

Б. Я. СВЕШНИКОВ и В. Л. ЕРМОЛАЕВ

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО ВОЗДУХА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 II 1950)

В то время как коротковолновая полоса фосфоресценции совпадает с полосой флуоресценции не только по спектру (1), но и по значению поляризации (2), поляризация длинноволновой полосы фосфоресценции, т. е. фосфоресценции, наблюдаемой при температуре жидкого воздуха, резко отличается от поляризации флуоресценции (3). Во многих случаях поляризация длинноволновой полосы фосфоресценции не только значительно меньше поляризации флуоресценции, но и имеет противоположный знак.

Пользуясь представлениями о виртуальных осцилляторах, мы можем сказать, что осциллятор, который следует приписать длинноволновой фосфоресценции, т. е. прямому переходу из метастабильного состояния в нормальное, резко отличается от направления осциллятора, соответствующего флуоресцентному излучению.

Так как, с другой стороны, исследование найденной С. И. Вавиловым (4) зависимости степени поляризации флуоресценции от длины волны возбуждающего света может, как показал ряд авторов (5) и особенно тщательно П. П. Теофилов (6), служить методом для определения взаимного расположения виртуального осциллятора, ответственного за флуоресценцию, и осцилляторов для отдельных полос абсорбции, то нам представлялось желательным с помощью указанного метода найти направление осциллятора, ответственного за фосфоресценцию, и в частности, определить, с каким из синглетных уровней, проявляющихся в абсорбции данного вещества, можно ближе всего сопоставить его фосфоресцентный триплетный уровень?

Постановка последнего вопроса равносильна признанию возможности выделения спиновой функции, т. е. наличия слабого взаимодействия между спиновой функцией и функцией, зависящей от координат электрона и ядер. Это, как известно, весьма принятый прием при теоретических расчетах. Например, согласно современным теоретическим представлениям (7), трем синглетным уровням бензола: ${}^1B_{2u}$, ${}^1B_{1u}$ и 1E_u соответствуют три триплетных уровня: ${}^3B_{2u}$, ${}^3B_{1u}$ и 3E_u , т. е. возможные разновидности симметрии электронного облака одни и те же для состояний различной мультиплетности. Подобное утверждение, как было показано П. П. Дикуном и одним из нас (8) и почти одновременно Шеллом (9), вполне согласуется с данными анализа колебательной структуры бензола и его метильных замещенных.

В данной работе мы экстраполировали представление о возможности выделения спиновой функции на более сложные молекулы и, как указано выше, считаем, что сходство поляризационных характеристик

для одного из синглетных уровней, проявляющихся в абсорбции, и фосфоресцентного уровня служит доказательством сходства строения электронных оболочек, соответствующих этим уровням.

Объектами наших исследований были желатиновые пленки, окрашенные аурамином и триафлавином, сахарные леденцы, активированные родулином оранжевым, а также спиртовые растворы люцигенина, триафлавина и флуоресцеина. Растворы последнего были слегка подкислены серной кислотой. Спиртовые растворы при замерзании растрескиваются и их приходится замораживать очень осторожно, чтобы получить прозрачное нерастрескивающееся стекло. Обычно оно сохраняется лишь до первого подливания жидкого воздуха в дюар. Желатиновые пленки готовились из возможно чистой желатины, чтобы синее свечение последней не могло конкурировать со свечением красителя. Концентрации растворов были невысоки. Они лежали вне области концентрационной деполяризации флуоресценции данного вещества.

Дело в том, что так как, согласно развитым ранее одним из нас (10) представлениям, молекула попадает в метастабильное состояние из флуоресцентного состояния и в последнем она может подвергаться концентрационной деполяризации, то очевидно, что даже при отсутствии концентрационной деполяризации за время пребывания молекулы в метастабильном состоянии поляризация фосфоресценции будет падать при увеличении концентрации активатора. Оба эти явления были проверены нами на примере фосфоресценции триафлавина. В табл. 1 показано падение поляризации длинноволновой фосфоресценции по мере увеличения концентрации активатора, а в табл. 2 ее неизменность для различных времен затухания. Возбуждение в обоих случаях производилось через синий фильтр.

Таблица 1

Изменение степени поляризации фосфоресценции спиртового раствора триафлавина при температуре жидкого воздуха в зависимости от концентрации активатора

$C \cdot 10^4$ г/см ³	0,5	1,5	4,5	9,0	35
p в %	-12,7	-11,3	-10,8	-7,7	-6,6

* Концентрация определялась при комнатной температуре.

Таблица 2

Изменение степени поляризации длинноволновой фосфоресценции триафлавина в зависимости от времени затухания

t в сек.	0	1	2	3	4	6
p в %	-12,8	-11,9	-12,2	-12,6	-12,7	-11,2

Так как в процессе затухания, как видно из табл. 2, поляризация не изменяется, то очевидно, что причиной уменьшения поляризации длинноволновой полосы фосфоресценции может быть лишь деполяризация за время пребывания молекулы на лабильном уровне.

Обратно, наличие концентрационной деполяризации фосфоресценции при температуре жидкого воздуха может быть рассматриваемо как новое подтверждение ранее высказанной гипотезы о том, что переход в метастабильное состояние обязательно происходит через лабильное.

При изучении зависимости степени поляризации фосфоресценции от длины волны возбуждающего света мы ограничились ртутными линиями 436, 366 и 313 м μ *. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Степень поляризации (в %) длинноволновой фосфоресценции и флуоресценции (в скобках) для различных длин волн возбуждающего света*

Активатор	Длина волны в м μ		
	436	366	313
Флуоресцеин	— 7 (27)	2 (20)	13 (—6)
Аурамин	— 4 (25)	7 (—5)	8 (—9)
Бензофлавин	— 5 (26)	2 (20)	10 (—4)
Люцигенин	— (29)	12 (—11)	10 (—3)
Трипафлавин	—13 (26)	1 (18)	9 (5)
Акридин оранжевый	— 5 (25)**	1 (17)	8 (5)

* Следует отметить, что для всех активаторов полученные нами значения поляризации флуоресценции несколько уменьшены по сравнению с данными П. П. Феофилова⁽⁶⁾, измерявшим поляризацию при комнатной температуре. Вероятно, это вызвано деполяризацией, вносимой дюаром, пленкой (или пробиркой) и опалесцирующим жидким воздухом.

** Для возбуждения акридина оранжевого был применен фильтр, пропускающий кроме 436 м μ также зеленую, ртутную линию.

При первом взгляде на табл. 3 сразу бросается в глаза, что при возбуждении люминофора в длинноволновой полосе абсорбции знак поляризации фосфоресценции для всех активаторов отрицательный, в то время как поляризация флуоресценции, как известно, имеет при таком возбуждении максимальное положительное значение. Уже из этого факта ясно, что не может быть и речи о совпадении электрического момента, соответствующего переходу фосфоресцентному, с моментом, соответствующим первой полосе абсорбции, так же как и с моментом, соответствующим флуоресценции.

Напротив, для второй или третьей полосы абсорбции, где поляризация флуоресценции отрицательная или имеет минимальное положительное значение (родулин, трипафлавин**), поляризация фосфоресцен-

* Для выделения последней линии был применен предложенный одним из нас (Свешников) фильтр, состоящий из раствора люцигенина, налитого в кювету с окошками из черного увиолевого стекла. Этот фильтр обладает очень высокой прозрачностью для линий 3130 и 3000 Å. Его недостатки заключаются в постепенном фотохимическом изменении люцигенина, в силу чего следует менять раствор люцигенина после 2—3 дней работы.

** В поляризационных спектрах родулина оранжевого и трипафлавина, изученных П. П. Феофиловым⁽⁶⁾ при комнатной температуре, не наблюдается отрицательной поляризации, и минимальное значение поляризации, приблизительно соответствующее глубокому минимуму в кривой абсорбции, имеет положительный знак. Мы полагаем, что это отличие в поведении трипафлавина и родулина оранжевого от многих других красителей вызывается тем, что вторая полоса абсорбции необычайно слаба и перекрывается коротковолновым краем очень сильной первой полосы.

ции достигает довольно высокого положительного значения. Следовательно, электрические моменты, проявляющиеся в абсорбции и фосфоресценции, образуют в этом случае сравнительно малый угол, а электрический момент, проявляющийся во флуоресценции, повернут по отношению к первым двум на угол, близкий к прямому.

Из изложенного ясно, что мы можем с большой степенью вероятности говорить о сходстве фосфоресцентного (триплетного) уровня с одним из верхних синглетных, именно с тем, при возбуждении на который степень поляризации фосфоресценции имеет максимальное положительное значение. У многих соединений это — второй синглетный уровень.

На основании изложенного можно указать путь к решению дискуссионного в настоящее время вопроса: подобен ли для бензола и его метильных замещенных фосфоресцентный уровень первому абсорбционному уровню (а следовательно, и флуоресцентному) или второму абсорбционному*? Так как для моно- и дизамещенных бензола, у которых снято вырождение с электрического момента, электрические моменты для разрешенных переходов на первый и второй синглетные уровни взаимно перпендикулярны, то сравнение поляризации флуоресценции и фосфоресценции может дать ответ на указанный вопрос.

В заключение мы считаем приятным долгом выразить благодарность акад. С. И. Вавилову за внимание к данной работе.

Поступило
1 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, *Zs. Phys.*, **35**, 920 (1926). ² А. Carelli и P. Pringsheim, *ibid.*, **17**, 287 (1923); С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, там же, **35**, 920 (1926). ³ С. И. Вавилов и П. Прингсхейм, *Zs. Phys.*, **37**, 705 (1926); А. Jablonski, *Acta Phys. Polon.*, **4**, 311 (1935); P. Pringsheim и H. Vogels, *ibid.*, **4**, 341 (1935). ⁴ С. И. Вавилов, *Zs. Phys.*, **55**, 690 (1929). ⁵ F. Perrin, *Ann. de Phys.*, **12**, 169 (1929); А. Jablonski, *Acta Phys. Polon.*, **4**, 371 (1935); W. Hanle, *Handb. u. Jahrb. Chem. Phys.*, **9**, Abt. III, 58 (1936). ⁶ П. П. Теофилов, *Усп. физ. наук*, **30**, 417 (1948). ⁷ А. Sklar, *Journ. Chem. Phys.*, **5**, 669 (1937); А. London, *ibid.*, **13**, 396 (1943); R. Mulliken and M. Roothaan, *ibid.*, **16**, 118 (1948). ⁸ П. П. Дикун и Б. Я. Свешников, *ДАН*, **65**, 637 (1949); *ЖЭТФ*, **19**, 1000 (1949). ⁹ H. Schull, *Journ. Chem. Phys.*, **17**, 295 (1949). ¹⁰ Б. Я. Свешников, *ЖЭТФ*, **18**, 878 (1948).

* Т. е. имеет ли фосфоресцентный уровень бензола симметрию B_{2u} или B_{1u} ?