

К. К. ШЕНДРИК и А. Г. СИРЮК

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 12 X 1950)

Поляризация фотолюминесценции растворов органических красителей была открыта сравнительно давно и в настоящее время хорошо изучена. Поляризация фотолюминесценции паров органических красителей не могла быть изучена до последнего времени по той причине, что долго не удавалось возбудить свечение красителей в парообразном состоянии.

Обнаруженная А. А. Шишловским в 1937 г. фотолюминесценция паров типичных красителей: флуоресцеина, родулина оранж NO и родамина B оказалась настолько слабой, что изучение поляризации свечения этих объектов при обычном возбуждении представлялось безнадежным делом.

Согласно теории поляризации флуоресценции, развитой С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным ⁽¹⁾ для случая сложных органических молекул, которые способны вращаться вокруг своей оси и, следовательно, деполяризоваться за время длительности возбужденного состояния, можно было ожидать в парообразном состоянии предельной степени поляризации не более 14,3 %.

Поиски поляризации сравнительно яркой флуоресценции паров антрацена, выполненные А. А. Шишловским ⁽²⁾, дали с точностью до 3% отрицательный результат. Эти исследования были проведены при температуре паров около 140°, когда время соударения между молекулами было примерно $1 \cdot 10^{-7}$ сек., а среднее время длительности возбужденного состояния, определенное им по тушению, было приблизительно в 50 раз меньше ($2 \cdot 10^{-9}$ сек.).

Однако немного позже Зуппе ⁽³⁾ опубликовал работу, в которой он утверждал, что обнаружил очень высокую степень поляризации паров антрацена (32% при температуре 102°). Степень поляризации, по его данным, быстро падала с возрастанием давления паров. Так, при давлении 0,8 мм рт. ст. (т. е. при температуре 120°) наступала, по данным Зуппе, практически полная деполяризация (3%).

Столь большая степень поляризации флуоресценции паров антрацена, полученная Зуппе, вызывала большие сомнения в правильности методики его эксперимента. Предельное значение поляризации флуоресценции растворов антрацена, где деполяризация флуоресценции крайне затруднена из-за вязкости раствора, по данным А. А. Шишловского, не превышает 26%, так что в парах антрацена расчетно-теоретическое значение поляризации не должно превышать приблизительно 7%.

Для определения степени поляризации фотолюминесценции паров антрацена А. А. Шишловский пользовался визуальным методом, использо-

вав для измерений метод гашения. Зуппе применял фотографический метод фотометрии.

В нашей работе мы использовали оба метода. Визуальный метод был применен нами в наиболее чувствительной своей форме — в виде полярископа Савара. Это оказалось возможным в настоящее время благодаря наличию ртутных ламп сверхвысокого давления, яркость которых значительно выше яркости ранее применявшимися ртутных ламп низкого давления. Фотографический метод был в принципе такой же, как и в работе Зуппе.

Визуальные поиски поляризации флуоресценции паров антрацена с помощью полярископа Савара, тщательно проведенные нами, давали неизменный отрицательный результат при всех различных вариациях условий опыта. Фотографические измерения были проведены по схеме, представленной на рис. 1.

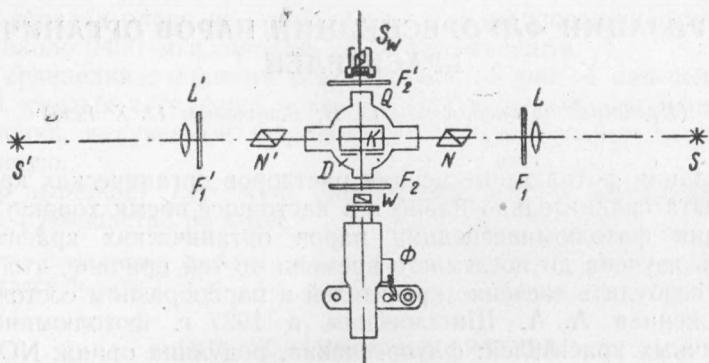


Рис. 1. S — ртутная лампа ПРК-8, S' — ртутная лампа СВДШ-250, L , L' — линзы, $F_1 F_2$; $F'_1 F'_2$ — скрещенные светофильтры, N, N' — николи-поляризаторы, Q — печь, K — кювета с парами, D — диафрагма, W — призма Волластона, Φ — фотоаппарат типа ФЭД с объективом 1:2, Sw — полярископ Савара

Юстировка всей схемы проверялась двумя методами: во-первых, фотографированием через призму W флуоресценции паров антрацена при температуре выше 200° или водного раствора флуоресцина, когда различия в интенсивности компонентов пучка не должно быть, и во-вторых, фотографированием через призму W флуоресценции раствора флуоресцина в глицерине, для которого известна степень поляризации как функция вязкости растворителя.

Ошибки, вносимые методом и установкой в результате микрофотометрических измерений полученных контрольных почек, в среднем определяются нами в 2%.

В результате фотометрирования большого числа снимков паров антрацена, полученных при температуре 104° , нами было найдено для поляризации паров антрацена значение, равное $5 \pm 2\%$. Следовательно, результат Зуппе необходимо признать ошибочным. Ошибкой Зуппе мы считаем то, что он недостаточно надежно освободился от примеси к фотoluminesценции рассеянного линейно-поляризованного света.

При низких температурах свечение антрацена невелико и примесь рассеянного света давала довольно значительное кажущееся неравенство компонентов. С повышением давления паров антрацена яркость его свечения увеличивалась, а величина рассеянного света уменьшалась и не только относительно, но и абсолютно, так как увеличивалось поглощение возбуждающего света в парах антрацена.

Точно так же исследовалась нами поляризация флуоресценции паров родулина оранж NO. Как при температуре 200° , так и при температуре

160°, когда давление паров родулина соответствовало 0,05 мм рт. ст., никакой разницы в почернениях обоих компонентов не было обнаружено.

Наконец, нами было подвергнуто тщательному исследованию свечение паров некоторых из фталемидов. 3,6-диамино-фталемид флуоресцирует в парах ярким голубовато-зеленым светом (световой выход в парах 11%). Предельная поляризация флуоресценции в глицериновом растворе, определенная нами для 3,6-диамино-фталемида, составляет 28%. Несмотря на оптимальные условия наблюдения, при исследовании поляризации флуоресценции паров 3,6-диамино-фталемида с помощью полярископа Савара никаких интерференционных полос обнаружить не удалось. Фотографические измерения также дали отрицательный результат. Свечение оказалось полностью деполяризованным как при возбуждении линией ртути 435 м μ , так и при возбуждении в области 360 м μ .

В заключение считаем своим долгом выразить глубокую благодарность А. А. Шишловскому и Б. Я. Свешникову за ценное руководство в работе.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
18 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Zs. f. Phys., 16, 135 (1923).
² А. А. Шишловский, ЖЭТФ, 7, 1252 (1937). ³ F. Suppe, Zs. f. Phys., 113, 281 (1939).