

Г. А. КУНДЗИЧ и А. А. ШИШЛОВСКИЙ

ЗАКОН ВАВИЛОВА О ПОСТОЯНСТВЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СЛУЧАЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 31 III 1954)

В 1924 г. С. И. Вавилов показал, что энергетический выход фотолюминесценции растворов органических веществ может достигать в отдельных случаях значительных величин; так например, по данным С. И. Вавилова, выход свечения растворов флуоресцеина равен 80 % ⁽¹⁾. Тем самым впервые в истории физики было установлено, что фотолюминесценция в растворах в энергетическом отношении должна рассматриваться как существенное, самостоятельное, а не второстепенное, сопутствующее каким-то другим физическим процессам явление.

В дальнейшем С. И. Вавилов установил, что энергетический выход зависит линейно от длины волны возбуждающего света, доказав, таким образом, что квантовый выход в стоксовой области спектра возбуждения остается постоянной величиной и определяется, прежде всего, внутренними процессами, протекающими в молекуле ⁽²⁾ (вероятностью электронных переходов при излучении). Затем сотрудниками С. И. Вавилова была показана на многочисленных примерах фотолюминесценции растворов универсальность указанной закономерности, которая известна теперь как закон Вавилова о постоянстве квантового выхода фотолюминесценции растворов ⁽³⁾.

Что же касается фотолюминесценции паров органических веществ, то подробных исследований о выходе здесь не проводилось, повидимому, главным образом по причине слабой сравнительно с растворами интенсивности их люминесценции.

Действительно, некоторые органические красители, такие как флуоресцеин, родамин В, родулин-оранж и др., которые обнаруживают очень яркую фотолюминесценцию в растворах, в парообразном состоянии могут быть возбуждены с трудом, как это было установлено ранее одним из авторов данной статьи ⁽⁴⁾. Интенсивность этой люминесценции значительно меньше, чем в растворах. Другие же органические красители в парообразном состоянии вообще не удается возбудить. Из приведенных и некоторых других фактов возникло довольно распространенное мнение, что люминесцентная способность органических молекул в растворах обусловлена не столько внутренними, сколько внешними условиями, зависящими от связей их с молекулами растворителя. Однако в работе ⁽⁴⁾, посвященной сравнению фотолюминесценции органических веществ в парах и растворах, было установлено, что относительный выход фотолюминесценции, в частности спиртовых растворов и паров антрацена, измеренный при близких температурных условиях, практически одинаков, как, впрочем, одинакова и длительность возбужденного состояния молекул, измеренная по тушению фотолюминесценции кислородом в парах и растворах.

Наблюдаемая относительно слабая интенсивность люминесценции паров некоторых веществ обусловлена очень часто тем, что для органических красителей трудно создать достаточные давления паров при тех

температурах, при которых еще не происходит разложения их молекул.

Сравнительно недавно в лаборатории С. И. Вавилова был синтезирован В. В. Зелинским новый класс органических веществ — фталимидов, из которых некоторые прекрасно люминесцируют во всех агрегатных состояниях*. Таким образом, появилась дополнительная возможность исследовать выход в парах и провести сравнение его с выходом в растворах, с одной стороны, а с другой — исследовать зависимость его от длины волны возбуждающего света. Оба рода исследований представляют, очевидно, интерес с точки зрения выяснения роли как внешних,

так и внутренних факторов, обуславливающих выход фотолюминесценции сложных органических молекул.

Известно, что непосредственные измерения абсолютного выхода — технически очень трудная задача. Поэтому обычно измеряют относительный выход свечения исследуемого раствора относительно к выходу эталонного, для которого абсолютное значение выхода определено с достаточной степенью точности. Такого рода измерения обычно выполняют по методу равного полного поглощения возбуждающего све-

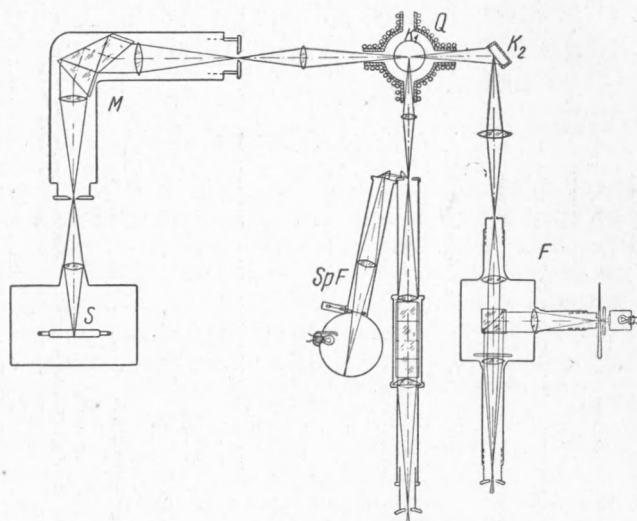


Рис. 1. Схема установки для измерения энергетического выхода фотолюминесценции паров и растворов по методу неполного, но равного поглощения. *S* — источник света (применялись ртутные лампы ПРК-4 и СВДШ-250 и кинолампа); *M* — монохроматор; *Q* — печь; *SpF* — спектрофотометр; *F* — фотометр; *K*₁ — шарообразная кювета с исследуемым или эталонным веществом; *K*₂ — кювета с флуоресцеином

та исследуемым и эталонным растворами в тонком пристенном слое. В случае паров такие условия создать возможно далеко не всегда из-за малых давлений паров, поэтому нами был применен метод сравнения выхода фотолюминесценции исследуемых паров с выходом фотолюминесценции эталонного раствора флуоресцеина или родамина В при равном, но не полном поглощении возбуждающего пучка. Такой метод позволяет проводить измерения при любых малых давлениях паров или концентрациях растворов.

Схема нашей установки приведена на рис. 1. Контроль равного поглощения здесь производился при помощи измерения интенсивности люминесценции вспомогательного раствора флуоресцеина в кювете *K*₂, где поглощение возбуждающего пучка, прошедшего через исследуемые пары или растворы, происходит уже в переднем тонком его слое⁽⁵⁾.

По вопросу методики измерения выходов фотолюминесценции паров относительно растворов следует, во избежание недоразумений, сделать некоторые существенные для расчетов абсолютных их значений замечания. Как указал С. И. Вавилов, ссылаясь на работу М. Н. Аленцева⁽⁶⁾, при сравнении выходов в различных растворителях в некоторых случаях следует делать поправку на квадрат показателя преломления. Эта поправка при сравнении паров с растворами может быть очень значитель-

* Авторы выражают глубокую благодарность В. В. Зелинскому за предоставленные в их распоряжение упомянутых веществ.

ной. Однако в нашем методе измерения выхода вводить ее нет необходимости, так как при избранных условиях наблюдения и возбуждения люминесценции преломляющее действие рассматриваемых сред практически исключено, как в этом легко убедиться из схемы хода лучей на рис. 1.

Результаты измерений абсолютных значений энергетического выхода фотолюминесценции паров и растворов, проведенных нами для антрацена, 3,6-тетраметиламинофталимида и других замещенных имида фталиевой кислоты, позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, световой выход в парах может достигать столь же значительных величин, как и в растворах. Так например, в случае фотолюминесценции паров 3,6-диаминофталимида квантовый выход, измеренный при температуре 170°, достигает 90%. Во-вторых, абсолютные значения квантовых выходов в парах исследованных веществ, как правило, превышают значения квантовых выходов этих же веществ в растворах. Исключение составляет выход фотолюминесценции паров антрацена, абсолютное значение которого оказалось сравнительно малым, что остается непонятным, так как температурное тушение люминесценции паров антрацена не обнаружено нами при изменении температуры от 250 до 350°. Указанное тушащее действие растворителя особенно хорошо выражено в зависимости выходов фотолюминесценции растворов от температуры, как это видно из табл. 1, в которой даны значения квантового выхода свечения фталимидов при возбуждении ртутной линией 436 м μ и антрацена при возбуждении линией 365 м μ .

Таблица 1

Вещество	Квантовый выход в %								
	пары	раствор в этил. спирте	раствор в воде	раствор в ацетоне		раствор в глицерине		раствор в изо- амил. спирте	
				20°	50°	20°	150°	20°	130°
3,6-тетраметиламино- фталимид	31,8 (170°)	7,1	1,1	29,0	21,2	12,2	1,8	—	—
3,6-диаминофталимид	89,0 (170°)	59,2	45,7	60,5	—	—	—	—	—
3-диметил-6-аминофтал- имид	13,8 (170°)	10,7	1,8	—	—	—	—	—	—
3-ацетидамо-6-амино- фталимид	58,2 (170°)	35,4	29,6	—	—	—	—	—	—
Антрацен	10,2 (300°)	25,0	—	—	—	—	—	25,2	13,5

Таким образом, растворитель оказывает, как правило, тушащее действие на люминесценцию растворов исследованных веществ, природа какового, повидимому, та же, как и в случае ранее установленного С. И. Вавиловым и А. Н. Севченко тушения люминесценции раствора родамина В ударами второго рода молекул растворителя (7).

Проведенные сравнения абсолютных значений квантовых выходов некоторых из органических веществ в парах и растворах при возбуждении одними и теми же длинами волн показывают, что хотя внешние факторы (природа растворителя) и влияют на величину выхода фотолюминесценции органических молекул, однако это влияние в конечном итоге не определяет собою различия в истинном выходе при переходе молекул из одного агрегатного состояния в другое.

Дальнейшие исследования были связаны с выяснением применимости закона Вавилова — независимости квантового выхода от длины волны возбуждающего света — в случае фотолюминесценции паров органических веществ.

В результате тщательно проведенных исследований оказалось, что в случае излучения паров антрацена квантовый выход, в полном согласии с законом Вавилова, остается, как это видно из рис. 2, постоянным независимо от величины поглощенного кванта. Измерения проводились по обычному методу полного поглощения в области длин волн от 254 мμ до начала антистоксовой области спектра. Давление паров избиралось таким, при котором спектры люминесценции антрацена уже не зависят от длины волны возбуждающего света ⁽⁸⁾.

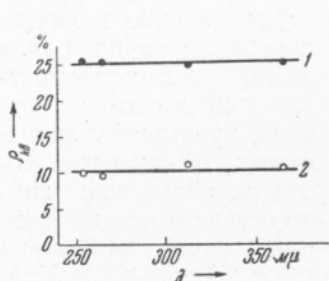


Рис. 2. Зависимость квантового выхода $P_{кв}$ фотолюминесценции спиртового раствора (1) и паров (2) антрацена от длины волны возбуждающего света

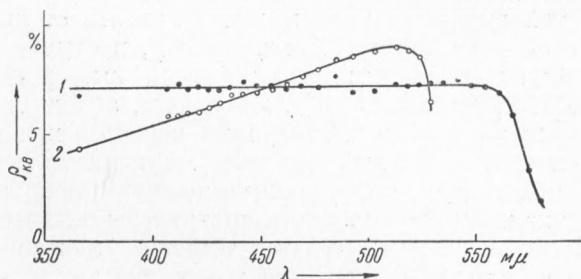


Рис. 3. Зависимость квантового выхода $P_{кв}$ фотолюминесценции спиртового раствора при $T = 20^\circ$ (1) и паров при $T = 305^\circ$ (2) 3,6-тетраметиламинофталимида от длины волны возбуждающего света

Несколько иные результаты получены для зависимости квантового выхода свечения паров фталимидов, для которых, как это видно из рис. 3, имеет место некоторое падение величины квантового выхода при переходе к коротковолновой области возбуждения. В этих случаях имеет место и температурное тушение фотолюминесценции паров. Аналогичное падение квантового выхода для паров β -нафтиламина в температурное тушение наблюдал Б. С. Непорент ⁽⁹⁾, который вместе с В. И. Степановым объяснил эти явления как результат увеличения вероятности безизлучательных переходов в основное состояние с увеличением запаса колебательной энергии возбужденной молекулы.

Указанные отступления от закона Вавилова в случае фотолюминесценции паров сложных органических молекул выражены в различной степени для различных веществ и также не играют существенной роли в общем энергетическом балансе выхода фотолюминесценции. Последний независим от агрегатного состояния и природы растворителя определяется в основном энергетической структурой молекул, а не их взаимодействием с молекулами растворителя *.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
12 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Вавилов, Zs. f. Phys., **22**, 266 (1924). ² С. И. Вавилов, там же, **42**, 311 (1927). ³ В. А. Фабрикант, Sow. Phys., **3**, 567 (1933); С. С. Соломин, ДАН, **31**, № 8, 741 (1941); М. Н. Алленцев, Тр. ФИАН, **5**, 501 (1950). ⁴ А. А. Шишловский, ЖЭТФ, **7**, 1252 (1937). ⁵ И. И. Кондиленко, А. А. Шишловский, ДАН, **35**, 264 (1942). ⁶ М. Н. Алленцев, ЖЭТФ, **21**, 133 (1951). ⁷ А. Н. Севченко, Тр. ГОИ, **14**, 65 (1941). ⁸ А. А. Шишловский, ДАН, **15**, 29 (1937). ⁹ Б. С. Непорент, ЖФХ, **21**, 1111 (1947).

* Если исключить из рассмотрения тушащее действие молекул растворителя, аналогичное тушащему действию ударами второго рода молекул посторонних веществ, вводимых в раствор.