

Ф. М. ПЕКЕРМАН

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЮ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ В КАПИЛЛЯРАХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

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

Влияние концентрации раствора на тушение и деполяризацию флюоресценции в растворах органических красителей может быть объяснено с точки зрения передачи энергии от возбужденной молекулы к невозбужденной вследствие квантово-механического резонанса (¹⁻³).

Одно из необходимых следствий резонансной теории влияния концентрации состоит в том, что нарушение изотропности расположения окружающих молекул должно привести к ослаблению резонансного влияния. Наъем раствор флюоресцирующего вещества в капилляры, находящиеся на некотором расстоянии друг от друга, причем диаметры этих капилляров сравнимы или меньше среднего расстояния между молекулами при данной концентрации флюоресцирующего вещества в растворе.

Если капилляры значительно удалены друг от друга, то практически на данную молекулу действуют только частицы, находящиеся сверху и снизу, боковые влияния исключены или ослаблены, поэтому необходимо ожидать, что в таких условиях тушащее деполяризующее влияние концентрации ослабнет.

Такой опыт может быть осуществлен при помощи пористого стекла, разработанного в Государственном оптическом институте в лаборатории акад. И. В. Гребенщикова (^{4,5}). Поры этого стекла вполне эквивалентны указанным капиллярам. Объем пор в этом стекле составляет по отношению к объему стекла, как правило, 25%. Диаметры пор, по данным Л. А. Качур (⁶), изменяются таким образом, что максимальное количество пор (до 50%) имеет диаметр от 60 до 100 Å, но, кроме того, существуют поры с диаметрами, составляющими несколько десятков ангстрем и ниже.

Это стекло удовлетворяет условиям, поставленным выше, так как, например, концентрационное тушение водного раствора флюоресцеина начинается при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ г/см³, что соответствует расстоянию между молекулами 100 Å. Раствор оказывается потушенным в 5 раз при таких концентрациях, когда расстояние между молекулами составляет 50 Å, т. е. сравнимо с диаметрами по крайней мере 40% пор. При работе со стеклом необходимо учитывать, что стекло энергично адсорбирует все основные красители. Растворы кислых красителей не адсорбируются и просто заполняют поры стекла.

Методика измерений. Нами были произведены измерения концентрационного тушения, концентрационной деполяризации и тушения посторонними тушителями флюоресценции растворов красителей в пористом стекле. Образцы стекол изготавливались в виде хорошо отполированных не рассеивающих свет пластинок и пропитывались красителями соответствующих концентраций. После этого определялась концентрация красителя в стекле. Следовало ожидать, и действительно-

но подтвердилось, что для стекол, пропитанных раствором не адсорбирующихся кислых красителей, концентрация в стекле должна была равняться концентрации в растворе.

Концентрация красителя в стекле определялась фотоэлектрическим способом по поглощению красителем, находящимся в стекле, света определенной длины волны и вычислялась при помощи закона Бера

$$c = \frac{\ln \frac{\alpha_0}{\alpha}}{dk} A,$$

где α_0 и α — отсчеты по гальванометру, соединенному с фотоэлементом, в том случае, когда стекло пропитано только растворителем, и в том случае, когда оно пропитано раствором красителя; k — коэффициент

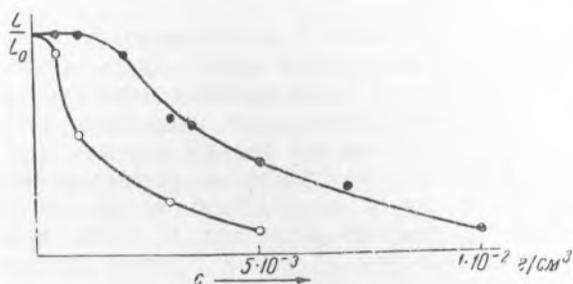


Рис. 1. Концентрационное тушение водного раствора флюоресцеина: \circ — раствор в кювете, — раствор в стекле

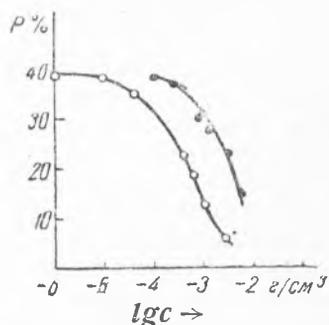


Рис. 2. Зависимость степени поляризации от концентрации для глициринового раствора флюоресцеина: \circ — раствор в кювете, — раствор в стекле

поглощения для раствора красителя при данной длине волны; d — толщина стекла; A — отношение объема стекла к объему пор.

Измерения интенсивности флюоресценции производились при помощи фотометра типа Фабри — Гельгофа. При этом наблюдение производилось под небольшим углом к направлению возбуждения.

Измерения степени поляризации в зависимости от концентрации красителя производились при помощи поляриметра с пластинкой Савара и компенсирующей стопой.

Результаты измерений. Измерения концентрационного тушения растворов красителей в пористом стекле были произведены для водных растворов флюоресцеина и перилентетракарбонической кислоты (Na-соль), которые не адсорбируются стеклом, водного раствора родамина В (extra) и спиртового раствора акридинового оранжевого, адсорбируемых стеклом. В этом случае мы получили такие же результаты, как и для не адсорбирующихся растворов красителей, однако несомненно, что условия опыта не являются здесь такими же чистыми, как в последнем случае.

На рис. 1 представлены кривые концентрационного тушения для водного раствора флюоресцеина в кювете и в стекле. Из них следует, что концентрационное тушение в стекле начинается при концентрациях гораздо больших, чем для того же раствора в кювете, и идет медленнее.

Для измерений зависимости степени поляризации от концентрации пористые стекла пропитывались глицириновым раствором флюоресцеина.

На рис. 2 приведена зависимость степени поляризации P от концентрации для раствора в кювете и для раствора в пористом стекле.

Из рис. 2 следует, что поляризация для раствора в стекле при тех же концентрациях, когда свечение раствора в кювете почти полностью деполаризовано, имеет еще значительную величину. При концентрации $3,5 \cdot 10^{-4}$ г/см³ поляризация в стекле почти равна предельной поляризации (39%), между тем как для раствора в кювете поляризация упала до 23,5%.

Пористое стекло обладает двойным лучепреломлением. Вследствие этого линейно поляризованный свет флюоресценции становится частично эллиптически поляризованным. Однако эллиптичность, которая, вообще говоря, может лишь уменьшить степень поляризации, является ничтожной, так как значение предельной поляризации в стекле достигает таковой в растворе.

Вторым процессом, вызывающим тушение флюоресценции, может быть диффузия невозбужденных молекул к возбужденным. В случае чистых растворов это исключено вследствие очень большого среднего расстояния между молекулами в области концентраций, при которых начинается тушение. Однако известно, что при тушении флюоресценции посторонними веществами при относительно больших концентрациях именно диффузионный процесс объясняет тушение (7). В связи с этим нами было произведено также исследование тушения флюоресценции растворов, пропитывающих стекла посторонними тушителями. Измерялась интенсивность флюоресценции стекол, пропитанных раствором флюоресцеина, потушенного иодистым калием, и сравнивалась с интенсивностью флюоресценции потушенных растворов, находящихся в кювете.

На рис. 3 представлена зависимость относительного выхода флюоресценции (L/L_0) от концентрации КJ для раствора в кювете и для раствора в стекле. Из рис. 3 следует, что в стекле тушение посторонними тушителями происходит приблизительно в 3 раза слабее, чем в обычном растворе, находящемся в кювете.

Описанные выше опыты с концентрационным тушением подтверждают резонансную теорию. В только что рассмотренных опытах с тушением посторонними веществами подтверждается диффузионная теория явления.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность акад. С. И. Вавилову, которому принадлежит идея описанных опытов и непосредственное руководство при их выполнении.

Образцы пористых стекол, которыми мы пользовались, изготовлялись в лаборатории акад. И. В. Гребенщикова Н. П. Агаповой, которой я также выражаю свою благодарность.

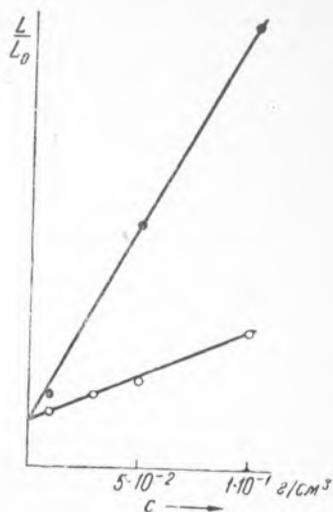


Рис. 3. Тушение водного раствора флюоресцеина: · — раствор в кювете, ○ — раствор в стекле

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Вавилов, ЖЭТФ, **13**, 1—2, 13 (1943). ² П. П. Феофилов и Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, **10**, 1372 (1940). ³ Ф. М. Пекерман, ДАН, **52**, № 9 (1946). ⁴ О. С. Молчанова и И. В. Гребенщиков, ЖОХ, **12**, 587 (1942). ⁵ О. С. Молчанова, Диссертация, ГОИ. ⁶ Л. А. Качур, Диссертация, ГОИ. ⁷ S. J. Wawilow, Z. f. Physik, **53**, 665 (1929); J. M. Frank und S. J. Wawilow, *ibid.*, **69**, 100 (1937); B. J. Sveshnikoff, Acta Physicochim. URSS, **4**, 453 (1936); S. J. Wawilow, Acta Physica Polonica, **5**, 417 (1936); J. Q. Umberger and V. K. La Mer, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1099 (1945); E. W. Montroll, J. Chem. Physics, **14**, 202 (1946).

Поступило
12 III 1947