

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

### ЗАКОН ВАВИЛОВА

*Б. И. Степанов*

25 января 1956 г. исполнилось пять лет со дня безвременной кончины крупнейшего учёного, выдающегося государственного и общественного деятеля, президента Академии наук СССР академика Сергея Ивановича Вавилова. Вся жизнь С. И. Вавилова связана с развитием советской науки. Он прокладывал в ней новые неизведанные пути, настойчиво вскрывая законы окружающего мира. С. И. Вавилов всегда уделял большое внимание применению достижений науки в народном хозяйстве и культуре страны, используя их для блага человечества.

С именем С. И. Вавилова навсегда связан один из важнейших разделов физической оптики — учение о люминесценции. Ему принадлежит формулировка основных понятий данной науки, в том числе научное определение самого понятия люминесценции, установление целого ряда принципиальных закономерностей, а также разработка основных специфических методов исследования люминесценции и основных вопросов теории явления. В те годы, когда С. И. Вавилов начинал заниматься люминесценцией, в учении о люминесценции господствовали совершенно ошибочные взгляды. В настоящее время учение о люминесценции представляет собой целую отрасль знания.

Центральное место в работах С. И. Вавилова по люминесценции занимают исследования выхода люминесценции. Настоящая статья ограничивается кратким изложением работ С. И. Вавилова, посвящённых в основном зависимости выхода от длины волны возбуждающего света, и современного состояния вопроса.

#### § 1. РАБОТЫ ВАВИЛОВА

Измерение выхода флуоресценции. В работах 1922 и 1924 гг.<sup>1,2</sup> С. И. Вавилов формулирует понятие выхода флуоресценции  $\Gamma$  как отношение энергии вторичного излучения (энергии флуоресценции) к энергии всего поглощённого излучения и производит

первое надёжное измерение этой величины. Значимость полученных результатов исключительно велика. До работ С. И. Вавилова существовало неверное представление даже о порядке величины выхода флуоресценции. Обычно считали, что люминесценция представляет собой второстепенное явление, сопровождающее основной процесс — превращение поглощённой энергии в тепло. Гельмгольц<sup>3</sup> считал, что коэффициент полезного действия флуоресценции водного раствора хинина равен  $1/1200$ . Видеман<sup>4</sup> оценил эту величину для бальеновой светящейся краски и получил значение  $1/22$ . Из теоретических представлений, развиваемых Лоренцом, также следовало, что  $\Gamma \ll 1$ .

Абсолютные измерения выхода флуоресценции и в настоящее время представляют большие трудности и проводятся чаще всего путём сравнения с уже изученным эталоном. В двадцатых годах эти трудности были особенно велики. Тем не менее, значения, полученные С. И. Вавиловым, отличаются высокой точностью и в течение четверти века служили единственным исходным материалом для всех последующих измерений. Значение выхода флуоресценции водного раствора флуоресцеина, полученное С. И. Вавиловым, равно 0,80. Тем самым было доказано, что значительная доля поглощённой энергии превращается в излучение, и обоснована возможность применения люминесценции для технических целей. Через 25 лет Аленцев<sup>5</sup> произвёл новые, более точные измерения и получил близкие значения.

Закон Вавилова. В 1922 г. С. И. Вавилов выполнил работу «Зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждающего света»<sup>1</sup>. Этим была поставлена целая проблема, которая и в настоящее время имеет первостепенное значение. Речь идёт о сущности тех процессов, которые происходят в сложных молекулах при поглощении и последующем испускании света. Между актом поглощения и актом испускания молекула некоторое короткое время (например,  $10^{-8}$  сек) находится в возбуждённом электронном состоянии. За это время в молекуле успевает произойти большое количество самых разнообразных процессов: перераспределение колебательной энергии внутри молекулы, частичное преобразование электронной энергии в колебательную энергию ядер, передача части энергии окружающей среде, а иногда и полная передача энергии возбуждения другим таким же молекулам. В ряде случаев за это время осуществляется сложный фотохимический процесс изменения структуры или распада молекулы.

С. И. Вавилов наметил и осуществил, в дальнейшем, широкую программу изучения этих процессов, измеряя выход флуоресценции и её длительность, поляризацию и спектры флуоресценции. При этом были использованы разнообразные способы вариаций условий опыта — изменение условий возбуждения (длины волны возбуждающего света), температуры и агрегатного состояния, свойств окружающей среды

(растворителя), добавление в раствор посторонних веществ и изменение концентрации самого вещества.

Изучение зависимости выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего света имеет особо важное значение. На рис. 1 приведена кривая  $\Gamma(\lambda_{\text{возб}})$ , полученная С. И. Вавиловым в 1927 г.<sup>6</sup>, — результаты этой работы стали классическими. По оси ординат отложен энергетический выход люминесценции водного раствора аммиачной соли флуоресцеина.

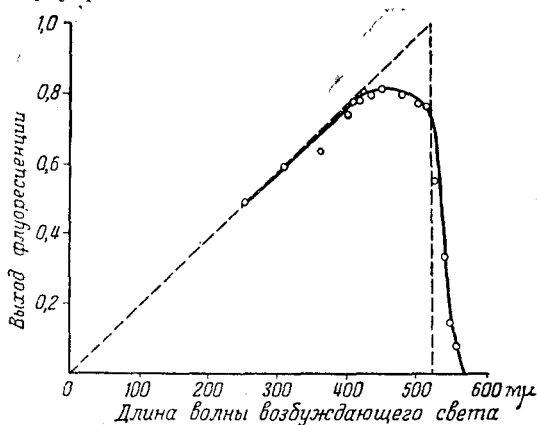


Рис. 1. Зависимость энергетического выхода флуоресценции раствора флуоресцеина +  $\text{NH}_4\text{OH}$  в воде от длины волны возбуждающего света (по данным С. И. Вавилова).

В начале, от 254 до 410  $\text{m}\mu$ , идет линейное нарастание выхода. Затем, в интервале от 410 до 510  $\text{m}\mu$ , он остаётся почти постоянным и, наконец, быстро падает. Используя простое соотношение между энергетическим и квантовым выходами флуоресценции

$$\Gamma = \mathcal{B} \frac{\nu_{\text{исп}}}{\nu_{\text{возб}}}, \quad (1)$$

С. И. Вавилов пришёл к выводу, что в области линейного возрастания энергетического выхода квантовый выход флуоресценции  $\mathcal{B}$  не зависит от частоты возбуждающего света.

Результаты, полученные С. И. Вавиловым для раствора флуоресцеина, подтвердились при изучении свечения растворов других сложных молекул<sup>7-9</sup>. Они справедливы и для многих объектов иной природы. В последнее время Аленцев<sup>10</sup> произвёл систематические исследования разных люминесцирующих веществ в жидком и твёрдом состоянии с различной степенью сложности и с различным механизмом свечения. Во всех случаях наблюдалось, что квантовый выход флуоресценции не зависит от частоты возбуждающего света в стоксовой области спектра возбуждения и начинает быстро падать

в области частот возбуждения, близких к максимуму полосы флуоресценции. Эта зависимость имеет универсальный характер и получила название закона Вавилова.

Рассмотрим сначала стоксово возбуждение. Следствия из закона Вавилова для этой части спектра возбуждения чрезвычайно важны. При поглощении света разных частот молекула попадает на разные колебательные уровни возбуждённого электронного состояния, обладает разными запасами колебательной энергии и, следовательно, разными свойствами. Тем не менее и положение спектра флуоресценции и, главное, его квантовый выход остаются неизменными. Отсюда можно сделать только один вывод — за время  $\tau$  пребывания молекул в возбуждённом состоянии происходят какие-то процессы, в результате которых перед актом испускания весь коллектив испускающих молекул оказывается в одном и том же исходном состоянии. С. И. Вавилов связывал это обстоятельство с влиянием растворителя, с наличием конденсированной фазы. В работе<sup>11</sup> он писал: «Наиболее законна и правильна точка зрения, в которой центр интереса свечения растворов усматривается в своеобразии этого вида фотолюминесценции, зависящей от свойств конденсированного растворителя и соответственно изменённой и обусловленной растворённой молекулы. Центр тяжести исследования при таком подходе сосредоточен на вопросах состояния жидкости в целом, её вязкости, псевдокристаллической структуры, замедленности броуновских перемещений, размытости энергетических уровней, электролитической диссоциации и пр. С такой точки зрения свечение растворов становится замечательным и едва ли чем-нибудь заменимым средством изучения жидкого состояния». Таким образом, по мнению С. И. Вавилова, при изучении флуоресценции растворов или других конденсированных сред мы изучаем свойства всего коллектива испускающих молекул как целого. Свойства отдельных молекул проявляются, но в усреднённой форме, и благодаря этому свойства свечения растворов во многих отношениях проще, чем свойства флуоресценции паров.

После классических работ, посвящённых выходу флуоресценции, С. И. Вавилов останавливает своё внимание на законах затухания и длительности свечения, как на одном из важнейших параметров, характеризующих люминесценцию. В целом ряде работ<sup>12</sup> он устанавливает принципиальное различие между флуоресценцией и фосфоресценцией. В работе<sup>13</sup>, проведённой совместно с Лёвшиным, доказывается, что свечение ураниловых солей затухает по экспоненциальному закону

$$W = W_0 e^{-t/\tau},$$

где  $W$  — мощность испускания, а  $\tau$  — средняя длительность возбуждённого состояния. Далее следует систематическая разработка прямых и косвенных методов определения длительности возбуждённого состояния<sup>14</sup>. Последняя была связана с глубоким и всесторонним

изучением тушения флуоресценции посторонними веществами и температурного тушения, а также поляризации люминесценции<sup>14, 15</sup>. В работах<sup>16, 11</sup> устанавливается важный экспериментальный факт, непосредственно примыкающий к закону Вавилова, — независимость длительности возбуждённого состояния растворов от длины волны возбуждающего света. В последующем этот результат подтверждён многими авторами. Однако, в отличие от спектра квантового выхода, в спектре длительности возбуждённого состояния не наблюдается изменений при переходе в антистоксову область спектра возбуждения. Это установлено Свешниковым<sup>17</sup> применительно к раствору флуоресцеина. Аналогичный результат получен недавно Непорентом и Борисевичем<sup>18</sup> для паров нескольких производных фталимида.

Тушение флуоресценции первого и второго рода. В двух работах 1936 г.<sup>19</sup> С. И. Вавилов выясняет взаимную связь квантового выхода флуоресценции и длительности возбуждённого состояния и устанавливает принципиально важное различие двух типов тушения флуоресценции. Процесс поглощения света может сопровождаться возбуждением электронной оболочки молекулы. Может случиться, однако, что электронное возбуждение не произойдёт и энергия падающего света пойдёт на ионизацию или диссоциацию молекулы или распределится по колебательно-вращательным степеням свободы. В трёх последних случаях люминесценция не возникнет и весь процесс будет восприниматься наблюдателем как тушение люминесценции. С. И. Вавилов назвал этот вид тушения тушением первого рода. Оно характеризуется большой быстротой и устанавливается за время, соизмеримое с периодом колебания молекулы ( $10^{-12}$  —  $10^{-14}$  сек). К тушению люминесценции второго рода С. И. Вавилов отнёс все процессы, приводящие к дезактивации возбуждённого электронного состояния после возбуждения электронной оболочки, например, удары второго рода или химические процессы с возбуждёнными молекулами. В настоящее время благодаря работам Теренина и его школы<sup>20, 21</sup> выяснено, что одним из важнейших процессов этого рода является превращение электронной энергии в энергию колебаний ядер, происходящее без испускания света. Все эти процессы зависят от длительности возбуждённого состояния и от свойств среды (концентрации тушащих веществ, температуры, вязкости и т. д.).

Кинетика тушения второго рода, очевидно, не зависит от тушения первого рода, так как последнее заканчивается до начала второго процесса. Обозначая через  $(1 - s)$  долю поглощённых квантов, расходящихся на тушение первого рода, С. И. Вавилов вводит понятие о чистом выходе тушения второго рода

$$\mathcal{B}' = \frac{N_{\text{исп}}}{s \cdot N_{\text{полг}}} \quad (2)$$

Здесь  $N_{\text{исп}}$  и  $N_{\text{полг}}$  — число актов испускания и поглощения. Истинный

квантовый выход равен:

$$\mathcal{B} = \frac{N_{\text{исп}}}{N_{\text{погл}}} \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует

$$\mathcal{B} = s\mathcal{B}' \quad (4)$$

При наличии спонтанного излучения формула (4) конкретизируется. В результате несложных вычислений С. И. Вавилов получает

$$\frac{\mathcal{B}}{\tau} = \text{const} \quad (5)$$

и

$$\mathcal{B} = \frac{s\tau}{\tau_0} \quad (6)$$

Здесь  $\tau_0$  — длительность возбуждённого электронного состояния при отсутствии тушения второго рода. Заметим, что вывод (5) и (6) справедлив только в том случае, если при тушении не изменяется вероятность перехода с излучением. Этот факт, специально отмеченный С. И. Вавиловым, иногда забывается, и формулам (5) и (6) придают излишне общее значение.

С. И. Вавилов обратил внимание, что уравнение (6) может служить основой экспериментального анализа природы тушения флуоресценции, поскольку  $\mathcal{B}$ ,  $\tau$  и, до известной степени,  $\tau_0$  доступны непосредственному или косвенному измерению. Во многих случаях соотношение (6) позволяет решить вопрос о принадлежности тушения к первому или второму роду, благодаря чему сразу отпадает ряд возможных толкований тушения (электролитическая диссоциация, коагуляция, химические процессы, высаливание и т. д.). Если при изменении условий возбуждения свечения (температуры, длины волны возбуждающего света, введения посторонних веществ, изменении концентрации и т. д.) значения  $\mathcal{B}$  и  $\tau$  изменяются параллельно (их отношение сохраняется неизменным), то тушение флуоресценции относится ко второму роду, т. е. связано с изменением свойств молекулы в возбуждённом состоянии. В противном случае тушение флуоресценции следует отнести к тушению первого рода.

С. И. Вавилов и его сотрудники<sup>11, 17, 19, 23, 24, 25, 27, 28</sup> применили этот метод для анализа многих конкретных типов тушения флуоресценции и получили весьма достоверные результаты. Тушение флуоресценции посторонними веществами относится ко второму роду<sup>17</sup>. То же самое можно сказать о температурном тушении<sup>23</sup>. Уменьшение выхода флуоресценции при увеличении концентрации, связанном с ассоциацией молекул, не сопровождается изменением  $\tau$  и относится к тушению первого рода. В этом случае увеличение концентрации приводит к возникновению нефлуоресцирующих (или иначе флуоресцирующих) димеров<sup>26, 27, 28</sup>. Люминесцентные свойства неассоциированных молекул остаются неизменными, но поглощение в димерах приводит к падению выхода.

Соотношение (6) позволяет сделать важные выводы относительно зависимости квантового выхода и длительности флуоресценции растворов от длины волны возбуждающего света. В стоксовой области спектра возбуждения  $\mathcal{R}$  и  $\tau$  постоянны. Уравнение (6) полностью удовлетворяется. Отсюда следует, что значения  $\mathcal{R}$  и  $\tau$  полностью определяются одним и тем же процессом перераспределения энергии, происходящем в возбуждённом состоянии. В антистоксовой области спектра возбуждения  $\mathcal{R}$  падает, а  $\tau$  сохраняется, и, следовательно, соотношение (6) не удовлетворяется. С. И. Вавилов<sup>22</sup> объяснил падение выхода тушением первого рода. Он предположил, что при антистоксовом возбуждении происходит сильное неактивное поглощение, не сопровождающееся возбуждением электронной оболочки и последующей флуоресценцией. Иначе говоря, при поглощении происходит возбуждение очень высоких колебательных уровней основного электронного состояния. Это предположение С. И. Вавилова, хотя и поддержанное рядом авторов<sup>18, 25, 26</sup>, долгое время оставалось непонятым. Действительно, в обычной литературе по спектроскопии утверждается, что оптические переходы внутри одного электронного состояния, связанные с большим изменением колебательной энергии, весьма маловероятны. Это справедливо, однако, только для простых систем. В сложных молекулах и других сложных системах неактивное поглощение может быть весьма значительным. В этих системах чрезвычайно велика ангармоничность потенциальной функции. Она проявляется в перераспределении колебательной энергии внутри молекулы, причём время перераспределения соизмеримо с периодом колебания. По мере роста ангармоничности вероятность переходов с большими значениями  $\Delta E_{\text{кол}}$  возрастает. В предельно сложных случаях, например в сером веществе<sup>29</sup>, вероятность поглощения кванта  $h\nu = \Delta E$  вообще не зависит от величины кванта.

Попытка термодинамического обоснования падения выхода флуоресценции при антистоксовом возбуждении. Падение квантового выхода флуоресценции при антистоксовом возбуждении должно получить правильное объяснение с точки зрения процессов, происходящих в отдельных молекулах. Такое объяснение встречается однако с серьёзными затруднениями и единое мнение до сих пор отсутствовало. Это привело к попыткам чисто феноменологического объяснения, основанного на применении второго начала термодинамики. Первые работы в этом направлении сделаны С. И. Вавиловым<sup>30</sup>. Дальнейшие исследования принадлежат Адировичу<sup>31</sup> и Ландау<sup>32</sup>. В стоксовой области спектра возбуждения квантовый выход растворов при уменьшении  $\nu_{\text{возб}}$  остаётся неизменным и поэтому, согласно (1), энергетический выход непрерывно возрастает. Если бы квантовый выход сохранял своё значение и при антистоксовом возбуждении, то энергетический выход мог бы возрасти до любой величины. Опыт показывает, что это не происходит, и после некоторой частоты  $\nu'_{\text{возб}}$ , лежащей вблизи максимума полосы

испускания, значение энергетического выхода начинает падать. Согласно (1) это сопряжено с ещё более быстрым падением квантового выхода. Если бы, исходя из термодинамики, удалось доказать, что энергетический выход не может превышать единицы, то это явилось бы доказательством неизбежности падения квантового выхода и своеобразным феноменологическим объяснением рассматриваемого явления.

Попытки доказательства соотношения

$$\Gamma \leq 1 \quad (7)$$

основывались главным образом на применении метода идеальных термодинамических циклов. Ряд таких циклов предложен С. И. Вавиловым, но наибольшее распространение приобрёл цикл, предложенный Адировичем. Адирович рассуждал следующим образом. Пусть внутри сосуда с зеркальными стенками находятся два люминофора. Допустим, что один из них трансформирует монохроматический свет частоты  $\nu$  в монохроматический свет частоты  $\nu'$  с выходом  $\Gamma_1 > 1$ , а второй производит обратную трансформацию с выходом  $\Gamma_2 = \frac{1}{\Gamma_1} < 1$ . Люминофоры находятся в контакте с тепловыми резервуарами, температуры которых равны  $T_1$  и  $T_2$ , причём  $T_1 \leq T_2$ . Каждый люминофор может быть по желанию открыт или закрыт от излучения зеркальной заслонкой, перемещение которой происходит перпендикулярно к нормали и не сопровождается работой против светового давления. Проще всего представить себе, что люминофоры нанесены изнутри на оба дна цилиндрической зеркальной полости, как это представлено на рис. 2.

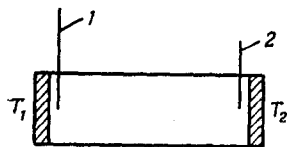


Рис. 2.

Пусть обе заслонки 1 и 2 закрыты и в сосуде находится монохроматическое излучение частоты  $\nu$ . Откроем первый люминофор. Это приведёт к поглощению света частоты  $\nu$  и испусканию света частоты  $\nu'$ , причём плотность энергии излучения, находящегося в полости, увеличится в  $\Gamma_1$  раз

$$u \rightarrow u\Gamma_1 > u. \quad (8)$$

Опустим теперь первую заслонку и проведём ту же операцию со вторым люминофором. В результате в полости будет восстановлено излучение частоты  $\nu$  с плотностью  $u$ , существовавшее в ней до проведения опыта:

$$\Gamma_1 u \rightarrow \Gamma_2 \Gamma_1 u \rightarrow u. \quad (9)$$

Единственный результат проведенного цикла состоит в передаче энергии  $(\Gamma_1 - 1) uV$  ( $V$  — объём сосуда) от резервуара с температурой  $T_1$  к резервуару с температурой  $T_2 > T_1$ , что противоречит второму началу термодинамики. Тем самым, по мнению Адировича, доказывается, что энергетический выход люминесценции не может превышать единицу.



Метод термодинамических циклов был подвергнут серьезной критике в ряде работ Прингсгейма<sup>33</sup>. Наиболее серьезные возражения приведены недавно Антоновым-Романовским, Степановым, Фоком и Хапалюком<sup>34</sup>. В своих рассуждениях Адирович предполагает неявно, что существует люминофор, способный нацело превращать свет частоты  $\nu'$  в счёт частоты  $\nu$ , т. е. поглощать только одну частоту  $\nu'$ , а испускать только одну частоту  $\nu$ . На самом деле такой люминофор термодинамически невозможен (даже при  $\Gamma \leq 1$ ). Вещество температуры  $T$ , поглощающее какую-либо частоту  $\nu$ , испускает её в соответствии с законом Кирхгофа. То же самое относится и к частоте  $\nu'$ . Поэтому после открытия первой заслонки в полости установится термодинамическое равновесие излучения и люминофора и будут присутствовать по крайней мере две частоты  $\nu$  и  $\nu'$  с плотностью, определяемой формулой Планка при температуре  $T_1$ . После выполнения второй операции в полости будет излучение тех же двух частот с соотношением плотностей, определяемым температурой  $T_2$ . Первоначальное состояние в полости (только одна частота  $\nu$ ) не восстановится. Невозможность существования люминофора, нацело преобразующего частоту  $\nu'$  в частоту  $\nu$ , можно доказать и следующим соображением. Если бы такой люминофор существовал в действительности, то, помещая его в изотермическую с ним полость, можно было бы накапливать излучение частоты  $\nu$ , уводя систему от состояния равновесия. Адирович в своих рассуждениях не учитывает неизбежного фона теплового излучения (в частотах  $\nu$  и  $\nu'$ ), который приводит к передаче тепла от горячего тела к холодному и может компенсировать обратную передачу, вызванную люминесценцией.

Аналогичные возражения можно выдвинуть и при рассмотрении других термодинамических циклов, предложенных в литературе. Все они не могут служить доказательством соотношения (7).

Ландау<sup>32</sup> рассматривал вопрос о выходе люминесценции с несколько иных точек зрения, учитывая изменение энтропии излучения. Его выводы справедливы только для преобразования одного монохроматического излучения в другое монохроматическое излучение, т. е. в том случае, когда спектры поглощения и испускания состоят из узких линий. Рассмотрение проблемы в случае поглощения и испускания сплошного спектра произвольного состава пока ещё отсутствует. Автор получил верхнюю границу для энергетического выхода люминесценции. На деле она не накладывает почти никаких ограничений, так как при достаточно малой плотности излучения сама граница стремится к бесконечности.

Не соглашаясь с С. И. Вавиловым, Прингсгейм<sup>33, 35</sup> высказал предположение, что энергетический выход может превышать единицу. Он рассуждал следующим образом. Допустим, что существует газ, молекулы которого в основном электронном состоянии обладают несколькими колебательными уровнями. Если мы осветим его светом

с энергией квантов, соответствующей расстоянию между возбужденным колебательным уровнем основного электронного состояния и самым нижним колебательным уровнем возбужденного электронного состояния ( $E_3 - E_2$ ), то в спектре испускания появятся антистоксовы линии, отвечающие переходам с этого уровня на более низкие колебательные уровни основного состояния ( $\nu_{31} = \frac{E_3 - E_1}{h}$ ). Квантовый выход в этой модели равен единице, и, следовательно, энергетический выход больше единицы.

Эта важная дискуссия, имеющая принципиальный интерес для всей проблемы антистоксовой флуоресценции, при жизни С. И. Вавилова не была закончена. Он вернулся к ней в своей последней работе<sup>36</sup>, опубликованной в Собрании Сочинений посмертно. В этой работе С. И. Вавилов приходит к выводу, что в большинстве реальных случаев энергетический выход действительно меньше единицы. Однако в случае разреженных паров можно ожидать появления антистоксовой флуоресценции с выходом, несколько превышающим единицу. Аналогичные явления можно наблюдать, по мнению С. И. Вавилова, при очень кратковременном возбуждении и непосредственно следующем за ним кратковременном наблюдении. Ниже будут описаны некоторые новые работы в этом направлении.

За последние годы С. И. Вавилов неоднократно обращался к вопросу о механизме антистоксовой флуоресценции и сделал ряд важных выводов. Он решительно оспаривал точку зрения Прингсгейма<sup>35</sup>, утверждающего, что при стоксовом и антистоксовом возбуждении возникает одно и то же возбужденное состояние, вследствие чего оба способа возбуждения принципиально ничем не отличаются друг от друга. С. И. Вавилов показал, что при антистоксовом возбуждении часть поглощенной энергии может превращаться в тепло непосредственно, чем и обуславливается невыполнение соотношения (6). Столь же решительно возражал он против мнения Прингсгейма, предполагающего, что антистоксово снижение выхода флуоресценции связано с влиянием растворителя. Эта точка зрения С. И. Вавилова окончательно подтвердилась в работе Непорента и Борисевича<sup>18</sup>, которые установили, что разреженные пары, как и растворы, обладают снижением выхода при антистоксовом возбуждении. С. И. Вавилов<sup>30, 37</sup> рассмотрел также температурную зависимость выхода при антистоксовом возбуждении и показал, в частности, что при  $T = 0$  выход должен равняться нулю, т. е. должен соблюдаться закон Стокса.

Определение люминесценции. С. И. Вавилову принадлежит точное научное определение понятия люминесценции<sup>38</sup>. Не всякое свечение есть люминесценция. Нужно отличать люминесценцию от простого теплового излучения, от релеевского рассеяния и отражения, от комбинационного рассеяния, от тормозного излучения и свечения Вавилова — Черенкова. Все эти типы свечений встре-

чаются в той или иной комбинации и нужно создать методики их экспериментального разделения. Тепловое излучение тел, т. е. излучение тел, находящихся в равновесии с окружающей средой, подчиняется закону Кирхгофа. Всякое нарушение равновесия в системе, вызванное внешним воздействием, приводит к изменению характера свечения. Однако действие внешнего возбуждения зависит от предшествующего состояния системы, т. е. от свойств среды, с которой она находилась в термодинамическом равновесии. Так, например, если температура среды очень велика, то малые внешние воздействия не смогут нарушить состояния равновесия и испускание системы будет попрежнему носить равновесный характер<sup>39</sup>. Если же температура мала, то внешнее воздействие приводит к значительному изменению состояния системы и появлению люминесценции. Полное испускание системы в какой-то мере включает в себя обычное тепловое испускание. Это обстоятельство, впервые отмеченное Видеманом<sup>40</sup>, особенно подробно обосновано С. И. Вавиловым. Таким образом, характерным признаком люминесценции служит превышение испускательной способности тела над его тепловым испусканием при равновесии.

Чтобы отличить люминесценцию от других типов неравновесного испускания, С. И. Вавилов внимательно рассмотрел целый ряд возможных признаков. Иногда предполагали, что в отличие от рассеяния и других типов свечения для люминесценции характерна полная независимость от способа возбуждения. С. И. Вавилов показал, что это несправедливо. Он показал также, что нельзя отличать люминесценцию по признаку некогерентности свечения. Наиболее характерным признаком люминесценции следует считать длительность свечения, т. е. наличие свечения после прекращения действия внешнего возбуждающего фактора. Люминесценция всегда связана с определённой (хотя и малой) длительностью пребывания атомов и молекул в возбуждённом состоянии. За это время в системе могут происходить самые разнообразные процессы. Все остальные типы неравновесного испускания характерны тем, что они возникают или исчезают практически мгновенно после начала или прекращения действия внешней причины (точнее, за время порядка светового колебания). Люминесценция обладает инерционностью; она не сразу возникает и не сразу прекращается. При наличии послесвечения в системе имеются самопроизвольно протекающие процессы, при отсутствии послесвечения — только вынужденные.

Таким образом, согласно определению С. И. Вавилова, люминесценция есть избыток над температурным испусканием тела в том случае, если этот избыток обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний. Это определение имело и имеет принципиальное значение для анализа экспериментальных фактов. Измерение временного интервала, разделяющего возбуждение

и испускание, позволяет установить природу свечения. Пользуясь этим методом, С. И. Вавилов решил несколько очень интересных задач<sup>38</sup>. Ему удалось, в частности, правильно интерпретировать основную сущность открытого в 1933 г. нового свечения Вавилова — Черенкова и доказать, что оно не принадлежит к люминесценции<sup>41</sup>.

## § 2. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОЛНОГО ИСПУСКАНИЯ С УЧЁТОМ ФОНА ТЕПЛОВОГО ИСПУСКАНИЯ

Согласно определению С. И. Вавилова люминесценция любых объектов всегда сопровождается некоторым тепловым испусканием. Существование этого теплового фона проявляется в той или иной степени при изучении любых характеристик люминесценции, в том числе и квантового выхода. Это особенно важно при высоких температурах или в области больших длин волн (инфракрасная область и радиоволны). Обычное выражение для выхода

$$\mathcal{B} = \frac{f}{f + d} \quad (10)$$

( $f$  — вероятность перехода с испусканием света,  $d$  — вероятность безизлучательного перехода), не учитывающее теплового фона, имеет определённые сравнительно узкие границы применимости. Так как полное испускание есть сумма двух типов испускания, то следует различать квантовый выход люминесценции и квантовый выход полного испускания. Выражение для квантового выхода полного испускания получено совсем недавно Степановым<sup>39</sup>, для квантового выхода люминесценции — Аленцевым, Антоновым-Романовским, Степановым и Фоком<sup>42</sup>. Неравновесный процесс — люминесценция — рассматривается при этом на основе предшествующего термодинамического равновесия.

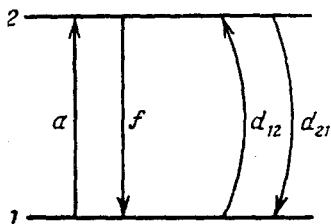


Рис. 3.

Квантовый выход испускания. Рассмотрим простейшую систему частиц с двумя уровнями энергии (рис. 3). Пусть до начала освещения система частиц находится в термодинамическом

равновесии с окружающей средой. Распределение частиц определяется обычными формулами Больцмана

$$n_1^{\text{равн}} = \frac{n}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}}, \quad n_2^{\text{равн}} = \frac{ne^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (11)$$

При равновесии соблюдается принцип детального равновесия — число актов испускания равно числу актов поглощения равновесного излучения  $\omega_0$ , всегда пронизывающего данный объём, а число неоптических переходов  $2 \rightarrow 1$  равно числу неоптических переходов  $1 \rightarrow 2$ .

Возможность осуществления термодинамического равновесия накладывает вполне определённые связи на константы, характеризующие данную систему. Это прежде всего соотношения между коэффициентами Эйнштейна:

$$B_{21} = B_{12} = B, \quad A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21} = A, \quad (12)$$

а также соотношения между вероятностями неоптических переходов

$$\frac{d_{12}}{d_{21}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (13)$$

Отношение вероятностей неоптических переходов зависит от температуры, так как они характеризуют взаимодействие с окружающей средой. Таким образом, из пяти констант  $B_{21}$ ,  $B_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $d_{21}$  и  $d_{12}$  только две являются независимыми. Значение одного из коэффициентов Эйнштейна определяется свойствами самой системы, значение постоянной  $d_{21} = d$ , кроме того, характером взаимодействия со средой.

Допустим теперь, что на нашу систему падает дополнительное излучение от внешнего источника. В результате поглощения и последующей флуоресценции тепловое равновесие будет нарушено, число частиц на первом уровне будет уменьшаться, число частиц на втором уровне — увеличиваться. Спустя некоторое время установится новое динамическое (но не термодинамическое) равновесие. Числа частиц  $n_1$  и  $n_2$  можно определить из условий

$$dn_2 = -dn_1 = an_1 dt + d_{12}n_1 dt - fn_2 dt - d_{21}n_2 dt = 0. \quad (14)$$

Здесь  $a = B(u_0 + S)$  и  $f = A + B(u_0 + S)$  — вероятности поглощения и испускания, если плотность излучения в окружающем объёме равна  $u = u_0 + S$ , где  $u_0$  — плотность равновесного излучения, существовавшего и до возбуждения, а  $S$  — плотность внешней радиации, нарушающей равновесие. Вероятности неоптических переходов от плотности излучения не зависят. Решая (14), получим:

$$\left. \begin{aligned} n_2 &= \frac{a + d e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{f + a + d \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} n = \\ &= \frac{B(u_0 + S) + d e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{A + 2B(u_0 + S) + d \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} n, \\ n_1 &= \frac{f + d}{f + a + d \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} n = \\ &= \frac{A + B(u_0 + S) + d}{A + 2B(u_0 + S) + d \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} n. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Пользуясь соотношениями (12) и (13) и значениями  $u_0$  по формуле Планка, можно показать, что при очень больших температурах формулы (15) переходят в обычные формулы (11), т. е. слабое внешнее воздействие не нарушает термодинамического равновесия внутри системы.

С помощью (15) нетрудно вычислить поглощение и выделение энергии по всем каналам. Полное поглощение падающей радиации за одну секунду равно  $BSn_1 - BSn_2$  (вынужденное испускание рассматривается здесь как отрицательное поглощение). Только эта разность измеряется на опыте. Наряду с поглощением падающей радиации  $S$  будет происходить и поглощение равновесной радиации  $Bu_0(n_1 - n_2)$ . Энергия самопроизвольного испускания за одну секунду равна  $An_2$ . Полное выделение тепла равно разности  $d_{21}n_2 - d_{12}n_1$ . Нетрудно показать, что полное поглощение всей световой энергии равно сумме энергии самопроизвольного испускания и выделяющейся тепловой энергии.

До включения возбуждения (т. е. при тепловом равновесии) тепловой баланс был равен нулю, количество выделяющегося тепла равнялось количеству поглощаемого тепла. После включения возбуждения выделение тепла  $d_{21}n_2$  превалирует над его поглощением  $d_{12}n_1$ . Выделение тепла происходит за счёт поглощаемой световой энергии. Все рассматриваемые величины зависят не только от констант самого вещества  $A$ ,  $B$ ,  $d$  и от плотности падающей радиации  $S$ , но и от отношения  $\frac{h\nu}{kT}$ . Изменение температуры может привести к сильному изменению характера протекающих процессов, особенно при малых  $\nu$ . В пределе, при  $T \rightarrow \infty$  ( $n_2 \rightarrow n_1$ ), падающая радиация перестаёт поглощаться и выделение тепла отсутствует.

Назовём квантовым выходом испускания отношение числа переходов с испусканием света к общему числу поглощённых квантов (за то же самое время)

$$\mathcal{R}_{\text{исп}} = \frac{An_2}{B(u_0 + S)(n_1 - n_2)}. \quad (16)$$

Для системы с двумя уровнями квантовый выход равен энергетическому выходу. Подставляя значения  $n_1$  и  $n_2$  из (15), получим:

$$\mathcal{R}_{\text{исп}} = \Gamma_{\text{исп}} = \frac{1 + \frac{d \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)}{A \left(1 + \frac{S}{u_0}\right)}}{1 + \frac{d}{A} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)}. \quad (17)$$

Отсюда следует, что для рассматриваемой системы выход испуска-

ния всегда меньше единицы. Он равен единице только при  $S=0$  или  $T \rightarrow \infty$  и при  $\frac{d}{A} \ll 1$ . Первые два случая соответствуют термодинамическому равновесию (число актов испускания равно числу актов поглощения). Третий случай соответствует полной изоляции от среды, в результате чего неоптические переходы вообще отсутствуют. Из (17) следует также, что выход испускания всегда несколько больше  $\frac{A}{A+d}$ . Он равен  $\frac{A}{A+d}$  при очень большой плотности падающей радиации  $S$  и одновременно больших  $\frac{h\nu}{kT}$ . В обоих этих случаях влиянием теплового фона излучения можно пренебречь. Именно с этим случаем мы сталкиваемся обычно при изучении люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Наиболее характерное следствие (17) — это зависимость выхода испускания от интенсивности падающего света. По мере увеличения  $S$  происходит всё большее нарушение теплового равновесия, непрерывное нарастание выделения тепла и уменьшение выхода испускания от 1 до  $\frac{A}{A+d}$ . Зависимость  $\mathcal{R}_{\text{исп}}$  от  $S$  особенно сильна при  $\frac{h\nu}{kT} < 1$ . В этом случае формулы, полученные без учёта фона теплового излучения, не имеют смысла. В предельном случае  $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ , т. е. в случае очень малых частот и очень высоких температур,  $\mathcal{R}_{\text{исп}} = 1$  независимо от величины вероятности безизлучательных переходов и, следовательно, превращение в тепло не происходит.

Зависимость  $\mathcal{R}_{\text{исп}}$  от  $S$  нужно учитывать и при  $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ , если интенсивность падающей радиации  $S$  лишь не намного больше плотности равновесного излучения  $u_0$ . Это обстоятельство нужно учитывать, например, когда поток лучистой энергии от одного источника света проходит через другой источник света, а также внутри источника света, отдельные части которого обладают различной температурой.

Квантовый выход люминесценции. Выражение (16) имеет серьёзное значение при расчётах баланса энергии. Однако в обычных условиях измеряется не квантовый выход испускания, а квантовый выход люминесценции. Любой приёмник лучистой энергии не регистрирует фона теплового испускания, соответствующего его температуре, так как находится с ним в равновесии, а регистрирует только отклонения от этого фона. Когда люминесцирующего тела нет, то на приёмник попадает тепловое излучение от стенок полости, где он находится. Если между ними поставить любое тело той же температуры, то оно преградит путь части

квантов, падавших на приёмник, но взамен их, по закону Кирхгофа, само будет посылать точно такое же количество. Все эти кванты приёмник не регистрирует. Таким образом, при определении энергии люминесценции, так же как и световой энергии, поглощаемой люминесцирующим телом, мы измеряем только избыток над тепловым излучением данной температуры.

Квантовый выход люминесценции нужно определить следующим образом:

$$\mathcal{R}_{\text{люм}} = \Gamma_{\text{люм}} = \frac{[(A + Bu_0)n_2 - Bu_0n_1] h\nu}{BS(n_1 - n_2) h\nu}. \quad (18)$$

В знаменателе стоит мощность внешнего излучения, поглощаемого внутри рассматриваемого объёма люминесцирующего вещества. В числителе (18)  $An_2$  есть число самопроизвольных переходов  $2 \rightarrow 1$  с испусканием света в единицу времени,  $Bu_0n_2$  — число переходов  $2 \rightarrow 1$ , вынужденных окружающим тепловым излучением с плотностью  $u_0$ . Это вынужденное испускание обладает длительностью, так как продолжается и после прекращения действия возбуждения до тех пор, пока число молекул в верхнем возбуждённом состоянии не спадёт до числа, соответствующего термодинамическому равновесию. В то же время вынужденное испускание  $BSn_2$  прекращается сразу же после выключения возбуждения. Кроме того, для изотропного вещества вынужденное испускание  $Bu_0n_2$  также изотропно, в то время как направление вынужденного испускания  $BSn_2$  совпадает с направлением падающей волны. Таким образом, член  $(A + Bu_0)n_2$  в числителе (18) представляет собой полное число квантов, испускаемых в единицу времени. Приёмник регистрирует только часть их, так как в системе происходит поглощение теплового излучения  $Bu_0n_1$ . Мощность люминесценции равна разности полной мощности испускания  $(A + Bu_0)n_2 h\nu$  и мощности, необходимой для сохранения существующего теплового излучения  $Bu_0n_1 h\nu$ .

Подставляя в (18) значения  $n_2$  и  $n_1$  из (15), получим:

$$\mathcal{R}_{\text{люм}} = \Gamma_{\text{люм}} = \frac{1}{1 + \frac{d}{A} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)}. \quad (19)$$

Из сравнения (19) и (17) следует, что квантовый выход люминесценции меньше квантового выхода испускания. Они практически совпадают для больших значений  $\frac{h\nu}{kT}$  и не очень больших значений  $d$  (для электронных переходов при  $T \sim 300 - 1000^\circ$ ). В инфракрасной области различие  $\mathcal{R}_{\text{люм}}$  и  $\mathcal{R}_{\text{исп}}$  может оказаться значительным.



Квантовый выход люминесценции (19), в отличие от квантового выхода испускания, не зависит от плотности возбуждающей радиации. При очень больших  $S$  выражения (19) и (17) совпадают, т. е. влияние теплового фона также не существенно. При  $d=0$ , т. е. при отсутствии неоптических переходов,  $\mathcal{R}_{\text{люм}} = 1$ . Величина  $\mathcal{R}_{\text{люм}}$  близка к единице, если температура очень велика или частота очень мала. Это означает попрежнему, что при таких условиях наличие внешнего излучения не нарушает равновесного распределения по уровням энергии, вследствие чего число актов тушения равно числу актов неоптического возбуждения, т. е. выделение тепла отсутствует.

При наиболее часто встречающихся условиях (электронные спектры и не высокая температура) формула (19) переходит в обычную формулу (10)

$$\mathcal{R}_{\text{люм}} = \mathcal{R}_{\text{исп}} = \frac{A}{A+d} = \frac{f}{f+d}.$$

### § 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ С ТРЕМЯ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ

Вопрос об энергетическом выходе люминесценции системы частиц с тремя уровнями энергии имеет принципиальное значение для теории закона С. И. Вавилова. Этот вопрос рассмотрен Антоновым-Романовским, Степановым, Фоком и Хапалюком<sup>34</sup>. Модель системы частиц с тремя уровнями энергии была предложена первоначально Прингсгеймом<sup>33</sup> для того, чтобы доказать возможность осуществления системы с энергетическим выходом, превышающим единицу. Хотя основное утверждение Прингсгейма многократно оспаривалось, сама модель не была рассмотрена и не было доказано, почему она не будет действовать. Рассуждения Прингсгейма были описаны в § 1.

Рассмотрим эту модель (рис. 4) значительно более подробно, с учётом безизлучательных переходов и фона теплового излучения. Не учитывать тепловой фон в данном случае вообще невозможно, так как само появление частиц на исходном уровне 2 связано с существованием теплового равновесия со средой. При  $T=0$  число частиц  $n_2$  и, следовательно, величина поглощения частоты  $\nu_{31}$  будут равны нулю. Введём следующие обозначения:  $\nu_{ji}$  — частота, соответствующая разности энергий уровней  $E_j - E_i$ ,  $c_{ij}$  — полная вероятность перехода между уровнями  $j$  и  $i$

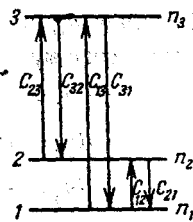


Рис. 4.

$$\left. \begin{aligned} c_{ij} &= B_{ij}u_{ij} + d_{ij} & (i < j), \\ c_{ij} &= A_{ij} + B_{ij}u_{ij} + d_{ij} & (i > j), \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$d_{ij}$  — вероятность неоптического перехода. Все вероятности рассчитываются на единицу времени. Вероятность оптического перехода равна  $c_{ij} - d_{ij}$ . Величины без штрихов относятся к системе в термодинамическом равновесии, со штрихами — к системе при возбуждении с частотой  $\nu_{32}$ . Как и для частиц с двумя уровнями, при включении возбуждения вероятности неоптических переходов не изменяются. Остаются неизменными и вероятности оптических переходов  $1 \rightarrow 2$  и  $1 \rightarrow 3$ . Существенно изменяются только вероятности переходов  $2 \rightarrow 3$ :

$$c'_{23} = c_{23} + B_{23}S; \quad c'_{32} = c_{32} + B_{32}S \quad (21)$$

$$(S = S_{23}, B_{23} = B_{32}).$$

Энергетический выход люминесценции рассматриваемой системы равен:

$$\Gamma_{\text{люм}} = \frac{[(c_{31} - d_{31})n_3 - (c_{13} - d_{13})n_1] \nu_{31} + [(c_{32} - d_{32})n_3 - (c_{23} - d_{23})n_2] \nu_{32}}{B_{23}(n_2 - n_3) \nu_{32}S} +$$

$$+ \frac{[(c_{21} - d_{21})n_2 - (c_{12} - d_{12})n_1] \nu_{21}}{B_{23}(n_2 - n_3) \nu_{32}S}. \quad (22)$$

Выражение (22) составлено по аналогии с (18). Каждая квадратная скобка числителя умножается на  $\nu_{ji}$  для перехода от числа квантов к мощности люминесценции данной частоты. Исходя из принципа детального равновесия, нетрудно доказать, что

$$\left. \begin{aligned} d_{ij} &= d_{ji} e^{-\frac{h\nu_{ji}}{kT}} & (j > i), \\ c_{ij} &= c_{ji} e^{-\frac{h\nu_{ji}}{kT}} & (j > i). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Значения  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  при наличии возбуждения можно определить, решая систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} dn_1 &= -(c_{12} + c_{13})n_1 dt + c_{21}n_2 dt + c_{31}n_3 dt = 0, \\ dn_2 &= +c_{12}n_1 dt - (c'_{23} + c_{21})n_2 dt + c'_{32}n_3 dt = 0, \\ dn_3 &= +c_{13}n_1 dt + c'_{23}n_2 dt - (c_{31} + c'_{32})n_3 dt = 0, \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = n.$$

Отсюда следует:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n_1^{\text{равн}} + \Delta n; \\ n_2 &= n_2^{\text{равн}} - (1 + \alpha) \Delta n; \\ n_3 &= n_3^{\text{равн}} + \alpha \Delta n, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

где

$$\Delta n = \frac{(c_{31} - c_{21}) \left( e^{-\frac{h\nu_{31}}{kT}} - e^{-\frac{h\nu_{31}}{kT}} \right) B_{23} S}{\left( 1 + e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT}} + e^{-\frac{h\nu_{31}}{kT}} \right)} \times$$

$$\times \frac{n}{c \left( 1 + e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT}} + e^{-\frac{h\nu_{31}}{kT}} \right) + B_{23} S (c_{21} + 2c_{12} + c_{31} + 2c_{13})},$$

$$\alpha = \frac{c_{13} + c_{21} + c_{12}}{c_{31} - c_{21}}; \quad c = c_{21}c_{31} + c_{21}c_{32} + c_{31}c_{32}e^{-\frac{h\nu_{32}}{kT}}.$$

Подставляя (25) в (22), получим выражение для энергетического выхода люминесценции

$$\Gamma_{\text{люм}} = 1 - \frac{d_{31}c_{21} \frac{\nu_{13}}{\nu_{32}} + d_{32} \left( c_{21} + c_{31}e^{-\frac{h\nu_{32}}{kT}} \right) - d_{21}c_{31} \frac{\nu_{21}}{\nu_{32}}}{c_{21}c_{32} + c_{21}c_{31} + c_{32}c_{31}e^{-\frac{h\nu_{32}}{kT}}}. \quad (26)$$

Как и в случае системы частиц с двумя уровнями энергии, выход люминесценции не зависит от плотности падающей радиации  $S$ .

При  $d_{31} = d_{32} = d_{21} = 0$  энергетический выход люминесценции такой модели равен единице ( $\Gamma_{\text{люм}} = 1$ ). Такой результат, вообще говоря, очевиден, так как при  $d_{31} = d_{32} = d_{21} = 0$  световая энергия не может превращаться в тепло.

Предположим теперь, что вероятности безизлучательных переходов не равны нулю. В числителе дроби (26) имеется отрицательный член  $-d_{21}c_{31} \frac{\nu_{21}}{\nu_{32}}$ . Знаменатель этой дроби всегда положителен,

и, следовательно, при достаточно малых  $d_{31}$  и  $d_{32}$  может получиться  $\Gamma_{\text{люм}} > 1$ . Значения параметров  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ , а также  $d_{21}$  определяются свойствами данной конкретной системы и вполне возможно, что системы с малыми  $d_{31}$  и  $d_{32}$  существуют в действительности. Таким образом, приведённый расчёт показывает, что в некоторых системах энергетический выход может превышать единицу.

Аналогичный расчёт, проведённый Хапалюком и Степановым для системы с четырьмя уровнями, показывает, что полученный результат имеет общее значение. При определённых соотношениях между постоянными энергетический выход может превышать единицу.

Системы, обладающие энергетическим выходом, превышающим единицу, термодинамически вполне возможны. При этом не происходит никакого нарушения второго начала термодинамики. Весь процесс в целом попрежнему сводится к передаче энергии от источника света с температурой  $T'$  всей системе частиц вместе с окружающей их средой, находящейся при температуре  $T < T'$ . Он сопровождается своеобразными внутренними превращениями энергии в

системе частиц и окружающей среды. В процессе люминесценции световая энергия, испускаемая частицами, больше, чем энергия, поглощаемая ими. Эта энергия черпается за счёт колебательной энергии (или тепловой энергии другого типа) самих частиц и передаётся окружающей среде, находящейся при температуре  $T$  (а не источнику света, находящемуся при температуре  $T' > T$ , что было бы эквивалентно нарушению второго начала термодинамики). В то же время весь процесс носит стационарный характер и, следовательно, запас колебательной энергии непрерывно пополняется за счёт взаимодействия с той же самой средой. Налицо обычные превращения энергии в условиях неравновесного стационарного процесса.

Прингстейм предположил, что при выходе  $\Gamma > 1$ , осуществленном в его модели, происходит охлаждение системы частиц и весь процесс эквивалентен действию холодильной машины. Это предположение в основном справедливо, хотя и требует некоторых уточнений. В данном случае распределение частиц по уровням энергии сильно отличается от равновесного (при включении внешнего возбуждения) и поэтому понятие температуры вообще неприменимо. Кроме того, средний запас энергии всех частиц не уменьшается, а, как правило, увеличивается. Тем не менее температура среды, непосредственно окружающей исследуемую систему частиц (например, стенок стеклянной кюветы) действительно уменьшается. Вокруг системы частиц образуется постоянный градиент температуры, обеспечивающий непрерывный приток тепла и компенсирующий потерю энергии за счёт испускания (с выходом  $\Gamma > 1$ ). Отсюда следует, что вещество с  $\Gamma > 1$  можно сравнить не с самим холодильником, а с рабочим веществом (охлаждающим агентом) холодильника.

Таким образом, возможность существования объектов с энергетическим выходом, большим единицы, можно считать доказанной. Вероятнее всего, что такими объектами будут некоторые атомы, а не молекулы. Тем самым общее термодинамическое обоснование падения выхода при уменьшении  $\nu_{\text{возб}}$  (в пределах антистоксовой области) оказывается невозможным. Это не отрицает, конечно, самого экспериментального факта — во всех исследованных сложных системах энергетический выход действительно меньше единицы.

#### § 4. ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В цитированной работе Антонова-Романовского, Степанова, Фока и Хапалюка введено новое важное понятие — отрицательная люминесценция. Смысл этого понятия выясняется при анализе формул (25), характеризующих распределение частиц по уровням энергии при включении внешнего возбуждения. Согласно (25) под действием возбуждения число частиц на уровнях 2 всегда уменьшается, на уровнях 3 всегда увеличивается ( $\alpha \Delta n$  — положительно). Уменьшение  $n_2 - n_2^{\text{равн}}$  всегда больше (по абсолютной величине) изменения  $n_1 - n_1^{\text{равн}}$ .

Это перераспределение частиц по уровням энергии непосредственно и весьма своеобразно проявляется в спектре люминесценции.

Вычислим мощность испускания нашей системы для частот  $\nu_{21}$ ,  $\nu_{31}$  и  $\nu_{32}$ , воспринимаемую приёмником, температура которого совпадает с температурой среды. До включения возбуждения в полости, где находятся система частиц и приёмник излучения, имеется полное термодинамическое равновесие и последний ничего не регистрирует. В этом случае все три величины

$$\left. \begin{aligned} W_{\text{люм}}(\nu_{31}) &= [(A_{31}n_3 + B_{31}u_{31}n_3) - B_{13}u_{31}n_1] h\nu_{31}, \\ W_{\text{люм}}(\nu_{32}) &= [(A_{32}n_3 + B_{32}u_{32}n_3) - B_{23}u_{32}n_2] h\nu_{32}, \\ W_{\text{люм}}(\nu_{21}) &= [(A_{21}n_2 + B_{21}u_{21}n_2) - B_{12}u_{21}n_1] h\nu_{21} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

равны нулю. Они представляют собой разности мощностей испускания частот  $\nu_{31}$ ,  $\nu_{32}$  и  $\nu_{21}$  и мощностей поглощения теплового излучения. После включения возбуждения и установления стационарного режима значения  $n_i$  изменятся ( $n_i^{\text{равн}} \rightarrow n_i$ ), что приведёт к изменению всех трёх мощностей люминесценции, регистрируемых приёмником. Подставляя в (27) значения  $n_i'$  из (25), получим:

$$\left. \begin{aligned} W_{\text{люм}}(\nu_{31}) &= \\ &= Yh\nu_{31} (A_{31} + B_{31}u_{31}) B_{32} S c_{21} e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_{32}}{kT}} \right), \\ W_{\text{люм}}(\nu_{32}) &= \\ &= Yh\nu_{32} (A_{32} + B_{32}u_{32}) B_{32} S (c_{13} + c_{12}) \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_{32}}{kT}} \right), \\ W_{\text{люм}}(\nu_{21}) &= \\ &= -Yh\nu_{21} (A_{21} + B_{21}u_{21}) B_{32} S c_{31} e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_{32}}{kT}} \right), \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

где

$$Y = \frac{1}{c \left( 1 + e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT}} + e^{-\frac{h\nu_{31}}{kT}} \right) + B_{32} S (c_{21} + 2c_{12} + 2c_{13} + c_{31})}.$$

Отсюда следует, что мощность люминесценции частот  $\nu_{31}$  и  $\nu_{32}$  положительна. В то же время мощность люминесценции частоты  $\nu_{21}$  отрицательна. В соответствии с определением С. И. Вавилова люминесценцией называется превышение полного испускания над тепловым излучением. В полости, где находится рассматриваемая система частиц, существует некоторый избыток квантов  $h\nu_{31}$  и  $h\nu_{32}$  по

сравнению с числом квантов, имевшимся при тепловом равновесии (до возбуждения). В то же время число квантов  $h\nu_{21}$  будет меньше числа квантов, соответствующих равновесию. Для частот  $\nu_{31}$  и  $\nu_{32}$  приёмник регистрирует положительную люминесценцию, для частот  $\nu_{21}$  — отрицательную люминесценцию.

Отрицательная люминесценция пока ещё не обнаружена на опыте. Чтобы измерить её, нужно работать при высоких температурах, применять мощный источник падающей радиации и пользоваться очень чувствительным приёмником энергии излучения. Если приёмник обладает той же температурой, что и вся система, то он будет давать отрицательные отсчёты. Это означает, что число квантов, испускаемых самим приёмником, больше числа квантов, падающих на приёмник со стороны люминесцирующего вещества.

Нетрудно показать, что отрицательная люминесценция представляет собой широко распространённое, хотя обычно и мало заметное явление. Всякое внешнее воздействие на любую систему приводит к нарушению теплового равновесия, к изменению распределения по уровням энергии. Если до внешнего воздействия испускание системы характеризовалось обычным тепловым испусканием, то после воздействия оно будет видоизменено. Для одних частот мощность испускания будет больше мощности равновесного испускания, для других меньше её. Во всех последних случаях проявляется отрицательная люминесценция.

#### § 5. ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

Как было подчёркнуто в § 1, закон Вавилова сформулирован только для конденсированных систем. В разреженных парах обмен энергией со средой отсутствует (за время пребывания в возбуждённом состоянии). Неслучайно поэтому, исследования люминесценции паров сложных молекул, произведённые Непорентом <sup>21</sup>, позволили обнаружить новую закономерность: при понижении  $\nu_{\text{возб}}$  в пределах стоксовской области квантовый выход постепенно увеличивается. При переходе в область  $\nu_{\text{возб}} < \nu'_{\text{возб}}$  квантовый выход паров быстро падает (так же как в растворах). На рис. 5 приведена, для примера, кривая  $\mathcal{R}(\nu_{\text{возб}})$ , полученная Непорентом и Борисевичем <sup>18</sup> для паров 3-аминофталимида.

Правильное объяснение зависимости  $\mathcal{R}(\nu_{\text{возб}})$  применительно к стоксову возбуждению дано Непорентом <sup>21</sup>. Он показал, что вероятность безизлучательного превращения электронной энергии возбуждения в энергию колебания ядер быстро растёт по мере увеличения запаса колебательной энергии возбуждённой молекулы  $E_{\text{кол}}^*$ . На основе этого предположения ему удалось объяснить и многие другие важные экспериментальные факты. Непорент предположил также, что вероятности оптических переходов не зависят от  $E_{\text{кол}}^*$ . Послед-

нее предположение иногда справедливо, но иногда может и нарушаться.

Вероятности переходов с испусканием  $f(E_{\text{кол}}^*)$  и переходов без испускания  $d(E_{\text{кол}}^*)$  являются основными характеристиками возбуждённого состояния сложной молекулы. Если они известны, то, зная, кроме того, распределение возбуждённых молекул по запасам колебательной энергии  $\rho^*(E_{\text{кол}}^*)$ , можно рассчитать квантовый выход флуоресценции, длительность возбуждённого состояния, их зависимость от температуры и длины волны возбуждающего света, а также многие другие характеристики люминесценции. Вероятности переходов  $f(E_{\text{кол}}^*)$  и  $d(E_{\text{кол}}^*)$  определяются внутренними свойствами молекулы; функция распределения  $\rho^*(E_{\text{кол}}^*)$  зависит, кроме того, от условий возбуждения и характера окружающей среды. Изучение выхода флуоресценции, а также длительности возбуждённого электронного состояния, очень чувствительных к различным внешним воздействиям представляет собой важнейшее средство для определения  $f(E_{\text{кол}}^*)$  и  $d(E_{\text{кол}}^*)$  и для выяснения сущности процессов, происходящих в возбуждённой молекуле. Законы флуоресценции растворов и разреженных паров сильно отличаются друг от друга. Как указывал С. И. Вавилов, для растворов характерно сильное взаимодействие между возбуждёнными молекулами и растворителем. Это взаимодействие проявляется в передаче среде избытка колебательной энергии  $h\nu_{\text{возб}} - h\nu_{\text{эл}}$ , выделяющейся в процессе поглощения, и установлении стационарного распределения по колебательным уровням возбуждённых молекул. Точное выражение для квантового выхода растворов с учётом обмена энергией получено в работе <sup>43</sup> \*):

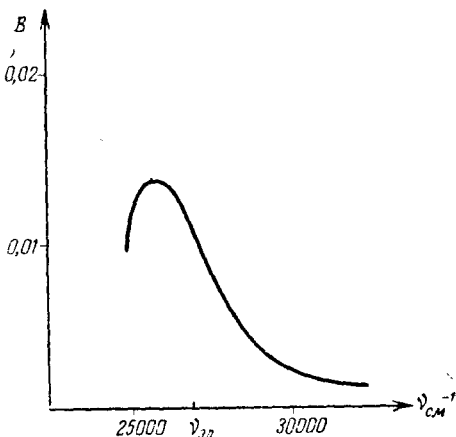


Рис. 5. Зависимость квантового выхода флуоресценции паров 3-аминофталимида при  $t = 216^\circ \text{C}$  от частоты возбуждающего света.

$$[\mathcal{R} = s \frac{\bar{f}}{\bar{f} + \bar{d}} \approx s \frac{f(\bar{E}_{\text{кол}}^*)}{f(E_{\text{кол}}^*) + d(E_{\text{кол}}^*)}] \quad (29)$$

\*) В формуле (29) и последующих формулах не учитывается фон теплового излучения. При работе в видимой области спектра он не существен.

Здесь  $s$  — множитель, учитывающий тушение первого рода, а

$$\bar{f} = \int f(E_{\text{кол}}^*) \rho^*(E_{\text{кол}}^*) dE_{\text{кол}}^* \quad (30)$$

и

$$\bar{d} = \int d(E_{\text{кол}}^*) \rho^*(E_{\text{кол}}^*) dE_{\text{кол}}^* \quad (31)$$

— вероятности переходов, усреднённые по всем значениям  $E_{\text{кол}}^*$  и характеризующие весь коллектив молекул, как целое. Формула (29) верна, если при всех  $E_{\text{кол}}^*$  вероятность обмена энергией с раствором больше вероятностей  $f(E_{\text{кол}}^*)$  и  $d(E_{\text{кол}}^*)$ . Из (29)—(31) следует, что обмен колебательной энергией с растворителем, если он достаточно велик, приводит к усреднению всех оптических характеристик молекулы и прежде всего вероятностей переходов между уровнями энергии. В результате взаимодействия с растворителем индивидуальные свойства отдельных молекул, обладающих разным запасом колебательной энергии, полностью утрачиваются (усредняются), и раствор флуоресцирует как единая целостная система.

В достаточно сильно разреженных парах, с которыми работал Непорент, столкновения между молекулами достаточно редки, вследствие чего возбуждённая молекула сохраняет весь запас колебательной энергии вплоть до перехода в нижнее электронное состояние. Согласно <sup>43</sup> квантовый выход паров равен

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= s \int \frac{f(E_{\text{кол}}^*)}{f(E_{\text{кол}}^*) + d(E_{\text{кол}}^*)} \rho^*(E_{\text{кол}}^*) dE_{\text{кол}}^* = \\ &= s \left[ \frac{f(E_{\text{кол}}^*)}{f(E_{\text{кол}}^*) + d(E_{\text{кол}}^*)} \right]_{\text{ср}} \cong s \frac{f(\bar{E}_{\text{кол}}^*)}{f(\bar{E}_{\text{кол}}^*) + d(\bar{E}_{\text{кол}}^*)}, \end{aligned} \quad (32)$$

где  $\bar{E}_{\text{кол}}^*$  (пар) =  $\bar{E}_{\text{кол}}^*$  (раств) +  $h\nu_{\text{возб}} - h\nu_{\text{эл}}$ . Если

$$\frac{dd(E_{\text{кол}}^*)}{dE_{\text{кол}}^*} > 0, \quad (33)$$

то при увеличении  $\nu_{\text{возб}}$  происходит увеличение  $\bar{E}_{\text{кол}}^*$  и, следовательно, увеличение  $d$ .

С помощью формул (29)—(33) нетрудно объяснить также температурное тушение флуоресценции, т. е. падение выхода по мере повышения температуры. При увеличении температуры происходит изменение функции распределения молекул по запасам колебательной энергии, средняя колебательная энергия возбуждённых молекул всегда увеличивается. Если условие (33) соблюдается, то увеличение  $\bar{E}_{\text{кол}}^*$  сопровождается увеличением  $d(\bar{E}_{\text{кол}}^*)$  и уменьшением вы-



хода. В ряде работ Левшина<sup>26, 44</sup>, Галанина<sup>23</sup>, Севченко<sup>24, 45</sup> и других авторов установлено, что квантовый выход сохраняется неизменным при низких температурах и быстро падает при высоких температурах. Отсюда следует, что вероятности безизлучательных переходов начинают расти только при достаточно больших  $E_{\text{кол}}^*$ . Температурное тушение является внутримолекулярным процессом; оно наблюдается и в парах\* и в растворах, причём влияние растворителя имеет второстепенное значение.

Между квантовым выходом флуоресценции и длительностью возбуждённого состояния существует вполне определённая связь: растворы

$$\frac{\mathcal{B}}{\tau} = s\bar{f} = s \int f(E_{\text{кол}}^*) \rho^*(E_{\text{кол}}^*) dE_{\text{кол}}^* \cong s f(\bar{E}_{\text{кол}}^*), \quad (34)$$

пары

$$\frac{\mathcal{B}}{\tau} = s \left\{ \frac{f(E_{\text{кол}}^*)}{[f(E_{\text{кол}}^*) + d(E_{\text{кол}}^*)]^2} \right\}_{\text{ср}} : \left\{ \left[ \frac{f(E_{\text{кол}}^*)}{f(E_{\text{кол}}^*) + d(E_{\text{кол}}^*)} \right]^2 \right\}_{\text{ср}}. \quad (35)$$

Эти формулы получены Степановым<sup>43</sup>. Они эквивалентны формуле (5), выведенной С. И. Вавиловым, но учитывают возможную зависимость вероятностей оптических переходов от запаса колебательной энергии возбуждённой молекулы, а также различие паров и растворов. При монохроматическом возбуждении, т. е. при достаточной остроте максимума функции  $\rho^*(E_{\text{кол}}^*)$ , выражение (35) близко к (34).

Соотношение (34) показывает, что отношение  $\frac{\mathcal{B}}{\tau}$  в растворах не зависит от вероятностей безизлучательных переходов. При изменении  $d$  путём введения в раствор посторонних тушащих веществ значения  $\mathcal{B}$  и  $\tau$  изменяются одинаково и их отношение сохраняется.

В парах отношение  $\frac{\mathcal{B}}{\tau}$  может зависеть от вероятностей безизлучательных переходов. Из (34) следует, что отношение  $\frac{\mathcal{B}}{\tau}$  для растворов может изменяться только при изменении вида распределения  $\rho^*(E_{\text{кол}}^*)$ , т. е. зависит только от температуры. Опыт показывает,

что отношение  $\frac{\mathcal{B}}{\tau}$  неизменно в широком интервале температур. Для растворов родамина Б в спирте и глицерине оно постоянно от  $-50^\circ\text{C}$  до  $+50^\circ\text{C}$  (Галанин<sup>23</sup>). При более высоких температурах падение  $\tau$  относительно замедляется и отношение  $\frac{\mathcal{B}}{\tau}$  начинает уменьшаться. Это доказывает, что при малых  $E_{\text{кол}}^*$  вероятность безизлучательного перехода  $f$  не зависит от  $E_{\text{кол}}^*$ . При более высоких  $E_{\text{кол}}^*$  значение  $f$  начинает зависеть от  $E_{\text{кол}}^*$  (в случае родамина Б — убывать).

## § 6. ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ПАРОВ ПЕРЕХОД К РАСТВОРАМ

Как мы видели выше, законы флуоресценции паров и растворов сложных молекул (прежде всего зависимости квантового выхода от частоты возбуждающего света) заметно отличаются друг от друга. В процессе флуоресценции паров обнаруживается индивидуальность возбуждённых молекул, обладающих тем или иным запасом колебательной энергии. В процессе флуоресценции растворов все флуоресцирующие молекулы вместе с молекулами растворителя проявляются как нечто целое; свойства отдельных излучающих центров усредняются.

С целью изучения промежуточных состояний между разреженным газом и раствором Непорент<sup>21</sup> исследовал флуоресценцию паров органических молекул с добавлением некоторых постоянных газов ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_5H_{12}$  и др.)<sup>\*</sup>). Возбуждение проводилось различными частотами в стоксовой области спектра возбуждения. На

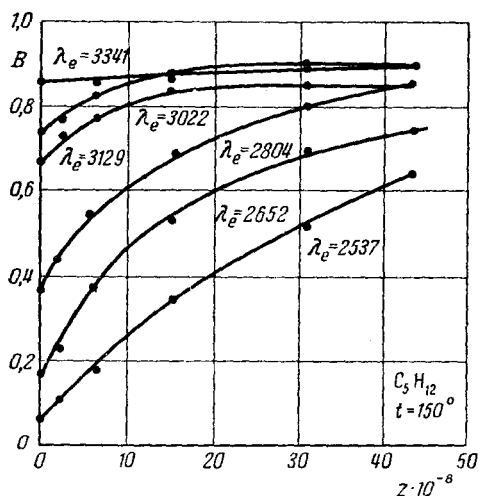


Рис. 6. Квантовый выход флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина в зависимости от давления постороннего газа при возбуждении различными длинами волн.

рис. 6 приведены кривые зависимости квантового выхода флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина от давления постороннего газа — пентана. По оси абсцисс отложены числа  $Z$  столкновений возбуждённой молекулы  $\beta$ -нафтиламина с молекулами постороннего газа (в расчёте на 1 секунду). Различные кривые соответствуют разным  $\lambda_{\text{возб}}$ . Из рисунка следует, что по мере увеличения давления посторонних газов квантовый выход увеличивается. Усиление флуоресценции особенно заметно при небольших  $Z$ . При дальнейшем увеличении  $Z$  рост выхода замедляется и, наконец, вовсе прекращается.

Усиливающее действие посторонних газов возрастает при увеличении поглощаемого кванта, т. е. при увеличении запаса колебательной энергии возбуждённых молекул. При малых  $\nu_{\text{возб}}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 3341 \text{ Å}$ ) квантовый выход сам по себе достаточно велик и усиливающее действие пен-

<sup>\*</sup>) Мы не рассматриваем здесь влияние тушащих газов, например, кислорода. В этом случае проявляются иные закономерности, которые выходят за рамки настоящей статьи.

тана незначительно; для больших  $\nu_{\text{возб}}$  квантовый выход при  $Z=0$  очень мал и посторонние газы увеличивают его в несколько раз.

Усиление флуоресценции паров под действием посторонних газов характерно не только для  $\beta$ -нафтиламина, но и для сложных молекул фталимида<sup>18, 46</sup>. Оно наблюдалось даже для сравнительно простой молекулы анилина<sup>21</sup>.

Увеличение давления постороннего газа, приводящее к увеличению квантового выхода, сопровождается одновременным увеличением длительности возбуждённого состояния. Этот эффект наблюдался Кемом и Реллефсоном<sup>47</sup>.

Непорент правильно объяснил все указанные факты, учитывая зависимость вероятности безизлучательных переходов от запаса колебательной энергии возбуждённых молекул. Рассматриваемое явление тесно связано со всеми другими особенностями флуоресценции паров и растворов и позволяет трактовать их с единой точки зрения. Увеличение квантового выхода при увеличении давления посторонних газов определяется изменением функции распределения возбуждённых молекул пара по запасам колебательной энергии. При возбуждении молекул пара излучением с частотами  $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$  они приобретают избыток колебательной энергии, равный  $h\nu_{\text{возб}} - h\nu_{\text{эл}}$ . Средняя энергия всех возбуждённых молекул увеличивается на ту же величину. При отсутствии посторонних газов квантовый выход определяется формулой (32). В процессе столкновений с молекулами постороннего вещества возбуждённые молекулы будут отдавать им некоторую часть своего избытка колебательной энергии. В результате их средняя колебательная энергия и, следовательно, вероятности внутренних безизлучательных переходов уменьшаются. При соблюдении (33) в соответствии с (32) это приведёт к возрастанию квантового выхода и увеличению длительности возбуждённого состояния.

За время своего существования возбуждённая молекула может испытать целый ряд упругих столкновений. Чем больше их число, т. е. чем больше давление постороннего газа, тем больше потеря колебательной энергии и тем больше увеличение квантового выхода. Действие посторонних газов особенно эффективно при малых давлениях. Дальнейшее увеличение давления даёт всё меньший эффект. Этот результат естественен. Возбуждённая молекула может потерять при столкновениях только избыток колебательной энергии. Как только средняя колебательная энергия возбуждённой молекулы сравняется со средней колебательной энергией невозбуждённой молекулы, то она полностью стабилизуется и дальнейшие столкновения не будут эффективными.

Усиление флуоресценции при действии посторонних веществ характерно только для паров и не наблюдается в растворах. В растворах роль посторонних веществ играют молекулы растворителя, причём в результате передачи колебательной энергии молекулам

растворителя вид функции распределения в верхнем состоянии такой же, как и в нижнем состоянии. С этой точки зрения оптические свойства паров при высоких давлениях постороннего вещества эквивалентны оптическим свойствам растворов.

Полученный вывод наглядно подтверждается данными рис. 7, взятого из работы Борисевича<sup>46</sup>. На рисунке в едином масштабе приведены значения выхода флуоресценции паров 3,6-диаминофталимида в отсутствие посторонних газов и с добавлением пентана при

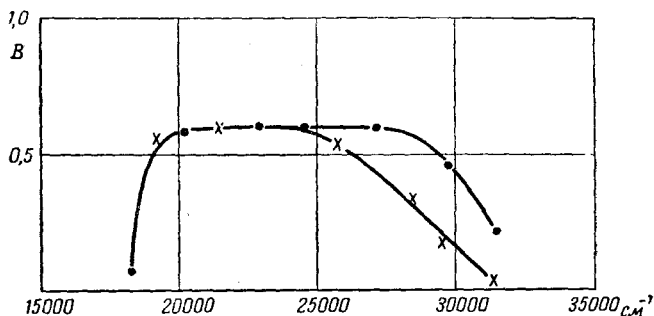


Рис. 7. Квантовый выход паров 3,6-диаминофталимида (× — пары при 265° С, ● — пары с добавлением 450 мм рт. ст. пентана).

давлении 460 мм рт. ст. По оси абсцисс отложены  $\nu_{\text{взб}}$ . Выход растворов в стоксовой области возбуждения не зависит от  $\nu_{\text{взб}}$ . В парах имеется большой горизонтальный участок кривой  $\mathcal{F}(\nu_{\text{взб}})$ , но затем, по мере роста  $\nu_{\text{взб}}$ , выход падает. Добавление пентана приводит к значительному увеличению длины горизонтального участка. При дополнительном увеличении давления пентана горизонтальный участок стал бы ещё длиннее и в пределе дал бы горизонтальную линию.

Таким образом, закон Вавилова соблюдается в полной мере не только для флуоресценции растворов и других конденсированных сред, но и для флуоресценции паров при достаточно больших давлениях постороннего газа. Необходимо только, чтобы число столкновений за время возбуждённого состояния было достаточно велико и происходил непрерывный обмен колебательной энергии с молекулами постороннего вещества. Тем самым удаётся определить границы применимости закона Вавилова.

В тесной связи с только что описанным явлением находится другое важное явление, обнаруженное недавно Борисевичем<sup>46</sup>. Он исследовал влияние посторонних веществ на квантовый выход флуоресценции паров нескольких фталимидов при возбуждении в широкой области спектра, в том числе и в области  $\nu_{\text{взб}} < \nu_{\text{эл}}$ . В области  $\nu_{\text{взб}} > \nu_{\text{эл}}$  наблюдаются обычные явления усиления флуоресценции, в области  $\nu_{\text{взб}} < \nu_{\text{эл}}$  обнаружено заметное уменьшение кванто-

вого выхода. Анализ всех полученных фактов привёл автора к выводу, что ослабление флуоресценции возникает в результате передачи колебательной энергии от молекул постороннего газа к возбуждённым молекулам фталимидов. Если  $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ , то в процессе возбуждения молекулы потеряют некоторое количество колебательной энергии. В процессе столкновений с молекулами постороннего газа этот недостаток компенсируется,  $\bar{E}_{\text{кол}}^*$  и  $d(\bar{E}_{\text{кол}}^*)$  растут, что приводит согласно (32) к уменьшению квантового выхода.

### § 7. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ «МЕХАНИЗМ» АНТИСТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Мы уже указывали, что зависимость  $\mathcal{R}(\nu_{\text{возб}})$  при антистоксовом возбуждении в парах и растворах практически одинакова. Влияние растворителя имеет второстепенное значение и его можно не учитывать; процесс превращения энергии в тепло происходит в самих флуоресцирующих молекулах.

Опыт показывает<sup>10, 18</sup>, что частоты  $\nu'_{\text{возб}}$ , соответствующие началу падения выхода, всегда меньше  $\nu_{\text{эл}}$ . Отсюда следует, что в процессе поглощения могут участвовать не все молекулы, а только те, которые обладают достаточно большим запасом колебательной энергии. Этот факт определяет сильную температурную зависимость антистоксовой флуоресценции. При  $T=0$  антистоксова флуоресценция вообще отсутствует. Наоборот, чем выше температура, тем меньше специфика антистоксового возбуждения, тем меньше падение выхода (Вавилов<sup>20, 37</sup>). Экспериментальное исследование влияния температуры, выполненное Тумерманом<sup>25</sup>, согласуется с этими основными положениями.

В § 1 мы уже упоминали, что уменьшение выхода при уменьшении  $\nu_{\text{возб}}$  не сопровождается уменьшением длительности. Этот факт указывает на специфику тушения при антистоксовом возбуждении и трактуется как доказательство тушения первого рода.

В работе Борисевича, кратко описанной в предыдущем параграфе, показано, что добавление посторонних газов при  $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ , в том числе и в антистоксовой области при  $\nu_{\text{возб}} < \nu'_{\text{возб}}$ , приводит к уменьшению квантового выхода. Это показывает, что при столкновениях с молекулами постороннего газа происходит увеличение запаса колебательной энергии и, следовательно, запас колебательной энергии возбуждённой молекулы до столкновения относительно мал, меньше средней энергии, соответствующей данной температуре. Отсюда, однозначно, вытекает, что антистоксово тушение нельзя связывать с большой величиной безизлучательных переходов  $d(E_{\text{кол}}^*)$ , приводящих к дезактивации электронного возбуждённого состояния.

Единственным объяснением причин падения квантового выхода в пределах антистоксовой области возбуждения остаётся первона-

чальное предположение С. И. Вавилова — при антистоксовом возбуждении происходит относительно сильное поглощение, не сопровождающееся возбуждением электронной оболочки и последующей флуоресценцией. Невозбуждающее поглощение связано с переходом на очень высокие колебательные уровни основного электронного состояния, причём энергия поглощённого света непосредственно превращается в тепло. В § 1 мы уже рассмотрели некоторые возражения против этой точки зрения и показали, что они не являются существенными.

Исходя из этой основной идеи, Лёвшин<sup>26</sup> сделал попытку вывода функции  $\mathcal{B}(\nu_{\text{возб}})$ . Более точное выражение, допускающее непосредственную экспериментальную проверку, получено совсем недавно Степановым.

Пусть система поглощает внешнюю радиацию  $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$ . Вероятнее всего, что поглощение связано с возбуждением электронной оболочки и небольшим увеличением  $E_{\text{кол}}$  ( $\Delta E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{возб}} - h\nu_{\text{эл}}$ ). Значительно менее вероятны (на несколько порядков) чисто колебательные переходы, не сопровождающиеся возбуждением электронной оболочки. Полное число поглощённых квантов равно

$$N = N_{\text{эл}} + N_{\text{кол}} = n_1 \int_{E_{\text{кол}}=0}^{\infty} \rho(E_{\text{кол}}) a_{\text{эл}}(E_{\text{кол}}, \nu_{\text{возб}}) dE_{\text{кол}} + \\ + n_1 \int_{E_{\text{кол}}=0}^{\infty} \rho(E_{\text{кол}}) a_{\text{кол}}(E_{\text{кол}}, \nu_{\text{возб}}) dE_{\text{кол}}. \quad (36)$$

Здесь  $n_1$  — общее число молекул в нижнем электронном состоянии,

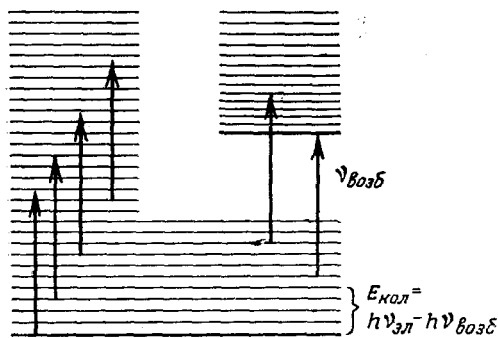


Рис. 8. Возбуждающее (справа) и невозбуждающее (слева) поглощение.

$N_{\text{эл}}$  — число актов поглощения, сопровождающихся возбуждением электронной оболочки,  $N_{\text{кол}}$  — число актов невозбуждающего поглощения,  $a_{\text{эл}}$  и  $a_{\text{кол}}$  — вероятности возбуждающих и невозбуждающих переходов. При  $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$  второе слагаемое не играет роли; общее количество поглощаемой энергии зависит от свойств функции  $a_{\text{эл}}$ , а величина выхода определяется процессами ту-

шения второго рода, происходящими в возбуждённом электронном состоянии.

Иные соотношения возникают в области  $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ . В акте возбуждающего поглощения могут участвовать не все молекулы, а только те, у которых  $E_{\text{кол}} > h\nu_{\text{эл}} - h\nu_{\text{возб}}$  (рис. 8). Таким образом,

$$N_{\text{эл}} = n_1 \int_{E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{эл}} - h\nu_{\text{возб}}} \rho(E_{\text{кол}}) a_{\text{эл}}(E_{\text{кол}}, \nu_{\text{возб}}) dE_{\text{кол}} = \\ = n_1 a_{\text{эл}}(\nu_{\text{возб}}). \quad (37)$$

Здесь  $a_{\text{эл}}(\nu_{\text{возб}})$  — вероятность поглощения частоты  $\nu_{\text{возб}}$ , усреднённая по всем  $E_{\text{кол}}$ , и измеряемая на опыте. При уменьшении  $\nu_{\text{возб}}$  (от точки  $\nu_{\text{возб}} = \nu_{\text{эл}}$ ) значение  $a_{\text{эл}}(\nu_{\text{возб}})$  быстро падает (особенно при низких температурах). В то же время вероятности невозбуждающего поглощения не изменяются вовсе или изменяются очень медленно ( $a_{\text{кол}} \approx \text{const}$ ). Соответствующие переходы происходят со всех уровней, начиная от  $E_{\text{кол}} = 0$ , независимо от  $\nu_{\text{возб}}$  (см. рис. 8).

На рис. 9 приведён график функции  $W_{\text{пол}}(\nu)$  — зависимости мощности поглощения от  $\nu_{\text{возб}}$ . Пунктирной линией показана мощ-

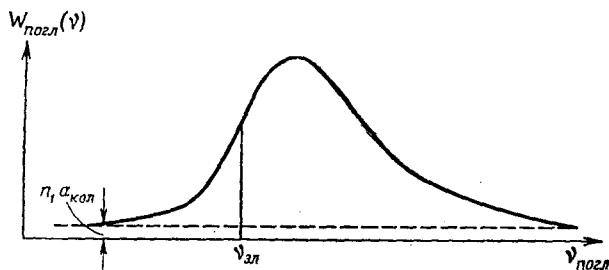


Рис. 9. Зависимость мощности поглощения от частоты (пунктиром проведена мощность невозбуждающего поглощения).

ность невозбуждающего поглощения. Её можно не учитывать при  $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$  в области  $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$  при малых отклонениях от  $\nu_{\text{эл}}$ . При больших отклонениях от  $\nu_{\text{эл}}$  мощность невозбуждающего поглощения становится заметной, а затем и преобладающей. Как показывают эксперименты, проводимые с иными целями и, к сожалению, недостаточно систематично, вдали от  $\nu_{\text{эл}}$  мощность поглощения (совпадающая с мощностью невозбуждающего поглощения) действительно мало зависит от  $\nu_{\text{пол}}$ .

При наличии невозбуждающего поглощения квантовый выход равен

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}' \frac{W_{\text{эл}}}{W_{\text{кол}} + W_{\text{эл}}} = \mathcal{B}' \frac{N_{\text{эл}} h \nu_{\text{возб}}}{(N_{\text{эл}} + N_{\text{кол}}) h \nu_{\text{возб}}} = \mathcal{B}' \frac{N_{\text{эл}}}{N_{\text{эл}} + N_{\text{кол}}}. \quad (38)$$

Здесь  $\mathcal{R}'$  — квантовый выход для возбуждающего поглощения. В области  $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$   $\mathcal{R} = \mathcal{R}'$ ; величина выхода определяется свойствами возбуждённого электронного состояния и прежде всего запасом колебательной энергии  $\bar{E}_{\text{кол}}^*$ . Тушение первого рода практически отсутствует. По мере уменьшения  $\nu_{\text{возб}}$ , начиная от  $\nu_{\text{эл}}$ , отношение  $\frac{N_{\text{эл}}}{N_{\text{эл}} + N_{\text{кол}}}$  некоторое время сохраняется равным единице, несмотря на уменьшение  $N_{\text{эл}}$ . В дальнейшем  $N_{\text{эл}}$  и  $N_{\text{кол}}$  становятся соизмеримыми и квантовый выход  $\mathcal{R}$  становится меньше  $\mathcal{R}'$ . Значение частоты  $\nu'_{\text{возб}}$ , соответствующее началу антистоксова падения выхода, зависит от величины  $N_{\text{кол}}$  и скорости уменьшения  $N_{\text{эл}}$ . В разных молекулах она может принимать самые различные значения и никак не связана с максимумом полосы испускания. На самом краю полосы поглощения значение  $N_{\text{эл}}$  спадает до нуля и величина поглощения определяется величиной  $N_{\text{кол}}$ . В этой области спектра возбуждения

$$\mathcal{R}(\nu_{\text{возб}}) = \mathcal{R}' \frac{N_{\text{эл}}}{N_{\text{кол}}}. \quad (39)$$

Так как  $N_{\text{кол}}$  и  $\mathcal{R}'$  относительно мало зависят от  $\nu_{\text{возб}}$ , то

$$\mathcal{R}(\nu_{\text{возб}}) = C N_{\text{эл}} = C' a_{\text{эл}}(\nu_{\text{возб}}). \quad (40)$$

Из (40) следует, что зависимость квантового выхода антистоксовой флуоресценции от частоты возбуждающего света совпадает с ходом убывания вероятности поглощения или, что эквивалентно, мощности поглощения. Они имеют одинаковую температурную зависимость. Увеличение  $T$  приводит к увеличению мощности поглощения (при  $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ ) и пропорциональному увеличению квантового выхода.

Существующие экспериментальные данные не позволяют произвести точной количественной проверки формул (38)–(40), но качественно согласуются с ними. Быход начинает падать именно там, где мощность поглощения становится особенно малой.

Формулы (38)–(40) получены применительно к сложным молекулам. Однако они применимы, повидимому, к любым сложным и конденсированным системам и, в частности, к кристаллофосфорам и ураниловым соединениям. Как показал Аленцев<sup>10</sup>, падение квантового выхода этих объектов начинается задолго до максимума испускания и как раз в той области, где происходит резкое снижение мощности поглощения.

Систематическое экспериментальное исследование и проверка формул (38)–(40) позволят обнаружить отдельные детали явления, неизвестные до сих пор, и построить ещё более точную теорию процесса антистоксовой флуоресценции.



\*  
\*  
\*

Закон Вавилова установлен в 1927 г. и с тех пор является основой всего учения о люминесценции. Дальнейшее развитие науки подтвердило полную справедливость этого закона и выяснило его решающее значение при интерпретации сложных процессов, протекающих в системе после её возбуждения. Само содержание закона Вавилова непрерывно обогащалось, раскрывая его большую значимость и многогранность.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статья 8.
2. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статьи 11, 14, 17.
3. H. Helmholtz, *Handb. d. physiol. Optik* 2, 94 (1911).
4. E. Wiedemann, *Wied. Ann.* 37, 229 (1889).
5. М. Н. Аленцев, ЖЭТФ 21, 133 (1951).
6. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статья 21.
7. С. С. Соломин, ДАН СССР 31, 741 (1941).
8. A. Jablonski, *Acta Phys. Pol.* 2, 97 (1933).
9. В. А. Фабрикант, *Zeits. d. Sowjetunion* 3, 567 (1933).
10. М. Н. Аленцев, Труды ФИАН, № 5 (1950); ДАН СССР 62, 607 (1948); 64, 479 (1949).
11. С. И. Вавилов, Соч., т. 2, статья 21.
12. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статьи 23, 25, 26, 37, 39, 44, 45.
13. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статья 25.
14. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статьи 26, 28, 33, 45, 50; т. 2, статья 6.
15. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статьи 10, 13, 15, 20, 30, 44, т. 2, статьи 8, 18.
16. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статья 16.
17. Б. Я. Свешников, Труды ГОИ 12, № 108 (1938).
18. Б. С. Непорент и Н. А. Борисевич, ДАН СССР 447 (1954).
19. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статьи 48 и 49.
20. А. Н. Теренин, ЖФХ 43, 1 (1944); *Acta Phys. Chim. URSS* 18, 210 (1943); Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 305 (1945); Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947.
21. Б. С. Непорент, УФН 43, 380 (1951); ЖФХ 13, 965 (1939); ЖФХ 21, 1111 (1947); ЖФХ 24, 1219 (1950).
22. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статья 50.
23. М. Д. Галанин, Труды ФИАН 5 (1950).
24. А. Н. Севченко, Труды ГОИ 15, 65 (1941); ДАН СССР 42, 349 (1944).
25. Л. А. Тумерман, Труды ФИАН, вып. 4 (1938).
26. В. Л. Лёвшин, Люминесценция жидких и твёрдых веществ, Гостехиздат, 1951.
27. В. Л. Лёвшин, ЖФХ 6, 1 (1935); ДАН СССР 1, 474 (1935).
28. В. Л. Лёвшин, *Acta Phys. Chim. USSR* 2, 221 (1935).
29. Б. И. Степанов, ЖЭТФ 28, 559 (1955).
30. С. И. Вавилов, Соч., т. 2, статьи 23 и 24.
31. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции, Гостехиздат, 1951.
32. Л. Д. Ландау, *Journ. of Phys.* 10, 503 (1946).
33. P. Pringsheim, *Zeits. f. Phys.* 57, 739 (1929); *Journ. of Phys.* 10, 499 (1946).

34. В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов, М. В. Фок, А. П. Хапалюк, ДАН СССР 105, 50 (1955).
35. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951.
36. С. И. Вавилов, Соч., т. 2, статья 34.
37. С. И. Вавилов, Соч., т. 2, статья 16.
38. С. И. Вавилов, Соч., т. 2, статьи 20, 28, 29; Вступительная статья к книге<sup>35</sup>.
39. Б. И. Степанов, ДАН СССР 49, 971 (1954).
40. E. Wiedemann, Wied. Ann. d. Phys. 34, 446 (1888); 37, 117 (1889).
41. С. И. Вавилов, Соч., т. 1, статья 41.
42. М. Н. Аленцев, В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов и М. В. Фок, ЖЭТФ 28, 253 (1955).
43. Б. И. Степанов, УФН 43, 380 (1951); Изв. АН БССР, вып. 5 (1954).
44. В. Л. Левшин, ЖФХ 6, 991 (1935).
45. А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 613, 1951; Труды ГОИ, сессия памяти С. И. Вавилова, Оборонгиз, 1953.
46. Н. А. Борисевич, ДАН СССР 99, 695 (1954).
47. H. Curmea G. Rollefson, Journ. Am. Chem. Soc. 74, 28 (1954).