

Б. Я. СВЕШНИКОВ и П. П. ДИКУН

**ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА НА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ
МОЛЕКУЛ В ОРГАНОЛЮМИНОФОРАХ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ
РЕАКЦИИ С КВАДРАТИЧНОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ
ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 24 VIII 1947)

Изучение спектров поглощения метастабильных состояний молекул в органолюминофорах было впервые произведено Льюисом, Липкиным и Магелем (1). Они обнаружили, что у борного фосфора, активированного флуоресцеином, по мере насыщения его светом появляется значительное поглощение в длинноволновой области ($\lambda > 5000 \text{ \AA}$), т. е. в той области, где слабо возбужденный фосфор практически ничего не поглощает, в то же время в основной полосе абсорбции с максимумом около 4350 \AA поглощение сильно падает. Мы выполнили аналогичные измерения в ультрафиолетовой области для того же фосфора. Оказалось, что не существует никакой зависимости поглощения ртутных линий 366, 334, 313 и 265 м μ от интенсивности падающего на фосфор света.

Опыты производились следующим образом. Фосфор, находившийся в кварцевой кювете и защищенный от влаги слоем* четыреххлористого углерода для ртутных линий 366 и 313 м μ и высушенного глицерина для линии 265 м μ , освещался концентрированным светом ртутной лампы**. За фосфором помещался кварцевый монохроматор и фотоэлемент с усилителем. Для ртутных линий 366 и 313 м μ , кроме того, были произведены опыты с возбуждением монохроматическим светом, что достигалось применением соответствующих фильтров.

О процентном отношении числа молекул, находящихся в метастабильном состоянии, к числу всех молекул активатора можно судить по изменению абсорбции для ртутной линии 436 м μ (2) в случае возбуждения нефилтрованным светом, или по кривой насыщения фосфоресценции при возбуждении фильтрованным светом (2, 3). В наших опытах это отношение колебалось от 25 до 50%. Обобщая результаты, полученные для отдельных линий, на всю область, лежащую между ними, мы можем сказать, что переход молекулы в метастабильное состояние не отражается на поглощении во второй и третьей полосах абсорбции.

Столь коренное различие в поведении первой и последующих полос абсорбции при насыщении фосфора светом легко понять. В самом деле, с точки зрения современных представлений о структуре

* Фосфор необходимо защищать от водяных паров воздуха, иначе его поверхность быстро становится мутной.

** В силу изложенных ниже экспериментальных данных о фотохимической реакции мы избегали чрезмерной концентрации света при возбуждении нефилтрованным светом.

сложных органических молекул основная полоса поглощения вызывается общей конъюгацией системы, в то время как вторая и третья соответствуют возбуждению частичных конъюгационных систем. С другой стороны, из рассмотрения спектра поляризации флуоресцирующей молекулы (4) и независимости квантового выхода и спектра эмиссии в растворах от длины волны возбуждающего света (5) следует, что для основной полосы абсорбции осцилляторы абсорбции и эмиссии совпадают, а для полос поглощения, соответствующих частичным колебаниям, осцилляторы абсорбции расположены под значительным углом к общему для всей молекулы осциллятору эмиссии и передают ему энергию за время значительно меньшее длительности возбужденного состояния. При поглощении первого кванта в ультрафиолетовой области молекула флуоресцеина в борном фосфоре переходит в то же самое метастабильное состояние с энергией порядка 50 ккал., что и при поглощении в основной полосе, лежащей в видимой области, а осциллятор абсорбции, ответственный за поглощение во второй или третьей полосе, очень быстро возвращается в нормальное состояние и способен к вторичному поглощению.

В результате вторичного поглощения в ультрафиолетовой области молекула в некоторый, хотя бы очень короткий промежуток времени имеет огромную энергию порядка 150 ккал. при возбуждении светом в области 366—313 м μ . Возникает вопрос: может ли эта энергия кумулироваться в одно целое и дать специфический эффект? А priori можно ожидать двух эффектов: излучения в коротковолновой ультрафиолетовой области и каких-либо фотохимических изменений. Наши попытки обнаружить это излучение при длительной экспозиции с помощью светосильного кварцевого спектрографа оказались безуспешными*. Все же следует повторить эти опыты, пользуясь более чувствительной методикой. Дело в том, что обнаружение коротковолнового излучения, при возбуждении квантами порядка 70—80 ккал., представляло бы исключительный интерес для всей области ультрафиолетовой хемилюминесценции. Это послужило бы прямым доказательством правдоподобности гипотезы ударов четвертого рода**, выдвинутой Одюбером (6), а также легко объясняло бы опыты Гурвича (7), где ультрафиолетовое (митогенетическое) излучение было получено за счет облучения препарата видимым светом.

Фотохимические изменения борных фосфоров под действием света хорошо известны. При описании этого явления обычно подчеркивается тот эмпирический факт, что фотохимическим действием обладают вторая и третья полосы абсорбции, и оно практически отсутствует в первой полосе (8).

С точки зрения вышеуказанной схемы двукратного возбуждения молекулы активатора в органолюминофорах все перечисленные факты находят простое объяснение. Однако очевидно, что принятие этой схемы приводит к квадратичной зависимости фотохимического действия от интенсивности света. С целью проверки этого положения мы исследовали фотохимические изменения борных фосфоров, активированных α -нитронафталином*** и флуоресцеином. Опыт проводился

* В этих опытах возбуждение производилось через увиолевое стекло, пропускающее до 300 м μ , и спектрограф помещался со стороны возбуждающего света.

** Гипотеза ударов четвертого рода полагает, что за время реакции существует малая, но все же конечная вероятность того, что при встрече двух возбужденных молекул вся энергия возбуждения передается одной молекуле. Впервые эта гипотеза была предложена Прингсхеймом (11) для объяснения опытов Вуда (см. ниже).

*** Наличие резкой зависимости изменения люминесценции α -нитронафталина в смеси алкоголь-эфир-изопентан при температуре жидкого воздуха от интенсивности действующего света было впервые отмечено Льюисом и Каша (9). Хотя авторы и не производили никаких количественных сравнений, они указывают на двукратное возбуждение как на возможную причину фотохимических изменений.

следующим образом. Свет от кварцевой ртутной лампы сверхвысокого давления после прохождения его через кварцевую кювету, наполненную водой, собирался с помощью кварцевого конденсора (1:1) на пластинку фосфора. О фотохимической реакции мы судили по изменению интенсивности суммарного излучения в случае флуоресцеина и интенсивности фосфоресценции в случае α -нитронафталина. Для измерений интенсивности суммарного излучения перед конденсором помещалось стекло Вуда и интенсивность люминесценции определялась по методу сравнения с люминесценцией другого участка фосфора, не подвергавшегося облучению нефилтрованным светом. Интенсивность фосфоресценции измерялась с помощью фотоэлектрического фотометра и короткопериодного гальванометра (2).

Результаты измерений приведены на рис. 1, 2 и 3. Из рисунков видно, что в области малых интенсивностей света действительно наблюдаются ожидаемые отступления от закона Бунзена — Роско и вы-

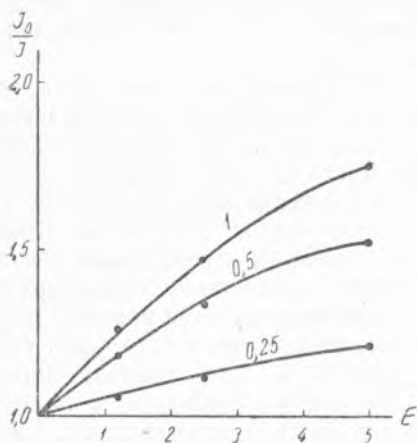


Рис. 1. Фотохимическое изменение интенсивности фосфоресценции борного фосфора, активированного α -нитронафталином, в зависимости от энергии света, действовавшего на фосфор, для различных интенсивностей этого света (I_0 и I — начальная и конечная интенсивности фосфоресценции, E — энергия в относительных единицах; цифры у кривых означают степень ослабления действующего света)

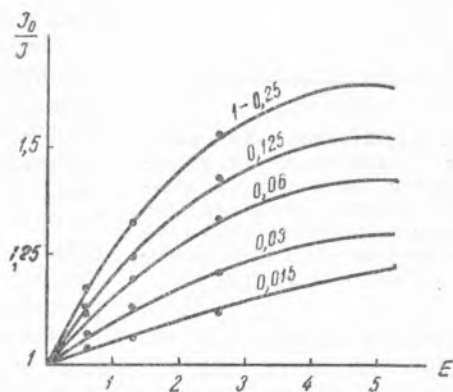


Рис. 2. Фотохимическое изменение интенсивности суммарного свечения борного фосфора, активированного флуоресцеином, в зависимости от энергии света, действовавшего на фосфор, для различных интенсивностей этого света (I_0 и I — начальная и конечная интенсивности суммарного излучения, E — энергия; цифры у кривых означают степень ослабления действующего света)

ход реакции резко падает с уменьшением интенсивности падающего на фосфор света. По мере увеличения интенсивности света указанные отступления все более уменьшаются. Этого и следовало ожидать, так как при больших интенсивностях света наступает насыщение и число молекул, находящихся в метастабильном состоянии, изменяется очень мало (3), а следовательно, скорость реакции будет определяться только вторичным поглощением и зависимость от интенсивности будет приближаться к линейной.

Фотохимические реакции с квадратичной зависимостью от интенсивности света не ограничиваются, однако, твердыми растворами. 25 лет тому назад Вуд (10) поставил следующий весьма наглядный опыт. Две одинаковые цилиндрические стеклянные кюветы очень большого диаметра и небольшой толщины наполнялись водным раствором эозина. Первая кювета подвергалась действию прямых солнечных лучей, на вторую свет был сфокусирован с помощью рефлектора, диаметр которого равнялся диаметру кюветы. После трехчасовой экспозиции было найдено, что первый раствор почти не изменился, в то время

как у второго сильно упала интенсивность флуоресценции и изменилась абсорбция. Опыты с другими неустойчивыми красителями дали одинаковые изменения в обеих кюветках. Прингсхейм⁽¹¹⁾ повторил опыт Вуда, применяя в качестве источника света вольтовую дугу, и получил те же результаты.

И, наконец, следует указать 5—6 примеров фотохимических реакций с квадратичной зависимостью от интенсивности света, которые можно найти в книге Плотникова⁽¹²⁾. Однако эти случаи как-то не привлекли к себе большого внимания. Причиной, повидимому, явились возражения Вейгерта против гипотезы Прингсхейма. Вейгерт, ссылаясь на свои опыты 1912 г.⁽¹³⁾, когда им было обнаружено ускорение окисления хирина и флуоресцеина при уменьшении концентрации кислорода, считал, что квадратичная зависимость вызывается локальным уменьшением концентрации кислорода при больших интенсивностях света.

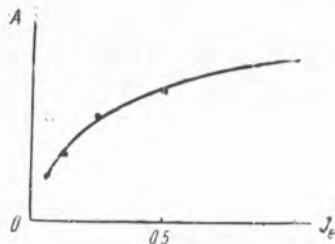


Рис. 3. Изменение выхода реакции в зависимости от интенсивности света (по оси ординат — разность интенсивностей люминесценции для одной и той же энергии света, действовавшего на фосфор)

Однако фотохимические изменения многих красителей отнюдь не всегда являются реакциями окисления. Натансон⁽¹⁴⁾ показал, что флуоресцеиновые красители претерпевают фотохимические изменения и в тщательно обезгаженных растворах. Кроме того, в наших опытах с твердыми растворами локальное изменение концентрации кислорода, если исследуемые реакции были реакциями окисления, не могло быть срав-

нительно быстро скомпенсировано диффузией при слабых интенсивностях света, как это имело место, по мнению Вейгерта, у Прингсхейма и Вуда, где опыт проводился в водных растворах. И, наконец, совокупность всех других фактов: постоянство коэффициента абсорбции в ультрафиолетовой области для возбужденных и невозбужденных молекул, линейная зависимость от интенсивности света в области насыщения фосфора — говорит в пользу гипотезы двукратного возбуждения.

В заключение мы считаем нашим принятым долгом выразить глубокую благодарность академику С. И. Вавилову за постоянное внимание к нашей работе.

Лаборатория люминесценции
Государственного оптического института

Поступило
24 VIII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Lewis, D. Lipkin and T. Magel, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3005 (1941).
² Б. Я. Свешников, ДАН, 51, 425 (1946). ³ Б. Я. Свешников, ДАН, 51, 675 (1946). ⁴ П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 317 (1945). ⁵ С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 283 (1945). ⁶ R. Audubert, Trans. Farad. Soc., 35, 197 (1939). ⁷ А. Г. Гурвич, Митогенетическое излучение, 1944. ⁸ Hndb. d. exper. Physik, 23. ⁹ G. Lewis and M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2100 (1944).
¹⁰ R. Wood, Phil. Mag., 43, 757 (1922). ¹¹ P. Pringsheim, Z. Phys., 10, 176 (1922); 16, 71 (1923). ¹² J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, Berlin, 1936. ¹³ F. Weigert, Z. Phys., 10, 349 (1922). ¹⁴ Г. Л. Натансон, ЖФХ, 14, 16 (1940).