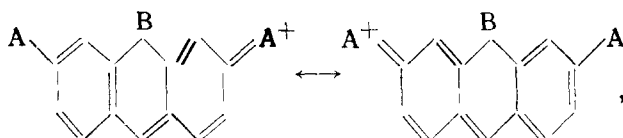


Рис. 15. Поляризационные спектры и спектры поглощения акридинового оранжевого в кислой и щелочной среде.

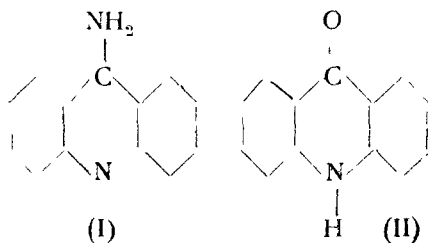
дипольные моменты молекулы в её различных электронных состояниях. Сложность структуры люминесцирующих молекул позволяет, однако, провести это вычисление лишь в ограниченном числе случаев. Поэтому мы вынуждены прибегать к помощи некоторых качественных соображений, отказываясь часто от строгости рассуждений. Мы не можем, конечно, представлять себе поглощение и излучение света как результат колебательных движений зарядов — последовательное проведение чисто классических представлений оказывается невозможным, — однако некоторые представления из старых осцилляционных теорий цветности могут быть заимствованы. Не уточняя

физического смысла этих представлений и сочетая их с представлениями современной резонансной теории цветности, можно пытаться сопоставлять направления осцилляторов с направлением «перемещения» зарядов молекулы при переходе от одной резонансной структуры к другой⁴⁴.

Так, в ряде случаев можно предполагать, что у соединений с резко выраженной анизотропией строения, какими часто являются органические красители, направление «основного» осциллятора, описывающего длинноволновую полосу поглощения и излучения, определяется конечным положением зарядов в резонирующих структурах, ответственных за появление окраски. В случае типичных красителей с двумя ауксохромными группами таким направлением будет линия, соединяющая ауксохромы. Например, в случае симметричных структур типа



часто встречающихся среди люминесцирующих красителей, основной осциллятор можно считать расположенным горизонтально вдоль линии $A-A$. Менее уверенно можно определить ориентацию более коротковолновых осцилляторов поглощения. Коротковолновое поглощение определяется, повидимому, «локальным резонансом» отдельных элементов молекулы. Наблюдаемую у большинства красителей полосу поглощения, расположенную в коротковолновой ультрафиолетовой области (250—270 $m\mu$), можно связать с резонансом бензольного кольца. У красителей указанного типа степень поляризации при возбуждении в этой области близка к степени поляризации, наблюдаемой при возбуждении в области «основной» — длинноволновой — полосы, что позволяет считать осциллятор, соответствующий поглощению бензольного кольца, расположенным также горизонтально. Отличным поляризационным спектром обладают некоторые акридиновые красители, имеющие несимметрично расположенные ауксохромы, например, красители с «активными» группами (группы NH_2 —, OH — и др.) в 9-положении: 9-аминоакридин (I), акридон (II), акрихин и др.



У этих соединений поляризация при коротковолновом возбуждении отрицательна, т. е. коротковолновый осциллятор ориентирован перпендикулярно (или почти перпендикулярно) «основному». «Спонтанная» поляризация люминесценции целлофановых плёнок, окрашенных этими красителями, отрицательна, а дихроизм имеет ход, резко отличающийся от хода поляризационного спектра. Совокупность этих наблюдений позволяет предполагать, что, в отличие от случая типичных люминесцирующих красителей, «основной» осциллятор, определяемый положением ауксохромов, здесь ориентирован вертикально, в то время как ориентация коротковолнового осциллятора, определяемого «скелетом» молекулы — бензольными кольцами — остаётся неизменной.

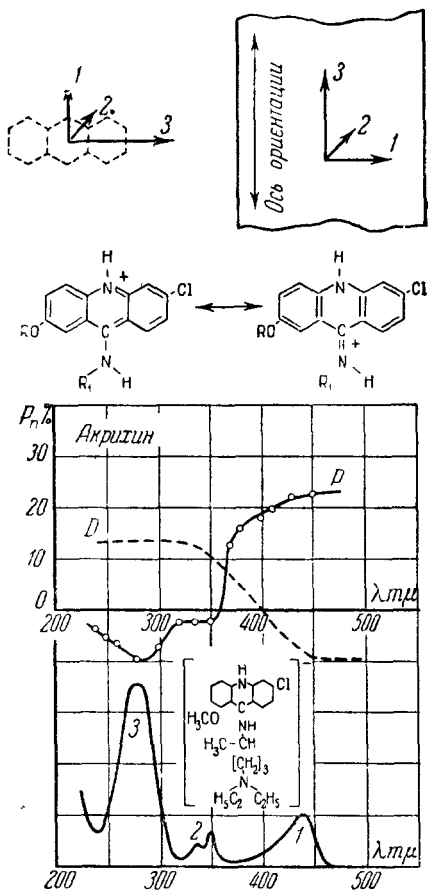


Рис. 16. Спектры поглощения, поляризации и дихроизма.

Ориентация молекул на целлофане определяется, повидимому, также акридиновым «скелетом» молекулы. Рис. 16 поясняет, на примере акрихина, имеющие здесь место соотношения.

На этих примерах можно видеть, как совместный анализ поляризационных спектров, спектров дихроизма и поглощения позволяет разобраться в картине пространственного соотношения молекулярных осцилляторов сложных органических соединений. Однако до сих пор речь могла идти не столько о решении с помощью поляризационных спектров конкретных структурных задач, сколько об установлении некоторых общих принципов и

об обосновании возможности привлечения данных поляризационных измерений для выяснения «оптической архитектуры» молекулы. Поскольку вопрос ставился до сих пор в таком, достаточно общем виде, все выполнявшиеся эксперименты служили, главным образом, для проверки выдвигавшихся гипотез и для иллюстрации отдельных выводов. В той мере, в какой основные принципы оказываются верными, мы можем переходить к попыткам решения отдельных

конкретных задач и к уточнению и детализации тех или иных выводов.

В конце следующего раздела мы приведём некоторые примеры применения поляризационных спектров для решения конкретных задач.

В. Предельная поляризация люминесценции и симметрия молекул

Как мы уже указывали, предельно высокие значения степени поляризации люминесценции, наблюдаемые при устранении всех известных деполаризующих факторов и при возбуждении люминесценции в наиболее длинноволновой полосе спектра поглощения, далеко не всегда оказываются достаточно близкими к предельному значению, предсказываемому теорией, исходящей из представления о линейных поглощающих и излучающих осцилляторах, совпадающих по направлению. В отдельных случаях, в особенности в случае соединений с относительно простой структурой молекул, отклонения от предельного теоретического значения очень велики. Как показали Прингсхейм и Фогельс⁴⁷, в том случае, когда растворитель представляет собой смесь нескольких компонент, поляризация может определяться не макроскопической вязкостью раствора, а подвижностью молекулы красителя в оболочке из сольватирующих её молекул той или иной компоненты растворителя. Возможны случаи, когда причиной малости наблюдаемой поляризации является сольватация люминесцирующей молекулы молекулами маловязкой компоненты растворителя. Однако предельная поляризация зачастую мала даже в гвёрдых растворах, где вращения молекул практически невозможны. В этих случаях мы несомненно сталкиваемся с внутримолекулярными свойствами люминесцирующего вещества.

Можно показать, что резкое отличие наблюдаемой степени поляризации от теоретической является неизбежным следствием особенностей строения люминесцирующих молекул, в частности, следствием симметричного их строения⁴⁸. В самом деле, плоская молекула, имеющая ось симметрии n -го порядка, перпендикулярную плоскости молекулы, и поглощающая свет, электрический вектор которого расположен в плоскости молекулы (например, молекула бензола, имеющая ось симметрии 6-го порядка), должна с равной вероятностью поглощать свет с электрическим вектором, расположенным в некоторых n направлениях, лежащих в плоскости молекулы. Нам нет надобности уточнять действительное направление поглощающих осцилляторов, достаточно лишь принять, что вероятность поглощения будет периодической функцией с периодом $\frac{2\pi}{n}$. Естественно предположить, что возбуждённая молекула сохраняет свою симметрию, т.е. спустя некоторое время, необходимое для перестройки, молекула

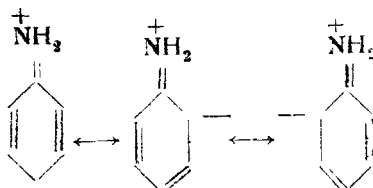
может с равной вероятностью испустить свет посредством одного из n осцилляторов, расположенных в плоскости молекулы и образующих друг с другом углы, равные $\frac{2\pi}{n}$. Пользуясь аналогией с несимметричными молекулами органических красителей, можно предположить, что направления поглощающих и излучающих осцилляторов совпадают (речь идёт о поглощении света в наиболее длинноволновой полосе поглощения и об излучении в сопряжённой с ней полосе люминесценции), однако это не является обязательным, и излучающие осцилляторы могут оказаться повёрнутыми на некоторый угол в плоскости молекулы относительно поглощающих осцилляторов.

Несложные расчёты показывают, что в этом случае поляризация, наблюдаемая при возбуждении линейно поляризованным светом, равна

$$P = \frac{\sum_{k=0}^{n-1} (3 \cos^2 \alpha_k - 1)}{\sum_{k=0}^{n-1} (\cos^2 \alpha_k + 3)} = \begin{cases} 1/2 & \text{при } n \leq 1, \\ 1/7 & \text{при } n > 2. \end{cases}$$

Таким образом, если плоская молекула имеет ось симметрии третьего порядка и выше, то, независимо от степени симметрии, предельная поляризация фотолюминесценции не может превышать $1/7$. Несимметричные молекулы и молекулы, имеющие симметрию второго порядка, в полном согласии с опытом могут иметь более высокую степень поляризации, приближающуюся к $1/2$.

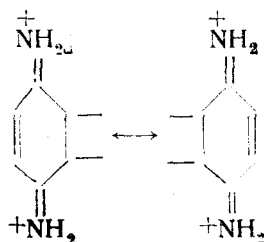
Исследование поляризованной ультрафиолетовой люминесценции ряда производных бензола (см. таблицу I) показывает⁴⁸, что у бензола (симметрия шестого порядка) и мезитилена (симметрия третьего порядка) поляризация, в соответствии с изложенными выше соображениями, не превышает $1/7$. То же имеет место в случае толуола. Повидимому, введение метильной группы мало влияет на симметрию электронного облака ядра. Менее очевидно, но, тем не менее, также естественно объяснить малое значение поляризации в случае фенола и анилина. Наличие значительного дипольного момента этих соединений указывает на значительный вес внутриионизованных структур с положительно заряженным кислородом или азотом и электроном, находящимся в кольце. При этом возможны следующие структуры:



(аналогично для фенола).

Как видно, электронное облако в кольце имеет симметрию третьего порядка, т. е. определяемая возбуждением этого облака люминесценция должна иметь малую степень поляризации. Если бы люминесценция определялась переходом из внутриионизованной структуры в нейтральную и обратно, то осциллятор, определяющий её, был бы единственным и можно было бы ожидать высокой степени поляризации. В соединениях с двумя сильно полярными группами (гидрохинон, резорцин, *p*-фенилендиамин) степень поляризации существенно выше.

У этих соединений велик вес структур с зарядами на обоих атомах кислорода или азота, и симметрия третьего порядка для электронного облака кольца нарушается. Например, возможен резонанс



с симметрией второго порядка. Трудно сказать определённо, каким образом расположен здесь осциллятор, определяющий длинноволновое поглощение, однако несомненно, что преимущественными направлениями являются линия, соединяющая заместители, и линия, перпендикулярная к ней. Изменение симметрии электронного облака кольца привело к резкому изменению степени поляризации.

Таблица I

Поляризация люминесценции производных бензола

| Соединение | P_0 % | Соединение | P_0 % |
|----------------------|---------|-----------------------------------|------------------|
| Бензол | 7,7 | Нирогаллол | 17,5 |
| Толуол | 5,8 | Флороглюцин | не флуоресцирует |
| Мезитилен | 8,75 | Анилин | 12,0 |
| Фенол | 5,7 | <i>p</i> -фенилендиамин | 32,0 |
| Гидрохинон | 29,6 | Дифениламин | 15,8 |
| Резорцин | 27,3 | | |

Малость поляризации в случае дифениламина, молекула которого в целом имеет симметрию второго порядка, объясняется, повидимому, тем, что люминесценция определяется процессами, происходящими

в пределах одного ароматического кольца, электронная структура которого аналогична структуре кольца в случае анилина⁴⁸.

Нередки случаи, когда у достаточно сложных молекул предельная поляризация, наблюдаемая при возбуждении люминесценции в основной полосе поглощения, имеет значения, промежуточные между установленными выше крайними значениями $1/7$ и $1/2$. Так, например, в случае акридина и его производных предельная поляризация имеет значения от 17 до 40% (см. табл. II). Степень поляризации антра-

Таблица II

Предельная поляризация акридина и его производных

| Соединение | P_0 % | α° | Соединение | P_0 % | α° |
|---------------------|---------|----------------|------------------------------|---------|----------------|
| Акридин | 17,1 | 76 | 9-аминоакридин . | 26,3 | 56 |
| Акридиний | 18,2 | 73 | 3-аминоакридин . | 40,0 | 34 |
| Акридон | 25,0 | 58 | 3,6-диаминоакридин | 40,0 | 34 |

цена и некоторых его производных, некоторых производных фталимида и многих других соединений также существенно ниже 50%. Для объяснения этого обстоятельства можно было бы воспользоваться той же моделью, которая служила для объяснения природы поляризационных спектров, т. е. предположить, что даже при возбуждении в области основной полосы поглощения осцилляторы, поглощающие и испускающие свет, образуют между собой некоторый угол. Такое предположение, однако, маловероятно; сравнительно небольшое расстояние между спектральным положением полосы излучения и полосы «основного» поглощения (разность энергий, равная, приблизительно, энергии колебательных квантов) свидетельствует о том, что процесс поглощения света и процесс излучения соответствуют переходу между одними и теми же электронными уровнями, но в противоположных направлениях. Следовательно, изменения дипольных электронных моментов (векторы!) в обоих процессах совпадают по направлению, отличаясь по знаку. То, что эти переходы совершаются в среднем с различных колебательных уровней, вряд ли может существенно повлиять на направление этих векторов. Промежуточные значения предельной поляризации можно было бы также пытаться объяснить, вводя представления об эллиптичности молекулярных осцилляторов⁴⁹, однако попытки обнаружить эллиптичность света люминесценции (С. И. Вавилов, Ф. Перрен) не дали положительных результатов.

Более правдоподобным представляется объяснение, которое можно дать явлению, связав величину предельной поляризации с симметрией молекулы²⁴. Выше мы рассмотрели случай плоских молекул,

имеющих ось симметрии, перпендикулярную плоскости молекулы. Представим себе теперь плоскую молекулу, имеющую ось симметрии второго порядка, лежащую в плоскости молекулы. Очевидно, что в этом случае, если только поглощающий осциллятор не совпадает по направлению с осью симметрии и не перпендикулярен ей, молекула поглощает с равной максимальной вероятностью свет, направления колебаний которого совпадают с некоторыми двумя направлениями в молекуле, образующими с осью симметрии углы, равные $\frac{\alpha}{2}$. Сохраняя сделанное ранее и, повидимому, достаточно правдоподобное предположение о том, что молекула сохраняет свою симметрию и в возбуждённом состоянии, мы можем полагать, что излучение может осуществиться с равной вероятностью как через осциллятор, совпадающий по направлению с поглотившим, так и через симметричный с ним осциллятор, образующий с поглотившим угол, равный α . Нетрудно показать, что в этом случае наблюдаемая степень поляризации будет равна

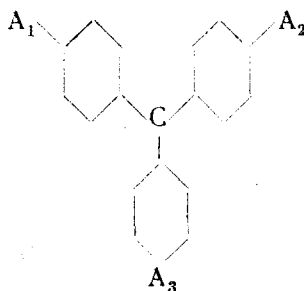
$$P = \frac{3 \cos^2 \alpha + 1}{\cos^2 \alpha + 7},$$

т. е. может принимать любые значения от $1/2$ ($\alpha = 0$ или π — осциллятор совпадает с осью симметрии или перпендикулярен ей) до $1/7$ ($\alpha = \frac{\pi}{2}$ — осцилляторы образуют с осью симметрии угол $\frac{\pi}{4}$, т. е. молекула в отношении электронных колебаний имеет центр симметрии четвёртого порядка).

Вычисленные на основании этой формулы значения углов α для производных акридина, приведённых в таблице II, помещены в последнем столбце той же таблицы. Было бы, однако, ошибочным сопоставлять эти величины с какими-либо направлениями в молекуле, определяемыми положениями отдельных групп. Выше мы указывали, что хотя переходы, соответствующие длинноволновому поглощению и люминесценции, происходят между одними и теми же электронными уровнями, колебательные состояния при возбуждении и при излучении могут быть различными. Дипольные моменты молекулы, находящейся в возбуждённом колебательном состоянии, могут несколько отличаться от дипольных моментов покоящейся молекулы (безразлично, возбуждённой или невозбуждённой). Это отличие можно характеризовать некоторой небольшой векторной величиной. Тогда, характеризуя векторные свойства реального состояния с возбуждёнными колебательными уровнями, мы вынуждены задавать не просто направление дипольного момента, а пучок направлений (как для основного, так и для возбуждённого электронного состояния). Соответственно с этим, направления излучающего и поглощающего осцилляторов могут быть заданы также лишь с некоторой ограниченной точностью — связь осцилляторов с молекулой как бы теряет свою жёсткость; степень анизотропии молекулы, а следовательно, и степень

поляризации люминесценции, уменьшается. Это обстоятельство, повидимому определяет тот факт, что даже в случае вполне анизотропных молекул степень поляризации не достигает предельного теоретического значения. (Оно же, возможно, объясняет небольшое падение степени поляризации при уменьшении длины волны возбуждающего света в пределах основной полосы поглощения, обнаруженное впервые В. Л. Левшиным.) Таким образом, полученные значения углов несколько преувеличены и сопоставление их с углами между связями в молекуле вряд ли имеет смысл.

Своеобразные явления можно наблюдать в случае красителей, имеющих структуру, близкую к симметричной, а именно, в случае трифенилметановых красителей. Их общая структурная формула имеет вид:



Здесь A_1 , A_2 и A_3 — ауксохромы, способные принимать на себя заряд. В жидких растворах эти красители не флуоресцируют, что связано, повидимому, с тем, что их структура допускает вращение вокруг цепочки конъюгированных связей, соединяющей ауксохромы и определяющей окраску — наличие полосы поглощения в видимой части спектра⁵⁰. В твёрдых средах, где возможность такого вращения практически ликвидирована, трифенилметановые красители начинают довольно ярко люминесцировать.

В то время, как у всех исследованных ранее красителей, несимметричных или имеющих симметрию не выше второго порядка, предельная поляризация практически не менялась при изменении длины волны возбуждающего света в пределах длинноволновой полосы поглощения, у трифенилметановых красителей с тремя ауксохромами (фуксин, парафуксин, метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый и др.) степень поляризации резко меняется при изменении длины волны возбуждающего света в пределах этой полосы поглощения (рис. 17, а). При возбуждении в длинноволновой части полосы степень поляризации имеет ту же величину, что и у большинства несимметричных красителей — около 40—45%. При уменьшении длины волны степень поляризации резко падает и при возбуждении в коротковолновой части полосы поглощения принимает отрицательные значения (абсолютные значения около 5—7%). Трифенилметановые кра-

сители с двумя ауксохромами (щелочной фенолфталейн и малахитовый зелёный) ведут себя вполне аналогично исследованным ранее несимметричным красителям (рис. 17, б)⁵¹.

Специфический вид поляризационного спектра трифенилметановых красителей с тремя ауксохромами позволяет утверждать, что осцилляторы, определяющие поглощение в коротковолновой части основной полосы, расположены здесь совершенно иначе, чем осцилляторы

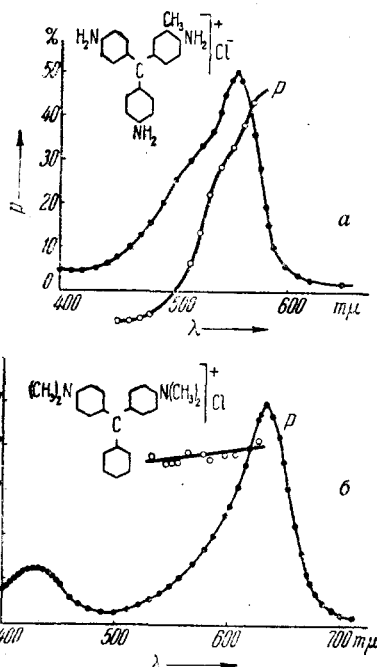


Рис. 17. Спектры поглощения и поляризационные спектры трифенилметановых красителей: а — фуксин (3 ауксохрома), б — малахитовый зелёный (2 ауксохрома).

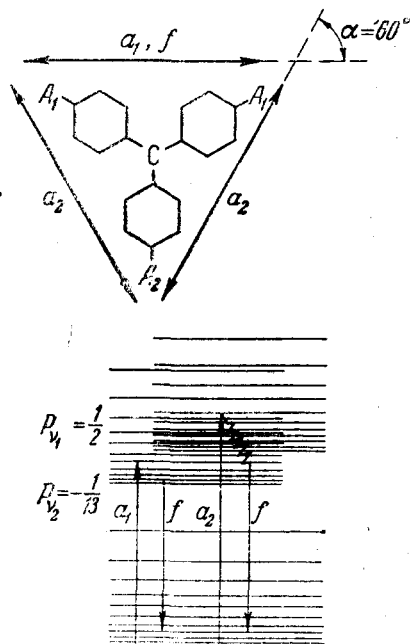


Рис. 18. Расположение осцилляторов и схема энергетических уровней молекулы трифенилметанового красителя с тремя ауксохромами.

более длинноволнового поглощения и параллельные им излучающие осцилляторы. Таким образом, основная полоса поглощения симметричных и почти симметричных трифенилметановых красителей является сложной и может быть моделирована лишь с помощью двух линейных осцилляторов, имеющих несколько отличающиеся частоты и ориентированных различным образом относительно осей молекулы. Довольно естественно пытаться объяснить эти явления, предположив, что в случае некоторой асимметрии молекулы (например, если один ауксохром несколько отличается от двух других) частоты электронных колебаний вдоль линий, соединяющих ауксохромы и определяющих, как

можно думать, направления поглощающих осцилляторов, несколько отличаются друг от друга. Это отличие может быть небольшим и проявляться в виде побочного максимума на коротковолновом спаде основной полосы поглощения, соответствующей в своей длинноволновой части возбуждению осциллятора, имеющего наименьшую частоту. В процессе перестройки молекулы, следующей за актом поглощения, колебания передаются этому осциллятору, независимо от того, какой из осцилляторов был возбужден (рис. 18). При возбуждении в длинноволновой части полосы поглощения, поглощающий и излучающий осцилляторы совпадают по направлению, и поляризация может быть близка к $1/2$. При более коротковолновом возбуждении, напротив, будут возбуждаться осцилляторы, направленные под углом в 60° к излучающему, и поляризация, согласно формуле Левшина — Перрена

$$D_z = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3} = -\frac{1}{13} \quad \text{при} \quad \alpha = 60^\circ.$$

Действительно, побочный максимум выражен достаточно отчетливо у всех красителей с тремя ауксохромами. Значения отрицательной поляризации, наблюдаемой при коротковолновом возбуждении, близки к теоретическим.

В случае красителей, обладающих, согласно приписываемой им структурной формуле, вполне симметричным строением (парафуксин, кристаллический фиолетовый), следовало бы, как мы видели выше, ожидать степени поляризации, не превышающей $1/7$ и не меняющейся в исследуемом спектральном интервале. Однако спектры поглощения и поляризационные спектры этих красителей имеют в точности такой же характер, что и спектры красителей, имеющих несколько асимметричное строение. Можно думать, что это связано с неравноценностью ауксохромов молекулы в растворе, обусловленной тем, что солеобразующий анион связан преимущественно с каким-то одним из ауксохромов.

Таким образом, анализ поляризационных спектров позволяет, между прочим, высказать предположение о природе побочных максимумов в спектрах поглощения трифенилметановых красителей. Подобные максимумы наблюдаются и у других красителей, и природа их, которая, повидимому, может быть различной, неоднократно подвергалась дискуссии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Weigert, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* (3), 1, 100 (1920).
2. S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, *Zeits. f. Phys.* 16, 135 (1923).
3. E. Gaviola u. P. Pringsheim, *Zeits. f. Phys.* 24, 24 (1924); 25, 106 (1924).
4. А. Н. Севченко, *Труды ГОИ* 14, 65 (1941).
5. С. И. Вавилов, *Журн. прикл. физ.* 1926; *Zeits. f. Phys.* 32, 721 (1925).
6. S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, *Phys. Zeits.* 23, 173 (1923).
7. F. Perrin, *C. R.*, 180, 581 (1925); 182, 928 (1926).
8. W. L. Lewschin, *Zeits. f. Phys.* 32, 307 (1925).
9. F. Perrin, *Ann. de physique* 12, 169 (1929).
10. S. M. Mitra, *Zeits. f. Phys.* 97, 138 (1935), *Ind. Journ. Phys.* 13, 349 (1939).

11. П. П. Феофилов и Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **10**, 1372 (1940); Journ. of Phys. USSR **3**, 493 (1940).
12. Б. Я. Свешников, Труды ГОИ **12**, вып. 108 (1938).
13. E. Gaviola u. P. Pringsheim, Zeits. f. Phys. **24**, 24 (1924).
14. F. Weigert u. G. K  ppler, Zeits. f. Phys. **25**, 99 (1924).
15. W. L. Lewschin, Zeits. f. Phys. **26**, 274 (1924).
16. С. И. Вавилов и А. Н. Севченко, ДАН, **3**, 274 (1936).
17. F. Perrin, Ann. de physique **17**, 283 (1932).
18. С. И. Вавилов, ЖЭТФ, **13**, 13 (1943); С. И. Вавилов и П. П. Феофилов, ДАН, **34**, 243 (1942).
19. С. И. Вавилов, М. Д. Галанин и Ф. М. Пекерман, Доклад на 2-м Всесоюзном совещании по люминесценции, Изв. АН СССР (в печати).
20. С. И. Вавилов, ДАН, **42**, 344 (1944).
21. А. Н. Севченко, ДАН, **42**, 349 (1944); Journ. of Phys. USSR **8**, 163, (1944).
22. М. Д. Галанин, ДАН, **57**, 883 (1947).
23. Ф. М. Пекерман, Диссертация, ГОИ (1948).
24. П. П. Феофилов, Изв. АН СССР — (в печати).
25. См., например, A. Rubinowicz u. J. Blaton «Die Quadrupolstrahlung» Erg. d. exact. Naturwiss. **11**, 176 (1932).
26. O. Wiener, Wied. Ann. **40**, 203 (1890).
27. P. Drude u. W. Nernst, Wied. Ann. **45**, 460 (1892).
28. P. Sel  ny, Ann. d. Phys. **35**, 444 (1911), Zeits. f. Phys. **108**, 461 (1938); Phys. Rev. **56**, 477 (1939).
29. H. Ives a. T. Fry, Journ. Opt. Soc. Am. **23**, 74 (1933); Успехи физ. наук **14**, 104 (1934).
30. С. И. Вавилов, Изв. АН ОМАН, стр. 1451 (1932).
31. S. I. Wawilow u. E. M. Brumberg, Phys. Zeits. d. Sowjet. **3**, 103 (1933).
32. С. И. Вавилов, ДАН, **17**, 459 (1937).
33. O. Halpern a. E. Doermann, Phys. Rev. **52**, 937 (1937); **53**, 420 (1938); **55**, 486 (1939).
34. S. Freed a. S. Weissmann, Phys. Rev. **60**, 440 (1941).
35. С. И. Вавилов, ЖЭТФ, **10**, 1363 (1940).
36. П. П. Феофилов, ДАН, **44**, 159 (1944).
37. П. П. Феофилов ДАН, **55**, 407 (1947).
38. W. L. Lewschin, Zeits. f. Phys. **26**, 274 (1924).
39. P. Fr  hlich, Zeits. f. Phys. **35**, 193 (1926).
40. S. I. Wawilow, Zeits. f. Phys. **55**, 690 (1929).
41. S. Mitra, Ind. Journ. Phys. **8**, 171 (1933); I. Cahen, Journ. chim. phys. **30**, 420 (1933); L. Grisebach, Naturwiss, **22**, 633 (1934); Zeits. f. Phys. **101**, 13 (1936).
42. В. Л. Левшин, Труды ФИАН, **1**, вып. 4, 19 (1938).
43. П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **12**, 328 (1942); Journ. of Phys. USSR **7**, 68 (1943).
44. П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 317 (1945).
45. W. Kuhn, H. D  hrkop u. H. Martin, Zeits, phys. Chem. (13) **45**, 121 (1939).
46. S. Nikitin, C. R. **205**, 124, 1058 (1937).
47. P. Pringsheim et H. Vogel, Journ. de phys. et Radium **8**, 121 (1937).
48. П. П. Феофилов, ДАН, **57**, 343 (1947).
49. F. Perrin, Journ. de phys. **7**, 390 (1926).
50. П. П. Феофилов, ДАН, **45**, 387 (1944).
51. П. П. Феофилов, ДАН, **57**, 447 (1947).