

Л. А. СПЕКТОРОВ

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРА АНТРАЦЕНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 II 1949)

Настоящая работа является частью исследования оптических свойств полициклических ароматических углеводородов, выполняемого в нашей лаборатории. В дополнение к полученным ранее спектрофотометрическим данным относительно этих веществ⁽¹⁻³⁾ представляло большой интерес изучение поляризованной флуоресценции подобных, сравнительно простых молекул с жестким скелетом, что уже отмечалось С. И. Вавиловым⁽⁴⁾.

Измерение степени поляризации флуоресценции нами производилось фотоэлектрическим методом, аналогичным методу, ранее разработанному в Физическом институте АН СССР. Существенное отличие нашего метода состоит в том, что модуляция изучаемого света осуществлялась не с помощью вращающегося поляроида, как в методе ФИАН, а системой: вращающийся бикварц — неподвижный анализатор (рис. 1).

Принцип действия таков: исследуемый свет параллельным пучком $I-I$ проходит через компенсатор C, C , через бикварц B , вращающийся вокруг оси $O-O$, так что световой пучок проходит попеременно то через правовращающийся, то через левовращающийся кварц. Далее, перед окном фотоэлектронного умножителя ставится неподвижный николь. Плоскость колебаний, пропускаемых никодем, образует с вертикалью угол в 45° .

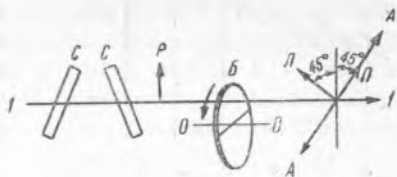


Рис. 1. Схема модуляции частично поляризованного света: $I-I$ — пучок света; C, C — компенсатор; P — направление преимущественных колебаний; B — бикварц; $O-O$ — ось вращения бикварца; $A-A$ — положение плоскости колебаний, пропускаемых никодем; Π и Λ — положение преимущественных колебаний в пучке после прохождения соответственно через правый и левый кварц

Как показывает простой расчет, такая система при частично поляризованном свете пропускает модулированный световой поток с глубиной модуляции, пропорциональной разности интенсивностей $I_{\parallel} - I_{\perp}$. Глубина модуляции M максимальна для лучей, плоскость поляризации которых поворачивается кварцем на угол $\alpha = 45^\circ$, и в зависимости от угла α выражается формулой

$$M = M_0 \sin 2\alpha. \quad (1)$$

При условии $30^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$ глубина модуляции остается больше $0,86 M_0$, где M_0 — максимальное значение модуляции. При применяемой нами толщине бикварца 1 мм, $M = M_0$ для длины волны $\lambda = 420$ м μ , а для спектрального интервала $366 \text{ м}\mu \leq \lambda \leq 507 \text{ м}\mu$ вы-

полняется условие: $30^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$ и $M > 0,86 M_0$, как это легко установить по формуле (1) и кривой дисперсии вращения кварца.

Возникающий, соответственно модулированному световому потоку, модулированный фототок от фотозлектронного умножителя подается на усилитель переменного тока, на выходе которого включается гальванометр.

Преимущества описанного способа модуляции состоят: а) в расширении доступного изучению спектрального интервала света флуорес-

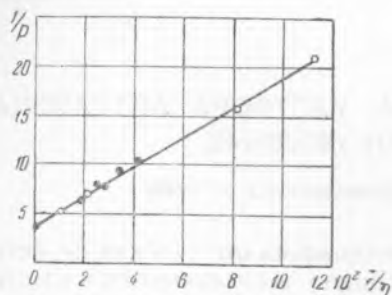


Рис. 2. Ротационная деполаризация антрацена, $p_0 = 26,3\%$. • — точки, взятые из 3 измерений А. Шишловского (6)

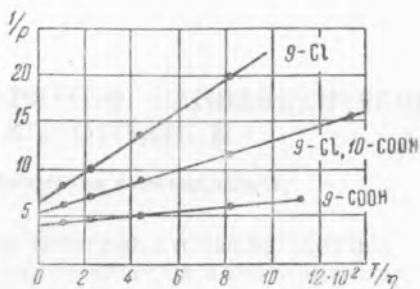


Рис. 3. Ротационная деполаризация некоторых производных антрацена. У каждой прямой указан лишь заместитель, соответствующий данной производной антрацена

ценции и б) в сохранении плоскости поляризации света, падающего на фотокатод, тогда как при использовании вращающегося поляроида приходится деполаризовать свет, что связано с большими потерями.

Для сохранения положения светового пучка во время компенсации компенсатор был составлен из двух равных стоп, вращающихся одновременно навстречу друг другу. Малый разброс экспериментальных точек на полученных прямых $1/p = \varphi(T/\eta)$ (рис. 2, 3, 4), в особенности при малых значениях поляризации, указывает на хорошую точность, получаемую с помощью этого метода. В качестве источника света использовалась ртутная лампа СВД-250, питаемая постоянным током от селенового выпрямителя с последующей стабилизацией.

Возбуждение флуоресценции производилось неполяризованным светом, через кобальто-никелевый светофильтр, выделяющий главным образом линию 365 м μ , попадающую в область максимальной абсорбции всех исследованных веществ. Наблюдение производилось в направлении, перпендикулярном к возбуждающему лучу.

Исследованные вещества были любезно предоставлены нам доктором химических наук Б. М. Михайловым (Институт общей и экспериментальной патологии АМН СССР). Для раствора использовался глицерин марки „химически чистый“. Интенсивность флуоресценции глицерина под действием ультрафиолета не превосходила 2—3% интенсивности свечения раствора антрацена. Этиловый спирт многократной перегонкой доводился до состояния, когда свечения его не наблюдалось.

Растворы всех веществ приготавливались в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ г/см 3 при 5—6 различных соотношениях глицерина и спирта по способу, описанному А. Шишловским (5). Исследования поляризации и вязкости

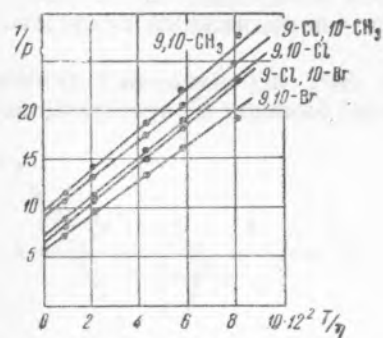
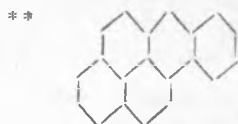
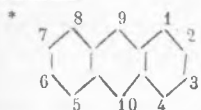


Рис. 4. То же, что и рис. 3

производились при температуре 17° С. При таких условиях, как обычно, наблюдалась ротационная деполяризация. Функции $1/p = \varphi(T/\eta)$ для всех веществ графически изображаются прямыми. Экстраполяция прямых до пересечения с осью ординат дает значения предельных поляризаций p_0 . Величины p_0 для исследованных веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	p_0 в %	Вещество	p_0 в %
Антрацен *	26,3	9-Br, 10-β-оксиэтилантрацен .	21,8
9-Cl антрацен	16,0	9,10-диметилантрацен	10,6
9,10 ди Cl антрацен	14,3	Антрацен, 9-карбоновая кислота	25,0
9-Cl антрацен, 10-карбоновая кислота	19,6	9-β-оксиэтилантрацен	14,3
9-Cl, 10-CH ₃ антрацен	11,4	9,10-диэтилантрацен	13,7
9-Cl, 10-Br антрацен	16,0	9,10-ди-н-пропилантрацен	16,7
9-Br антрацен	24,4	9,10-диизобутилантрацен	22,8
9,10-ди Br антрацен	18,2	9,10-диизоамилантрацен	21,8
9-Br антрацен, 10-карбоновая кислота	28,6	3,4-бензпирен **	13,5



Из рассмотрения хода ротационной деполяризации сопоставления значений предельных поляризаций можно вывести ряд заключений.

1. Ротационная деполяризация флуоресценции таких компактных молекул, как исследованные, следует закономерности, вполне соответствующей теории, развитой В. Л. Левшиным и Ф. Перреном; по крайней мере, коэффициент макроскопической вязкости пропорционален молекулярному. Воспользовавшись значением $\tau = 5 \cdot 10^{-5}$ сек., любезно определенным по нашей просьбе для антрацена М. Д. Галаниным на флуорометре ФИАН, находим по формуле Перрена объем граммолекулы $V = 98$ см³. Из рентгенографических исследований Робертсона (6) следует, что в конденсированном кристаллическом состоянии на граммолекулу антрацена приходится объем $V = 144$ см³. Это расхождение можно объяснить, если положить, что молекула антрацена совершает броуновское вращение без сольватной оболочки, преимущественно вокруг длинной оси молекулы. Такое вращение дает пониженное значение эффективного объема молекулы. Возможно также, что молекулярный коэффициент вязкости несколько меньше макроскопического (7).

2. Большинство одно- и двузамещенных производных антрацена со слабыми заместителями (Cl, CH₃, C₂H₅ и др.) дает понижение процента поляризации.

3. В ряде случаев двузамещенные (9,10-Cl антрацен, 9,10-Br антрацен, 9-Cl, 10-Br антрацен) дают предельную поляризацию меньше, чем однозамещенные при тех же заместителях.

По многочисленным литературным данным, а также и согласно нашим измерениям, значения предельных поляризаций флуоресценции молекул различных веществ колеблются в широком интервале при неизменном условии возбуждения флуоресценции в длинноволновой полосе поглощения.

Гипотеза отдельных осцилляторов формально может объяснить любые значения предельной поляризации, наблюдаемые при флуоресценции растворов. Но чтобы не противоречить спектрофотометрическим данным по поглощению и флуоресценции растворов, нужно положить

линейные осцилляторы длинноволнового поглощения и флуоресценции совпадающими или весьма близкими по направлению. Но в таком случае предельная поляризация должна быть близкой к значению $p_0 = 50\%$, что на опыте не наблюдается, а отклонения от этого значения для ряда веществ (бензол $p_0 = 7,7\%$, некоторые производные бензола, антрацена) достигают очень большой относительной величины. Очевидно, что существующая теория поляризованной флуоресценции расстановок нуждается в существенных дополнениях.

Соображения о симметрии молекул, высказанные П. П. Теофиловым⁽⁸⁾, имеют лишь частное значение, допущение же существования двух равноценных осцилляторов⁽⁹⁾ в плоскости молекулы является формальным, так как углы, вычисленные из этого предположения, не могут быть связаны со структурой молекулы.

Нам представляется правдоподобной такая точка зрения. Лишь в элементарных актах поглощения и излучения переходам электронов можно сопоставить линейный осциллятор, ориентированный определенным образом в молекуле. Как в основном, так и в возбужденном состоянии в молекуле имеются пространственные области вероятного нахождения электрона. Переход электрона может произойти с некоторой вероятностью из любой точки одной области в любую точку другой, и ось осциллятора излучения может образовать с осью осциллятора поглощения различные углы от 0° до некоторого предельного значения. Углы же α , рассчитываемые по формуле Левшина — Перрена

$$p = \frac{3 \cos^2 \alpha_\lambda - 1}{\cos^2 \alpha_\lambda + 3},$$

являются средними статистическими значениями разности углов, реализуемых последовательными переходами электронов при актах поглощения и излучения. Средние же статистические положения осциллятора поглощения и осциллятора излучения в частных случаях могут совпадать.

Таким образом, нужно полагать, что чаще всего отклонение предельной поляризации (в пределах длинноволновой области поглощения) от величины $p_0 = 0,5$ обусловлено степенью размытости области вероятного нахождения электронов, переходами которых осуществляется поглощение и излучение. С такой точки зрения качественно объяснимы и результаты наших измерений. Некоторые количественные расчеты и их приложение к объяснению ряда анизотропных свойств антрацена с точки зрения высказанного выше предположения составят предмет последующего обсуждения.

В заключение выражаю глубокую признательность и благодарность за тему, постоянный интерес к работе и повседневную помощь моему руководителю проф. Э. В. Шпольскому. Весьма благодарен С. М. Файнштейну и Т. М. Лифшиц за предоставление в распоряжение лаборатории фотоэлектронного умножителя Кубецкого.

Оптическая лаборатория
Московского государственного
педагогического института
им. В. И. Ленина

Поступило
5 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Шпольский, А. А. Ильина и В. В. Базилевич, ДАН, **62**, 227 (1948). ² Э. В. Шпольский, А. А. Ильина и В. В. Базилевич, Изв. АН СССР, сер. физ., **5**, 519 (1948). ³ А. А. Ильина и В. В. Базилевич, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 527 (1948). ⁴ С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, № 4—5 (1945). ⁵ А. Шишловский, ЖЭТФ, **7**, в. 11 (1937). ⁶ J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc., A, **140**, 840 (1933). ⁷ С. И. Вавилов, Acta Physicochim. URSS, **7**, № 1 (1937). ⁸ П. П. Теофилов, ДАН, **57**, № 4 (1947). ⁹ П. П. Теофилов, Усп. физ. наук, **36**, 417 (1948).