

Б. Я. СВЕШНИКОВ и А. А. ПЕТРОВ

О ВЛИЯНИИ СРЕДЫ НА ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 25 I 1950)

После исследований С. И. Вавилова и В. Л. Левшина (¹, ²), показавших наличие двух спектральных разновидностей фосфоресценции и их зависимость от температуры, а также установивших возможность аппроксимировать кривые затухания фосфоресценции к экспоненте, представление о метастабильном состоянии сложной органической молекулы прочно вошло во все гипотезы, пытающиеся объяснить механизм фосфоресценции. Однако опыты указанных и других авторов того периода не давали еще никакого ответа на вопрос о природе метастабильного состояния. Более того, до начала сороковых годов XX в. далеко не все авторы были убеждены, что метастабильное состояние присуще самой молекуле активатора. Необычайно сильное влияние среды на интенсивность и длительность люминесценции, обнаруженное в ряде опытов, приводило многих авторов к заключению, что метастабильное состояние характеризует какое-то особое взаимодействие молекулы со средой. Так например, Льюис, Липкин и Магель (³) в 1941 г. выдвинули следующую гипотезу. Фосфоресцентное (метастабильное) состояние возникает в результате превращения всей энергии электронного возбуждения молекулы активатора в высоковозбужденное колебательное состояние той же молекулы. Часть этой энергии передается соседним молекулам растворителя, которые располагаются по иному вокруг молекулы активатора и закрепляют ее в новом виде. Эта новая (метастабильная) молекула является каким-то геометрическим изомером нормальной молекулы. Особая роль твердой среды, по мнению Льюиса, Липкина и Магеля, состоит в том, что твердая среда, благодаря своему свойству держать частицы в фиксированном положении, стабилизирует какое-то нестабильное в обычных условиях состояние молекулы. По образному выражению Льюиса, Липкина и Магеля: «твердая среда действует как мощный капкан».

В 1943—1944 г. А. Н. Теренин (⁴) и затем Льюис и Каша (⁵) выдвинули и обосновали гипотезу, согласно которой метастабильное состояние органических молекул является триплетным и, следовательно, присуще самой молекуле активатора. Наиболее простым доказательством последнего утверждения явилось бы обнаружение длительного свечения в парах у таких веществ, которые обладают фосфоресценцией в твердых растворах. Поэтому Льюис и Каша в качестве одного из доказательств своей гипотезы ссылаются на существование длительного свечения паров диацетила и ацетилпропионила. Однако оба эти единственные известные в то время случаи длительного свечения в парах органических веществ не являются хорошими примерами привычной в фосфо-

ресценции органолюминофоров схемы с тремя уровнями: лабильным, метастабильным и нормальным. Дело в том, что у диацетила и ацетилпропионила отсутствует короткое свечение (флуоресценция) и, следовательно, их длительное свечение не может быть рассматриваемо как общий случай.

В 1949 г. П. П. Дикуну (6) удалось обнаружить в парах фенантрена, флуорена и карбазола фосфоресценцию длительностью порядка $5 \cdot 10^{-3}$ сек. Эти случаи длительного свечения полностью удовлетворяют схеме с тремя метастабильными уровнями, так как наряду с длительным свечением в парах указанных веществ существует весьма интенсивная фосфоресценция. Исследованные Дикуну соединения обладают также весьма интенсивной флуоресценцией и фосфоресценцией в твердых растворах и, следовательно, могут служить хорошим доказательством утверждения, что фосфоресцентное (метастабильное) состояние присуще самой молекуле активатора.

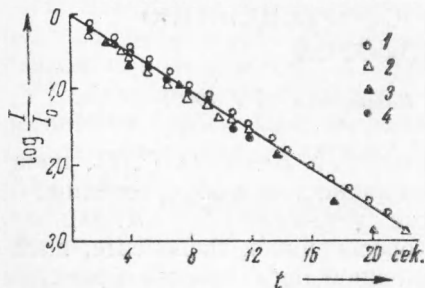


Рис. 1. Кривые затухания фосфоресценции флуоресцеина в различных растворителях при температуре жидкого воздуха: 1 — борная к-та, 2 — серная к-та, 3 — этиловый спирт, 4 — сернокислый алюминий

Все же случаи длительного свечения в парах очень немногочисленны и трудны для исследования. Кроме того, изучение в парах неизбежно происходит при достаточно высокой температуре и вместо спонтанного перехода с триплетного уровня на нормальный мы наблюдаем в фосфоресценции вынужденный переход, совпадающий по спектру с флуоресценцией. В силу указанных обстоятельств мы не можем изучать в парах основные характеристики метастабильного уровня: спектр фосфоресценции, соответствующий прямому переходу с метастабильного уровня на нормальный*, и вероятность этого перехода. Это возможно сделать лишь при достаточно низких температурах, лучше всего при температуре жидкого воздуха или еще более низких. Но в этом случае молекула активатора неизбежно подвергается значительному внешнему воздействию: кристаллической решетки, в случае если для исследования применяются чистые вещества, раствора, если исследуются замороженные растворы, и, наконец, адсорбента, если изучается фосфоресценция веществ в адсорбированном состоянии.

П. П. Дикун и Б. Я. Свешников (7) показали посредством анализа спектров фосфоресценции замороженных спиртовых растворов бензола и его метильных замещенных, что эти спектры весьма характерны для молекулы активатора. Одним из выводов нашего исследования было доказательство возможности применять к случаю замороженных спиртовых растворов правила отбора, употребляемые для интерпретации спектров флуоресценции и абсорбции паров указанных соединений (8).

Чтобы полностью убедиться в том, что многие растворители сравнительно мало искажают основные характеристики метастабильного уровня, необходимо исследовать влияние растворителя и на другую важную характеристику фосфоресцентного уровня — вероятность спонтанного перехода с этого уровня на нормальный. Это и было задачей данной работы.

На рис. 1 воспроизведены полученные нами данные при изучении затухания фосфоресценции флуоресцеина в следующих 4 растворителях:

* А priori в парах возможны случаи длительного свечения, подобные фосфоресценции эскулина в сахаре, когда коротковолновая фосфоресценция полностью отсутствует.

серная кислота, подкисленный этиловый спирт, борная кислота и сернокислый алюминий. Хотя при комнатной температуре фосфоресценцией значительной длительности обладают лишь растворы флуоресцеина в двух последних растворителях, при температуре жидкого воздуха все растворители затухают примерно с одинаковой скоростью. Особенно показателен случай фосфоресценции триафлавина. Мы исследовали затухание фосфоресценции триафлавина в 8 различных растворителях: этиловом спирте, воде, ацетоне, пиридине, глицерине, вторичном октиловом спирте, сахаре и желатине; на двух адсорбентах: силикагеле и целлофане и, наконец, в цементных фосфорах ($MgO \cdot MgCl_2$).

Данные, полученные нами для длительности метастабильного состояния триафлавина во всех перечисленных фосфорах, приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что длительность метастабильного состояния при низких температурах и обратная ей величина, дающая вероятность прямого перехода из метастабильного состояния в нормальное, сравнительно мало чувствительны к изменению растворителя и адсорбента. Таким образом, можно, повидимому, утверждать, что эта вероятность является величиной весьма характерной для самой молекулы активатора.

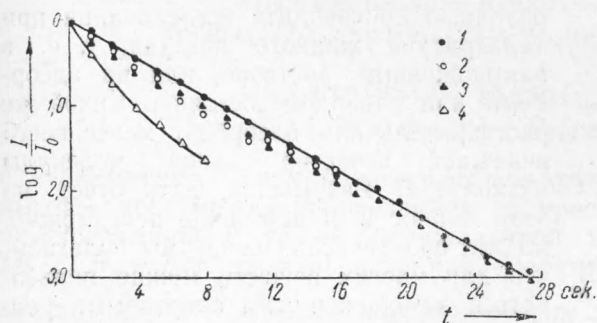


Рис. 2. Кривые затухания фенантрена в различных растворителях при температуре жидкого воздуха: 1 — гексан, 2 — спирт, 3 — цемент, 4 — борная кислота

чаев сильного влияния концентрации водородных ионов на интенсивность и цвет флуоресценции. То же имеет место и для фосфоресценции. Так например, щелочные и нейтральные растворы флуоресцеина не фосфоресцируют вовсе, в то время как кислые обладают интенсивной фосфоресценцией. Далее, как и в случае флуоресценции, переход от спиртовых растворов к водным и от полярных к неполярным не всегда так мало влияет на длительность фосфоресценции, как это имеет место у триафлавина. И, наконец, при переходе от растворов к чистым веществам нередко наблюдается уменьшение длительности метастабильного состояния. Все перечисленные случаи могут быть иллюстрированы рис. 2 и 3, где изображены полученные нами кривые затухания фенантрена и гидрохинона в различных условиях, и табл. 2, в которой воспроизведены данные О. Г. Зиновьевой⁽⁹⁾, изучавшей изменение длительности фосфоресценции бензола и некоторых его замещенных в спирте, воде и четыреххлористом углеороде.

Из табл. 2 и рис. 2 и 3 видно, что для отдельных веществ (галловая, салициловая кислоты), как и для триафлавина, резкое изменение растворителя мало влияет на длительность фосфоресценции; напротив, для

Таблица 1

Длительность метастабильного состояния молекулы триафлавина для различных растворителей и адсорбентов при температуре жидкого воздуха (в сек.)

Этиловый спирт	2,6	Вода	2,55
Глицерин	2,65	Желатин	2,2
Сахар	2,65	Целлофан	2,25
Вторичный октиловый спирт	2,6	Силикагель	2,5
Ацетон	2,55	Цементный фосфор	2,8
Пиридин	2,2		

ряда веществ декремент затухания весьма зависит от растворителя. Можно, очевидно, предполагать, что последнее связано либо с повышенной лабильностью структуры молекулы этих активаторов по отношению

Таблица 2

Длительность метастабильного состояния некоторых производных бензола в различных растворителях (в сек.)

	Этиловый спирт	Вода	Четыреххлористый углерод
Бензол	3,3	0,95	0,66
Бензойная к-та	2,05	1,7	1,2
Галловая к-та	1,4	1,4	1,4
Салициловая к-та	1,5	1,6	1,8
Фталевая к-та	0,97*	1,25	1,3

* По нашим данным 1,3 сек.

к изменению рН, полярности растворителя и при переходе к твердому состоянию, либо с каким-то тушением за время возбужденного состояния.

Выше мы указывали, что для изучения временных и спектроскопических свойств метастабильного уровня необходимо производить исследования при температуре жидкого воздуха, т. е. в замороженном растворе, или на адсорбенте или в твердом состоянии. Какой же растворитель или адсорбент менее всего искажает свойства самой молекулы активатора? Разумеется, дать ответ на этот вопрос в общем виде невозможно, но для практических целей мы полагаем, что для многих веществ можно пользоваться замороженными спиртовыми растворами. Приведенные в статье данные и наши дальнейшие опыты с аурамином, родулином, карбазолом и многими моно- и дизамещенными бензола показали, что в замороженных спиртовых растворах все активаторы дают либо наивысшую, либо близкую к наивысшей длительность

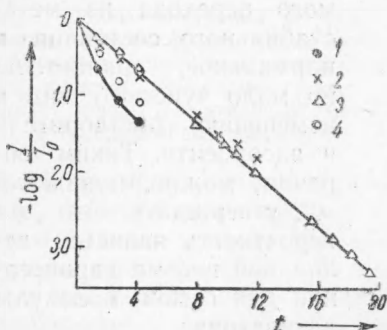


Рис. 3. Кривые затухания гидрохинона в различных растворителях при температуре жидкого воздуха: 1 — вода, 2 — борная к-та, 3 — спирт, 4 — кристаллический гидрохинон

метастабильного состояния, т. е. замороженный спирт не оказывает сколько-нибудь заметного тушающего действия.

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

Поступило
22 XI 1949

ЦИТИРОВАННА ЛИТЕРАТУРА

- 1 С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Zs. Phys., 35, 920 (1926); 48, 397 (1928); С. И. Вавилов и П. Прингсхейм, там же, 37, 703 (1926); С. И. Вавилов и А. А. Шишловский, Phys. Zs. Sow., 5, 379 (1934).
- 2 В. Л. Левшин и Л. А. Винокуров, ЖФХ, 8, 181 (1936).
- 3 G. Lewis, D. Lipkin and T. Magel, Journ. Am. Chem. Soc., 13, 3005 (1941).
- 4 А. Н. Теренин, Acta phys.-chim. URSS, 18, 210 (1943).
- 5 G. Lewis and M. Kasha, Journ. Am. Chem. Soc., 66, 2100 (1944).
- 6 П. П. Дикун, ЖЭТФ, 20, № 3 (1950).
- 7 П. П. Дикун и Б. Я. Свешников, ДАН, 65, 637 (1949).
- 8 H. Sponer and E. Teller, Rev. Mod. Phys., 13, 75 (1941).
- 9 О. Г. Зиновьева, ДАН, 68, 265 (1949).