

Б. Я. СВЕШНИКОВ

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА НА ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 16 III 1947)

Основные характеристики люминесценции органических фосфоров и, в первую очередь, наличие двух спектральных разновидностей фосфоресценции и их температурная зависимость хорошо укладываются в схему, предложенную Яблонским (1). Яблонский предполагает существование метастабильного уровня, с которого возможно, во-первых, возвращение в обычное возбужденное состояние за счет небольшой энергии, доставляемой тепловыми флуктуациями, во-вторых, непосредственный переход в нормальное состояние. Первый переход дает фосфоресценцию, совпадающую по спектру с флуоресценцией органолюминофоров, а второй — более длинноволновую. Интенсивность первой имеет температурный оптимум, который для многих веществ лежит в интервале от 0 до 25° С, интенсивность второй резко вырастает в области низких температур.

Феофилов (2) указал, что на основании схемы Яблонского и найденного Феофиловым совпадения кривых концентрационной деполаризации для длинноволнового свечения и флуоресценции, а также большого сходства кривых концентрационного тушения* люминесценции в сахарных леденцах** и в жидких растворах, обнаруженного Левшиным (3), следует сделать заключение о невозможности обмена энергией между невозбужденной молекулой и молекулой, пребывающей в метастабильном состоянии. Заключение о невозможности обмена энергией между невозбужденными и метастабильными состояниями молекулы в органолюминофорах как будто подтверждается опытами Льюиса, Липкина и Магеля (4), которые изучали закон затухания фосфоресценции флуоресцеина в смеси глицерина и фосфорной кислоты при температуре около —100° С и не обнаружили никакого изменения длительности свечения в широком интервале концентраций активатора. Однако оно противоречит более ранним опытам Вавилова и Шишловского (5), а также опытам Левшина и Винокурова (6). Упомянутые авторы обнаружили значительное уменьшение длительности послесвечения родулина оранжевого в сахаре (5) и флуоресцеина в борной кислоте (6) при увеличении концентрации активатора***.

С другой стороны, при детальном рассмотрении вопроса совпадения кривых к. д. и к. т. представляется непонятным, даже если предположить, что в метастабильном состоянии концентрационные эффекты отсутствуют. В самом деле, по схеме Яблонского для полосы фосфоресценции, совпадающей с флуоресценцией, молекула дважды находится

* В дальнейшем мы будем пользоваться сокращенными обозначениями к. д. и к. т.

** В этих опытах Левшина изучалось суммарное свечение сахарных леденцов.

*** Льюис, Липкин и Магель высказали сомнение в правильности этих результатов. Они полагают, что при изготовлении фосфоров путем варки трудно получить вполне воспроизводимые условия (4).

в лабильном состоянии, а так как, согласно теории Вавилова (7) и экспериментальным данным Теофилова и автора (8), автора (9) и Пекерман (10), концентрационные явления зависят от длительности возбужденного состояния, то следует ожидать, что к. д. и к. т. фосфоресценции будут развиваться быстрее, чем к. д. и к. т. флуоресценции исследуемого органолюминофора*.

В силу изложенных обстоятельств было необходимо новое экспериментальное исследование вопроса как для подтверждения самого факта тушения метастабильных состояний, так и для устранения указанных противоречий. Объектами исследований служили борные фосфоры, активированные флуоресцеином, сахарные леденцы, активированные родулином, и спиртовые растворы бензола при температуре жидкого воздуха. Фотометрирование выполнялось с помощью ранее описанной фотоэлектрической установки (11).

Так как выход фосфоресценции и поляризация весьма зависят от интенсивности падающего света (11), то мы расфокусировали изображение источника на люминесцирующем объекте до такой степени, чтобы интенсивность фосфоресценции не изменялась при перестановке ослабляющей оптики: впереди и сзади исследуемого образца. Что касается времени возбуждения, то оно было значительно больше длительности метастабильного состояния τ **.

Поляризационные измерения выполнялись на той же установке с помощью поляроидов. Интенсивность обеих компонент измерялась последовательно. Для возбуждения применялась ртутная линия 435 м μ и поляризация измерялась в зеленой части спектра фосфоресценции. Для защиты поверхности борных фосфоров от помутнения мы пользовались четыреххлористым углеродом или пентаном. От ранее применявшейся нами защиты — парафиновое масло — мы отказались, так как очистить масло от синей флуоресценции невозможно.

На рис. 1, а и b приведены полученные нами кривые затухания двух фосфоров для различных концентраций активатора. Из рисунков видно, что уменьшение длительности фосфоресценции при больших концентрациях активатора является бесспорным фактом. Возражение Льюиса, что эффект не наблюдается у охлажденных растворов, опровергается наличием к. т. фосфоресценции бензола.

Попытки обнаружить у органолюминофоров другой концентрационный эффект — к. д. метастабильных состояний были сделаны Теофиловым. Принимая во внимание, что к. д. зависит, как указано выше, от времени возбужденного состояния молекулы, он пытался обнаружить падение поляризации по мере затухания фосфора. Однако его измерения показали постоянство значений поляризации на всех стадиях затухания фосфора***.

Двукратное пребывание фосфоресцирующей молекулы в лабильном возбужденном состоянии, как мы указали выше, приводит к более быстрому развитию концентрационных явлений для фосфоресценции по сравнению с флуоресценцией. Это действительно имеет место. На рис. 1, c даны значения к. д., полученные для суммарного излучения и

* Если только не делать мало вероятного предположения, что переход из лабильного возбужденного состояния в метастабильное происходит не в течение всего времени пребывания молекулы в лабильном состоянии, но лишь мгновенно после возбуждения.

** Необходимость этих условий можно показать, рассматривая процесс зарядки фосфора. При времени возбуждения $\ll \tau$ начальная интенсивность не будет изменяться с изменением τ , но зависит от двукратного тушения на лабильном уровне. С другой стороны, при времени возбуждения $\gg \tau$ и больших интенсивностях число молекул в метастабильном состоянии почти не зависит от τ и к. т. на лабильном уровне, поэтому начальные интенсивности фосфоресценции и флуоресценции будут изменяться одинаково.

*** Этот эффект впервые наблюдался Карелли и Прингсхеймом (12).

фосфоресценции борных фосфоров, активированных флуоресцеином. Тот же эффект имеет место для сахарных фосфоров, активированных родулином оранжевым.

Как видно из табл. 1 отношение начальной интенсивности фосфоресценции к начальной интенсивности суммарного излучения для борных фосфоров, активированных флуоресцеином, заметно уменьшается по мере увеличения концентрации активатора*.

В согласии с экспериментальными данными Левшина и Винокурова (6) тушение фосфоресценции в оранжевой части спектра значительно меньше, чем в синей, и это вполне понятно. При комнатной темпера-

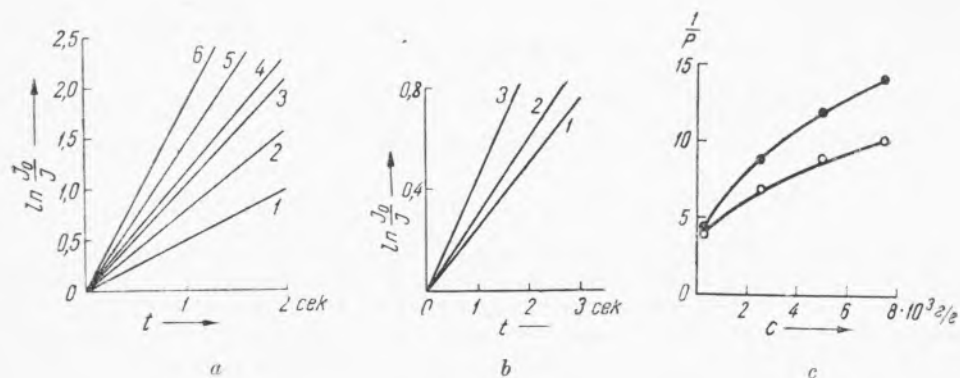


Рис. 1. *a* — затухание фосфоресценции борного фосфора, активированного флуоресцеином при различных концентрациях активатора и температурах. 1 — $C = 1 \cdot 10^{-4}$ г/г, $T = -100^\circ \text{C}$; 2 — $C = 1 \cdot 10^{-2}$ г/г, $T = -100^\circ \text{C}$; 3 — $C = 1 \cdot 10^{-4}$ г/г, $T = 18^\circ \text{C}$; 4 — $C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/г, $T = 18^\circ \text{C}$; 5 — $C = 5 \cdot 10^{-3}$ г/г, $T = 18^\circ \text{C}$; 6 — $C = 1 \cdot 10^{-2}$ г/г, $T = 18^\circ \text{C}$. *b* — затухание фосфоресценции спиртового раствора бензола при температуре жидкого воздуха для различных концентраций активатора. 1 — $C = 3.9 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 2 — $C = 7.8 \cdot 10^{-2}$ г/см³; 3 — чистый бензол.

c — концентрационная деполаризация суммарного излучения (○) и фосфоресценции (●) борного фосфора, активированного флуоресцеином

туре реализуются оба перехода с метастабильного уровня на нормальный, возможных по схеме Яблоньского, и излучение в оранжевой части спектра в значительной степени соответствует непосредственному переходу на нормальный уровень, что доказывается резким падением поляризации в желтой части спектра фосфоресценции**. Естественно, что молекулы, ответственные за это излучение, подвергаются к. т. на лабильных возбужденных уровнях лишь один раз, и поэтому изменение указанного в табл. 1 отношения в оранжево-желтой части спектра фосфоресценции будет происходить сравнительно медленно. Иная картина — в синей части спектра фосфоресценции. Молекулы, ответственные за это излучение, дважды тушатся в лабильно возбужденном и, кроме того, в метастабильном состоянии.

Прямым следствием изложенной гипотезы является требование, чтобы изменения указанного в табл. 1 отношения для синей части спектра равнялись произведению изменения длительности метастабильного состояния на изменение начальной интенсивности флуоресценции

* Следует отметить, что измерения поляризации и начальной интенсивности производились через тонкие слои фосфора и никаких поправок мы не вносили, полагая, что ввиду сходства спектров излучения эти поправки одинаковы для обоих видов свечения.

** Это падение поляризации впервые было показано Прингсхеймом и Вавиловым (13) для случая фосфоресценции эскулина в сахаре и позднее Льюисом, Липкиным и Магелем (4). С другой стороны, хорошо известно, что желтая фосфоресценция флуоресцеина, которая является единственной при температуре жидкого воздуха и соответствует непосредственному переходу из метастабильного в нормальное состояние, имеет также ничтожную поляризацию.

фосфора вследствие к. т. Ввиду отсутствия данных по к. т. суммарного излучения флуоресценция в борной кислоте, мы произвели соответствующие измерения для трех вышеуказанных концентраций.

Таблица 1.

Отношение интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции для борного фосфора, активированного флуоресценном, при различных концентрациях активатора

	C · 10 ³ г/г		
	0,25	2,5	7,0
$\lambda = 460 - 495 \text{ м}\mu$	3,6	5,2	9,9
$\lambda = 560 - 650 \text{ м}\mu$	2,2	3,0	4,8

Таблица 2

Изменение интенсивности суммарного излучения I_s и флуоресценции I_f борного фосфора, активированного флуоресценном, в зависимости от концентрации активатора

	C · 10 ³ г/г		
	0,25	2,5	7,0
I_s	1	0,70	0,35
I_f	1	0,75	0,41

Полученные данные воспроизведены в табл. 2. Во второй строке этой таблицы даны соответствующие значения для к. т. флуоресценции, вычисленные из данных, относящихся к суммарному излучению с учетом табл. 1. Сравнение данных по к. т. фосфоресценции в синей части спектра с данными табл. 2 и рис. 1 показывает, что вышеизложенное требование выполняется с достаточно удовлетворительной точностью, особенно если учесть, что определение величины к. т. суммарного излучения было сделано довольно грубо (с помощью светофильтра, выделяющего область спектра от 490 до 520 м μ). Известно также, что при к. т. флуоресценции в растворах изменение выхода, определяемое по фотометрическим данным, часто значительно больше, чем изменение вероятности излучения, определяемое из флуорометрических данных.

В заключение я считаю своим долгом выразить глубокую благодарность руководителю лаборатории акад. С. И. Вавилову за постоянное внимание к моей работе.

Лаборатория люминесценции
Государственного
оптического института

Поступило
2 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Jablonski, Z. Phys., 94, 38 (1935). ² П. П. Феофилов, ДАН, 44, 159 (1944). ³ W. L. Lewschin, Z. Phys., 42, 230 (1927). ⁴ G. Lewis, D. Lipkin and T. Magel, J. Am. Chem. Soc., 63, 3005 (1941). ⁵ S. I. Wawilow u. A. A. Schischlowski, Phys. Z. Sowiet, 5, 379 (1934). ⁶ W. L. Lewschin u. L. A. Vinokurov, ibid., 10, 10 (1936). ⁷ S. I. Vavilov, J. of Phys. USSR, 7, 141 (1943). ⁸ Р. Р. Феофилов and В. J. Svешников, ibid., 3, 493 (1940). ⁹ Б. Я. Свешников, Труды Гос. оптич. ин-та, в. 103 (1938). ¹⁰ Ф. М. Пекерман, ДАН, 52, 773 (1946). ¹¹ Б. Я. Свешников, ДАН, 51, 425, 675 (1946). ¹² A. Carelli u. P. Pringsheim, Z. Phys., 17, 287 (1923). ¹³ P. Pringsheim u. S. I. Wawilow, ibid., 37, 708 (1926).