

Н. Д. ЖЕВАНДРОВ

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 II 1952)

Кристаллы органических соединений, в которых молекулы сохраняют свою индивидуальность и вместе с тем полностью ориентированы, представляют ценный объект для оптического исследования анизотропии молекул.

Кристаллы многих ароматических углеводородов флуоресцируют. Ориентация молекул приводит к тому, что флуоресценция кристаллов должна быть поляризована даже при возбуждении естественным светом и наблюдении вдоль направления распространения лучей возбуждающего света. Изучение поляризации флуоресценции может быть существенным как для вопросов, связанных с ориентацией молекул в решетке, так и для определения анизотропии самих молекул.

Поляризации изотропных растворов посвящено много экспериментальных исследований, в результате которых создана теория явления, исходящая из представления о виртуальных осцилляторах поглощения и излучения (1). Работы же по поляризации флуоресценции кристаллов весьма немногочисленны. Одна из причин этого заключается в трудности приготовления хороших — достаточно больших, однородных и чистых — монокристаллов. Монокристаллы же весьма малых размеров легко доступны. Поэтому в настоящей работе был использован микроскоп.

Основными частями установки служили люминесцентный микроскоп Рейхерта и поляриметр Корню. Последний помещался над микроскопом, так что его оптическая ось была вертикальна и совпадала с осью микроскопа. Вращением поляриметра вокруг вертикальной оси относительно микроскопа можно подобрать такую ориентацию кристалла, при которой измеряемая степень поляризации флуоресценции максимальна. Последняя величина и является поляризационной характеристикой кристалла.

Были проделаны контрольные опыты по определению деполяризующего действия оптической системы установки. На предметное стекло помещались полярионд и водный раствор флуоресцеина. В первом случае при соответствующей ориентации поляриметра степень поляризации составила 94%, во втором поляризация отсутствовала. Таким образом, можно считать, что значительным деполяризующим действием установка не обладает.

Всего было исследовано 15 соединений: антрацен и некоторые его производные, главным образом ариламиновые, производные фталимида, карбазол, салициловая кислота. Из неорганических соединений был исследован уранилсульфат. Для каждого из них измерения про-

изводились на 3—6 различных по форме и размерам кристаллах, а также при различной апертуре. При значительной разнице в степенях поляризации различных веществ для различных кристаллов одного и того же вещества всегда наблюдается удовлетворительное совпадение, если кристалл строго единичный и достаточно однородный.

Степени поляризации, полученные описанным методом, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Степени поляризации флуоресценции кристаллов

Вещество	$P, \%$	Вещество	$P, \%$
9,10-дифенилдиаминоантрацен . .	20	9,10-диортометоксифенилдиами-	
9,10-дитолилдиаминоантрацен орто	12	ноантрацен . . . . .	35
" мета	9	Антрацен . . . . .	39
" пара	3	9,10-дибромантрацен . . . . .	27
9,10-дихлорфенилдиаминоантрацен		3-аминофталимид . . . . .	15
орто . . . . .	31	3-диметиламино-6-аминофта-	
9,10-дихлорфенилдиаминоантрацен		лимид . . . . .	20
мета . . . . .	10	Салициловая кислота . . . . .	37
9,10-дихлорфенилдиаминоантрацен		Карбазол . . . . .	15
пара . . . . .	28	Уранилсульфат . . . . .	20

Совпадение данных для разных кристаллов одного и того же вещества, имеющих различные размеры, свидетельствует о том, что измеряемая степень поляризации обусловлена строением решетки данного вещества и анизотропией его молекул, а не является следствием чисто кристаллических влияний (двойного лучепреломления, отражений от граней кристалла и др.). Это подтверждается также измерениями с иммерсией. Если бы поляризация была результатом кристаллических эффектов, то помещение кристалла в иммерсионную среду уменьшало бы ее. Опыт показывает, что при этом степень поляризации, наоборот, немного возрастает, что вызвано уменьшением деполаризующего действия кристаллических эффектов. В качестве иммерсионных сред применялись глицерин ( $n_D=1,473$ ) и нефлуоресцирующее иммерсионное масло ( $n_D=1,515$ ).

На рис. 1 представлены кривые измерений  $P(\alpha)$  для некоторых веществ ( $P$  — степень поляризации,  $\alpha$  — угол поворота поляриметра).

Данные для уранилсульфата удовлетворительно согласуются с данными А. Н. Севченко, производившего опыты на большом монокристалле (2).

Из табл. 1 видно, что степень поляризации для различных веществ весьма различна, но во всех случаях значительно меньше 100%. Причиной этого является различная ориентация разных частей общего числа молекул кристалла. Например, у антрацена рентгеноструктурный анализ кристаллов показывает, что молекулы, находящиеся в узлах и в средних гранях элементарных ячеек решетки, имеют различную ориентацию (3).

Если воспользоваться данными рентгеноструктурного анализа и считать осциллятор излучения направленным по поперечной оси молекулы антрацена, то можно подсчитать, что такой ориентации должна соответствовать степень поляризации  $P=57\%$ . Если же учесть деполаризующее действие тепловых поворотных (ориентационных) колебаний молекул (очевидно, что поступательные («трансляционные») колебания не влияют на поляризацию), то можно подсчитать, что  $P=45\%$ . В пределах ошибок это согласуется с экспериментальными

данными ( $P = 39\%$  без иммерсии,  $P = 40\%$  с иммерсией). Для остальных исследованных веществ кристаллическая структура неизвестна. Из табл. 1 видно, что у всех производных антрацена  $P$  меньше, чем у самого антрацена, откуда следует, что у них молекулы, различно ориентированные, составляют между собой большие углы, чем у антрацена.

Различная ориентация молекул в элементарной ячейке кристалла должна приводить к тому, что степень поляризации флуоресценции должна значительно изменяться при изменении направления электрического вектора возбуждающего света. На описанной выше установке были проделаны измерения этой зависимости для ряда веществ. На пути возбуждающего света ставился николю, поляриметр фиксировался в определенном положении. Николю мог вращаться вокруг вертикальной оси. В функции угла  $\varphi$  его поворота измерялась поляризация флуоресценции. Результаты измерений приведены на рис. 2. Видно, что поляризация флуоресценции совершенно не зависит от поляризации возбуждающего света.

Этот парадоксальный на первый взгляд результат может быть объяснен, если предположить, что в однородных флуоресцирующих кристаллах имеет место процесс миграции энергии возбуждения. Тогда за время перераспределения между молекулами, и в результате этого окажется возбужденным определенное число молекул каждой ориентации, хотя первоначально возбужденное число их зависит от поляризации возбуждения. При этом поляризация флуоресценции уже не будет зависеть от поляризации возбуждающего света.

В работах С. И. Вавилова и его сотрудников (4) по миграции энергии в растворах, а также Боуэна и др. (5) по миграции энергии в кристаллах, активированных примесями, использовались концентрационные эффекты. Этот метод неприменим в однокомпонентных кристал-

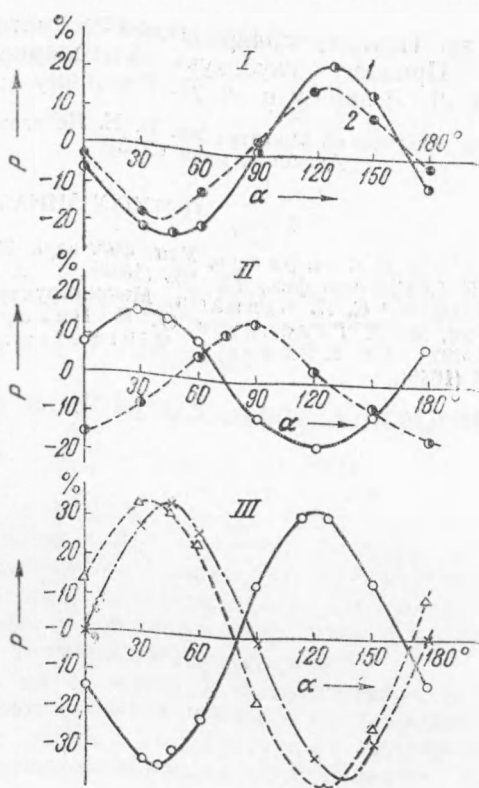


Рис. 1. Зависимость степени поляризации флуоресценции от ориентации кристаллов. I—9,10-дифенилдиаминоантрацен: 1—с иммерсией (глицерин), 2—без иммерсии; II—3-аминофталимид (2 кривые относятся к разным кристаллам); III—9,10-диортометоксифенилдиаминоантрацен (3 кривые относятся к разным кристаллам)

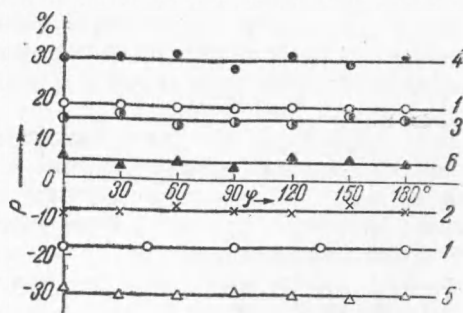


Рис. 2. Независимость поляризации флуоресценции кристаллов от поляризации возбуждающего света. 1—9,10-дифенилдиаминоантрацен, 2—9,10-диметатоллилдиаминоантрацен, 3—9,10-дипарахлорфенилдиаминоантрацен, 4—9,10-диортометоксифенилдиаминоантрацен, 5—антрацен, 6—3-аминофталимид

лах. Поэтому поляризационные методы имеют здесь особую ценность. Приношу глубокую благодарность моему руководителю проф. В. Л. Левшину и М. Д. Галанину за ценные советы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
26 XI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. П. Феофилов, Усп. физ. наук, **36**, 417 (1948). <sup>2</sup> А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 188 (1949). <sup>3</sup> J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc., **140**, 79 (1933). <sup>4</sup> С. И. Вавилов, Микроструктура света, ч. III, М., 1950; С. И. Вавилов, М. Д. Галанин и О. М. Пекерман, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 18 (1949). <sup>5</sup> E. J. Bowen, E. Mikiewicz and F. W. Smith, Proc. Phys. Soc., A, **62**, 26 (1949).