

Б. Я. СВЕШНИКОВ и П. П. ДИКУН

О ЗАВИСИМОСТИ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ ОТ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 7 III 1948)

Уже в самых первых работах по фосфоресценции органических веществ было показано особое значение вязкости среды для появления свечения (1). Фосфоресценция в жидких средах была констатирована много позднее (2, 3). Эти случаи немногочисленны и обнаружить их не легко из-за слабой интенсивности свечения. Тем не менее, исследование свечения в жидких растворах очень важно, так как в этом случае мы можем изучать в удобных условиях влияние вязкости на диссипативные процессы, превращающие энергию возбуждения в термическую.

Впервые наличие прямой зависимости между вязкостью и длительностью фосфоресценции τ было установлено С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным (4) для неорганических люминофоров, а именно, растворов ураниловых солей в серной кислоте. Они показали, что при изменении вязкости раствора путем повышения температуры или добавления воды получается почти линейная зависимость между τ и вязкостью. Значительное возрастание длительности фосфоресценции при возрастании вязкости было обнаружено также С. И. Вавиловым и А. А. Шишловским (2) для родулина оранжевого в сахарных растворах в интервале вязкостей от $7 \cdot 10^2$ до $7 \cdot 10^5$ пуаз.

Детальное изучение экспериментальных данных, приведенных как в первой, так и, в особенности, во второй из вышеуказанных работ, показало, что в обоих случаях длительность возбужденного состояния изменяется медленнее, чем вязкость, и кривые по своему виду весьма напоминают кривые, получавшиеся в работе С. И. Вавилова и И. М. Франка (5) и одного из нас (6) при изучении зависимости тушения посторонними веществами от вязкости растворителя.

Настоящая работа ставила своей задачей на большем, чем раньше, экспериментальном материале (большой ассортимент растворителей и большой интервал вязкостей) подтвердить наличие зависимости между длительностью возбужденного состояния и вязкостью и уточнить вид этой зависимости.

В качестве объекта исследования мы также взяли родулин оранжевый. Это единственное вещество, свечение которого удалось измерить при вязкости 0,2 пуаза, что было нижней границей исследованной нами вязкости; верхней границей служил твердый леденец.

Измерения производились с помощью фотометра типа Фабри-Гельгофа. В качестве источника возбуждения применялась ртутная лампа сверхвысокого давления, питаемая постоянным током. Исследуемый раствор помещался в кювете из кристаллического кварца, чтобы исключить фосфоресценцию стекла.

Ввиду наличия большого концентрационного тушения фосфоресценции родулина (2) мы выбрали в качестве рабочей концентрации

$2 \cdot 10^{-5}$ г/см³. Чтобы убедиться, что наблюдаемые при изменении растворителя изменения действительно обусловлены вязкостью растворителя, мы испытали в интервале вязкостей от 0,17 до 2 пуаз ряд растворителей, которые, как было показано одним из нас (6), можно рассматривать как инертную среду с вязкостью*. Результаты, полученные нами для различных бинарных смесей**, воспроизведены на рис. 1. Совпадение значений длительности возбужденного состояния, найденных для различных растворителей, обладающих одной вязко-

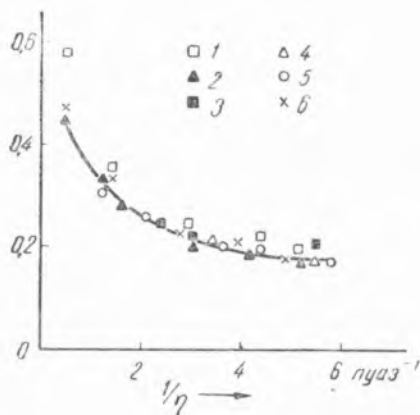


Рис. 1. Влияние текучести растворителя на длительность флуоресценции родулина оранжевого: 1—сахарные растворы, 2—смесь глицерина с этиленгликолем, 3—смесь глицерина с изопропиловым спиртом, 4—то же с этиловым спиртом, 5—то же с метанолом, 6—то же с водой

стью, можно считать удовлетворительным***. Вместе с тем рис. 1 подтверждает указанное выше положение, что изменения τ происходят значительно медленнее, чем изменения вязкости.

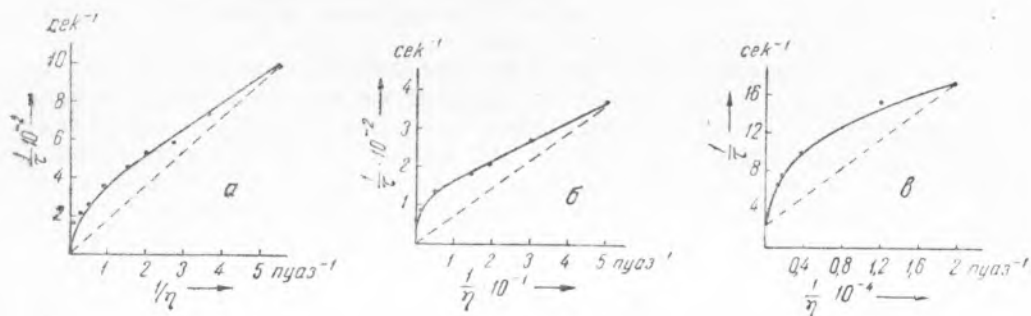


Рис. 2. Изменение длительности флуоресценции родулина оранжевого в зависимости от текучести: а—в интервале вязкостей от 0,17 до 7 пуаз, б—в интервале от $1,7$ до $1,5 \cdot 10^3$ пуаз, в—в интервале от $5,7 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^5$ пуаз (по данным С. И. Вавилова и А. А. Шишловского)

Чтобы проследить эти изменения подробнее, мы продолжили исследования в сторону больших вязкостей. Результаты измерений

* Число растворителей, которые при тушении флуоресценции посторонними веществами можно рассматривать как инертную среду с вязкостью, отнюдь не велико. В основном это спирты, сахарные растворы и в некоторых случаях вода.

** Бинарными смесями мы пользовались из-за необходимости иметь достаточную вязкость.

*** У сахарных растворов τ немного ниже, чем у глицериновых.

изображены на рис. 2*. Рис. 2,а охватывает интервал от 0,17 до 7 пуаз (смесь глицерина с этиловым спиртом), рис. 2,б — от 1,7 до $1,5 \cdot 10^3$ пуаз (сахарные и сахарно-глицериновые растворы). Для полноты картины на рис. 2,в воспроизведены данные С. И. Вавилова и А. А. Шишловского, относящиеся к интервалу от $5,7 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^5$ пуаз.

Вид полученных кривых, как уже отмечалось выше, весьма напоминает кривые, которые наблюдаются при изучении зависимости выхода, а следовательно, и длительности возбужденного состояния от вязкости при тушении обычной короткой флуоресценции растворов посторонними веществами. Поэтому возникло естественное подозрение, что уменьшение длительности фосфоресценции с текучестью вызывается каким-то тушением, которое увеличивается с уменьшением вязкости. Первоначально мы предположили, что наблюдаемый эффект обязан тушению кислородом. Последний присутствует во всех растворителях и известен как хороший тушитель метастабильных состояний⁽³⁾. Однако при длительном промывании азотом раствора родулина не было обнаружено никакого изменения длительности фосфоресценции.

За отсутствием других возможных тушителей приходится предположить тушение самим растворителем, считая, что вязкая среда действует как тиски, стабилизирующие ненормальную конфигурацию молекулы. Каков механизм этой стабилизации — открытый вопрос. Полученные нами данные позволяют лишь предполагать, что диссипативный процесс соответствует развалу какой-то группировки, образованной метастабильной молекулой и молекулами растворителя. Это событие вызывается броуновским движением, поступательным или ротационным. Очевидно, что для стационарного процесса вероятность диффузии молекулы в какую-нибудь сферу равна вероятности выхода молекулы из этой сферы и следовательно, вся кинетика тушения посторонними веществами может быть сохранена.

При анализе кривых, дающих зависимость тушения флуоресценции в растворах от вязкости растворителя, где, как мы указывали выше, также наблюдается нелинейная зависимость от текучести, С. И. Вавилов⁽⁸⁾ разбирает два возможных объяснения: несовпадение молярной и молекулярной вязкости и возможность возрастания сферы действия при увеличении вязкости.

«Экстраполяция понятия макроскопической вязкости на движение молекулы, — как указывает С. И. Вавилов, — имеет условный и неопределенный смысл. Ее оправдание в практическом успехе — в возможности правильно определить порядок тех или иных величин, а физические основания — в статистическом усреднении огромного числа индивидуальных отклонений».

Для интервала вязкостей, не превышающих 1—2 пуаз, такая экстраполяция возможна. Об этом свидетельствует, согласно С. И. Вавилову, хорошее совпадение экспериментальных значений поляризации флуоресценции с теоретическими значениями, вычисленными по формуле Левшина — Перрена. Дело в том, что эта формула выведена при предположении полной применимости к молекуле эйнштейновской формулы ротационного броуновского движения, и поэтому полное совпадение значений констант, определяемых из формулы поляризации, например длительности возбужденного состояния, со значениями, получаемыми для этой величины прямыми методами, является оправданием всех предпосылок, сделанных при ее выводе.

К сожалению, мы не располагаем подобными измерениями для вязкостей порядка сотен пуаз. Для этого было бы необходимо измерить зависимость поляризации люминесценции от вязкости растворителя для

* На рис. 2 сохранен способ изображения, принятый в исследованиях по тушению флуоресценции посторонними веществами.

веществ, имеющих длительность свечения порядка 10^{-6} сек., а не $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}$ сек., как обычно. Поэтому в настоящее время трудно сказать, в области каких вязкостей начинаются заметные отступления от формулы Эйнштейна. Эти отступления от линейной зависимости между средним квадратом смещения и вязкостью качественно должны приводить к той же зависимости $1/\tau$ от $1/\eta$, которая наблюдается на опыте.

Что касается интервала вязкостей от 0,17 до 2 пуаз, то, поскольку мы считаем, что формула Эйнштейна здесь применима, для объяснения отсутствия параллелизма между $1/\tau$ и $1/\eta$ надо привлечь какую-то добавочную гипотезу. Можно, например, по аналогии с тушением флуоресценции посторонними веществами, где эффективность встречи двух молекул несомненно увеличивается при увеличении вязкости⁽⁶⁾, предположить, что в вязких средах выход молекул из сферы действия гораздо эффективнее в смысле тушения, чем в растворах малой вязкости*.

В заключение мы считаем нашим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. С. И. Вавилову за постоянное внимание к данной работе и критические замечания.

Государственный оптический институт

Поступило
25 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. C. Schmidt, Ann. Phys., 58, 103 (1896). ² S. I. Wawilow u. A. A. Schischlowski, Phys. Z. Sowjetunion, 5, 379 (1934). ³ H. Kautsky, Ber., 64, 2677; 65, 1762 (1932); 68, 152 (1935). ⁴ S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, Z. Phys., 48, 597 (1928). ⁵ S. I. Wawilow u. I. M. Frank, ibid., 69, 100 (1931). ⁶ B. J. Sveshnikov, Acta physicochim. URSS, 7, 755 (1937). ⁷ G. Lewrs, D. Lipkin and T. Magel, J. Am. Chem. Soc., 63, 3005 (1941). ⁸ S. I. Wawilow, Acta physicochim. URSS, 7, 49 (1937).

* Здесь уместно напомнить, что средний квадрат импульса сил, действующих на частицу со стороны растворителя, возрастает с вязкостью.