

Ф. И. ПОЛОВИКОВ

АБСОЛЮТНЫЙ ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ АНТРАЦЕНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 20 I 1950)

В дополнение к опубликованным ранее результатам исследования оптических свойств полициклических ароматических углеводородов, выполненным в нашей лаборатории (¹⁻⁴), мы произвели измерение абсолютного выхода флуоресценции растворов антрацена и некоторых его производных.

Измерение производилось методом фотоэлектрического сравнения энергии излучения с энергией возбуждающего излучения, рассеиваемой белой поверхностью, покрытой MgO (⁵). Схема установки изображена на рис. 1.

Флуоресценция возбуждалась группой линий 365 мμ от ртутно-кварцевой лампы СВДШ-250 через черный фильтр „Е“ Цейсса. Лампа питалась от сети переменного тока с напряжением 220 в, которое предварительно стабилизировалось.

Полая латунная сфера ($d = 120$ мм) с внутренней поверхностью, покрытой окисью магния, была своеобразным интегратором энергии возбуждения и вторичного излучения. Она имела три отверстия (рис. 1, 1, 2, 3).

Цилиндрическая кювета с раствором подводилась снизу к отверстию 1 так, что открытая поверхность раствора составляла одно целое с внутренней поверхностью сферы.

Интенсивность флуоресценции определялась следующим образом. Через отверстие 2 нормально к поверхности раствора падал возбуждающий свет. Свет флуоресценции, после многократного диффузного отражения внутри сферы, создавал некоторую усредненную освещенность ее поверхности, которая через отверстие 3 регистрировалась вакуумным сурьмяно-цезиевым фотоэлементом в стекле ВД-1. Для определения интенсивности возбуждающего света на место кюветы с раствором помещалась магниевая пластинка.

С целью удобства обработки результатов измерений при определении выхода кривая спектральной чувствительности фотоэлемента строилась так, что за единицу принималась чувствительность для длин

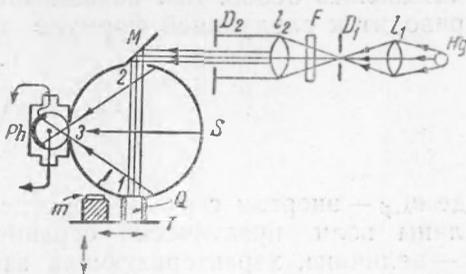


Рис. 1. Hg — источник света; L_1, L_2 — линзы; D_1, D_2 — диафрагмы; M — алюминированное зеркало с наружным покрытием; S — латунная сфера; Ph — фотоэлемент; Q — цилиндрическая кювета с раствором; m — рассеивающая поверхность; T — столик. Стрелки показывают его возможные перемещения

роли максимума пропускания нашего рабочего фильтра. Фототок измерялся непосредственно зеркальным гальванометром при расстоянии до шкалы в 4,5 м. Чувствительность гальванометра при этих условиях была $2,4 \cdot 10^{-10}$ а/мм. Гальванометр шунтировался проградуированным переменным сопротивлением в 2 МΩ. Это давало возможность измерять сильно различающиеся по величине фототоки при одинаковых углах кручения нити гальванометра.

Выход флуоресценции определялся по формуле:

$$k = E_{\phi} / E_a, \quad (1)$$

где E_{ϕ} — энергия света флуоресценции, а E_a — поглощенная энергия. Последняя представляла собой разность между всей энергией возбуждения и той ее частью, которая отражается от поверхности раствора. Энергия возбуждения, как указано выше, определялась по отношению к матово-белой пластинке MgO. Энергия, отражающаяся от поверхности раствора, определялась по отношению к поверхности растворителя. Для этого на место кюветы с раствором помещалась такая же кювета с растворителем. Поглощающей средой в этом случае служил активированный уголь, который насыпался на дно кюветы. Полученные при этом показания прибора вычитались из соответствующих показаний для энергии возбуждения и энергии флуоресценции.

При оценке величины всей энергии флуоресценции мы исходили из закона Ломмеля. Распределение ее по спектру флуоресценции, а также влияние преломляющей способности поверхности раствора на интенсивность света флуоресценции, выходящего в полость сферы, учитывалось особо. Как показывает простой расчет, наша методика приводит к следующей формуле для энергии света флуоресценции

$$E_{\phi} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} e_{\lambda, \phi} d\lambda, \quad (2)$$

где $e_{\lambda, \phi}$ — энергия света флуоресценции с длиной волны λ ; λ_1 и λ_2 — длины волн, практически ограничивающие спектр флуоресценции; q — величина, характеризующая зависимость от преломляющей способности поверхности раствора, равная:

$$q = \frac{2}{1 - \cos \arcsin(1/n)}, \quad (3)$$

n — показатель преломления раствора по отношению к воздуху — для длин волн света флуоресценции.

Селективная чувствительность фотоэлемента в случае определения численного значения интеграла в формуле (2) учитывалась следующим образом. Снимался спектр флуоресценции исследуемого раствора на объективном спектрофотометре (1). Полученная кривая относительного распределения энергии по спектру графически перемножалась к кривой чувствительности фотоэлемента. Затем с помощью планиметра определялись площади, ограниченные этими кривыми и осями координат. Отношение площадей и определяло величину поправочного множителя к непосредственным показаниям прибора.

Показатель преломления n определялся для волны $\lambda = 435 \text{ м}\mu$, в области максимальной интенсивности флуоресценции исследуемых веществ, кристаллрефрактометром Аббе.

Альbedo матово-белой магниевой поверхности принималось равным 0,94 для возбуждающего света и 0,96 для света флуоресценции (6, 7).

Применение интегрирующей сферы в соединении с фотоэлементом для определения абсолютного выхода флуоресценции, в отличие от известных немногих методов, позволяет:

а) С большей точностью определять величину поглощенной и излученной флуоресценции веществом энергии. Исключается необходимость учитывать отклонения от закона Ламберта.

б) При поверхностной флуоресценции, для которой только и справедлив приведенный выше расчет, практически исключается необходимость в учете реабсорбции света флуоресценции.

в) Благодаря несложному конструктивному оформлению измерения производятся быстро и просто. Результаты отдельных измерений дают вполне удовлетворительные совпадения.

Для проверки действия установки и правильности расчетов мы произвели контрольное измерение с водным раствором флуоресцина. Максимальный выход флуоресценции его оказался равным 0,79, что находится в хорошем согласии с результатами С. И. Вавилова (5).

Измерение выхода производилось при $t = 20^\circ$ при насыщении раствора атмосферным кислородом. Концентрации растворов, для которых имеет место поглощение в поверхностном слое и максимальный выход флуоресценции, находились подбором. Результаты измерений растворов ряда производных антрацена в бензоле и этиловом спирте сведены в табл. 1. Там же указаны длины волн максимумов основной полосы флуоресценции растворов в этиловом спирте.

Таблица 1

Вещество	с, г/см ³ × 10 ⁶	λ, мμ	k	
			в этаноле	в бензоле
Антрацен	50	402,5	0,214	0,198
9-хлорантрацен	10	412,5	0,173	0,300
9,10-дихлорантрацен	8	427,5	0,569	0,780
9-бромантрацен	10	415,0	0,047	0,123
9,10-дибромантрацен	8	430,0	0,092	0,187
9-хлор-10-бромантрацен	10	430,0	0,142	0,282
9-бром-10-β-оксэтилантрацен	10	430,0	0,125	0,345
9-хлор-10-метилантрацен	10	427,5	0,693	0,640
9-бром-10-метилантрацен	8	430,0	0,146	0,364
9,10-диметилантрацен	20	425,0	0,747	0,638
9-β-оксэтилантрацен	8	412,5	0,320	0,620
9,10-диэтилантрацен	8	425,0	0,795	0,730
9,10-ди- <i>n</i> -пропилантрацен	10	430,0	0,510	—
9,10-диизобутилантрацен	10	427,5	0,843	0,815
9,10-диизоамилантрацен	20	427,5	0,833	0,757
Антрацен-10-карбоновая кислота	20	460,0	0,150	—
9-хлорантрацен-10-карбоновая кислота	10	430,0	0,160	—
9-бромантрацен-10-карбоновая кислота	10	445,0	0,100	—

Из сопоставления результатов измерений можно сделать следующие заключения:

1. В неполярном растворителе большинство производных имеет больший выход флуоресценции по сравнению с антраценом. Влияние заместителей не согласуется с положением, высказанным В. В. Зелинским (8,9). Из слабых заместителей с дипольным моментом, направленным к основной части молекулы (Cl, Br), тушит флуоресценцию только бром. Двухзамещенные бездипольные производные с одинаковыми заместителями в положении 9,10 дают наибольший выход. Исключением здесь является 9,10-дибромантрацен, малый выход флуоресценции которого совершенно необъясним с точки зрения электронного резонанса внутрионизованных структур. То же самое

относится и к производным со смешанными заместителями, для которых выход флуоресценции возрастает.

2. В полярном растворителе выход флуоресценции существенно меняется. Постоянное электрическое поле растворителя влияет на внутримолекулярные процессы превращения поглощенной энергии. Более подробные экспериментальные результаты по этому вопросу будут приведены в другом месте.

3. Двухзамещенные производные антрацена с алкильными заместителями (C_2H_5 , C_3H_7 и др.) имеют выход флуоресценции, близкий к предельно возможному. Квантовый выход раствора 9,10-диизобутил-антрацена приблизительно равен единице. Это обстоятельство указывает на полное отсутствие в данном случае тушения флуоресценции.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность проф. Э. В. Шпольскому за предложенную тему и помощь в работе. Весьма благодарен А. А. Ильиной и В. В. Базилевич за ценные практические советы и помощь в работе. Проф. Б. М. Михайлову (Институт общей и экспериментальной патологии АМН СССР) выражаю благодарность за предоставление синтезированных им веществ.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
16 I 1950

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, там же, 12, 527 (1948). ⁴ Л. А. Спекторов, ДАН, 65, 485 (1949). ⁵ С. И. Вавилов, Zs. f. Phys., 22, 226 (1924). ⁶ Техн. энцикл., ОГИЗ, 8, 1932. ⁷ M. Luckiesh, Applications of Germicidal, Erythemat and Infrared Energy, N. Y., 1946, p. 383. ⁸ Е. В. Зелинский, ДАН, 56, 383 (1947). ⁹ В. В. Зелинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 43 (1949).