

В. И. ГРИБКОВ и Н. Д. ЖЕВАНДРОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 4 V 1954)

В проблеме связи оптических свойств сложных молекул с их химической структурой важную роль играют поляризационные методы. Исследование таких поляризационных характеристик люминесценции, как предельная поляризация, поляризационные спектры и др., стало плодотворным способом решения различных вопросов, связанных со структурой излучающих молекул. Представляет большой интерес изучение этих характеристик для различных классов органических соединений.

Однако широко применяемые визуальные методы определения степени поляризации свечения, точность которых ограничена контрастной чувствительностью глаза, становятся затруднительными и дают большие ошибки в случае слабой интенсивности и малой степени поляризации, а также в случае свечения, спектр которого расположен в синей или фиолетовой области, где чувствительность глаза недостаточна. Даже если интенсивность флуоресценции значительна (не менее 10 млб), при малых степенях поляризации ошибка в ее определении может стать весьма большой. Так, при $P = 0,05$ относительная ошибка $\Delta P/P = 15\%$, а при $P = 0,02$ $\Delta P/P$ достигает 37%. Если же интенсивность мала, то ошибки могут стать весьма большими даже при значительной степени поляризации.

Поэтому в последнее время стали разрабатываться фотоэлектрические методы измерения поляризации, позволяющие измерять непосредственно разность интенсивностей взаимно-перпендикулярно поляризованных компонент с заданной относительной ошибкой, если достигнута достаточно большая чувствительность приемника. Идея метода состоит в том, что поляризованный свет попадает в фотоумножитель, пройдя предварительно через модулирующее устройство. В качестве последнего применяются: вращающийся поляризатор (¹), вращающийся бикварц с неподвижным анализатором (²) или вращающаяся пластинка $\lambda/2$ с неподвижным анализатором (³). Глубина модуляции получаемого фототока пропорциональна разности интенсивностей $I_{\parallel} - I_{\perp}$.

Наши измерения проводились на фотоэлектрической поляризационной установке, собранной по схеме, предложенной Л. А. Спекторовым (²). Свет флуоресценции параллельным пучком проходит модулирующее устройство, состоящее из вращающегося бикварца и неподвижного николя-анализатора. Бикварц состоит из двух половин — лево- и правовращающего кварца. Ось вращения смещена параллельно оси светового пучка, так что последний проходит попеременно то через правовращающий, то через левовращающий кварц. Если преимущественное направление колебаний электрического вектора исследуемого света вертикально, то плоскость колебаний, пропускаемых неподвижным анализатором,

устанавливается под углом 45° к вертикали. Максимальная модуляция соответствует углу поворота кварцем на 45° . При выбранной толщине кварца 1,5 мм это соответствовало $\lambda = 508 \text{ м}\mu$. При этом в интервале $440 \leq \lambda \leq 600 \text{ м}\mu$ глубина модуляции составляет не менее 86% от максимальной при $\lambda = 508 \text{ м}\mu$. Преимущество этого метода модуляции состоит в том, что остается неизменным положение плоскости поляризации света, падающего на фотокатод. В случае же вращающегося поляроида свет нужно деполаризовать, что приводит к большому ослаблению интенсивности. Сигнал с фотоумножителя (трубка Кубецкого) подавался на усилитель и затем на осциллограф. Для измерений применялся метод компенсации. Компенсатором служили две стопы стеклянных пластинок, вращающиеся в противоположные стороны на равные углы. Этим обеспечивалась неизменность положения луча в пространстве. Для измерения как положительной, так и отрицательной степени поляризации была предусмотрена возможность поворота оси вращения обеих стоп на 90° вокруг оси, совпадающей с лучом света.

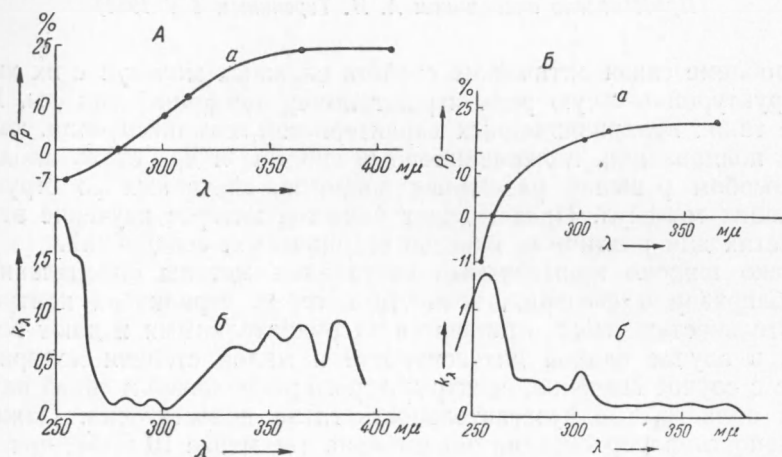


Рис. 1. Поляризационный спектр (а) и спектр поглощения (б):
А — для антрацена, Б — для фенантрена

Компенсатор был отградуирован по источнику с заданной поляризацией (лампа накаливания с никелем, ориентируемым под различными углами). Проверка градуировки была произведена по методу, предложенному Вебером ⁽⁴⁾. Если градуировка правильна и нет систематических ошибок, то при возбуждении флуоресценции раствора под углом 90° к направлению наблюдения флуоресценции линейно-поляризованным светом, электрический вектор которого составляет с вертикалью угол θ , степень поляризации флуоресценции P_θ должна удовлетворять соотношению $1/P_\theta = 1/P + (1/P - 1)\text{tg}^2\theta$, где P — значение поляризации при $\theta = 0$.

Это измерение было проведено на растворе флуоресцеина. Все экспериментальные точки легли на прямую $1/P_\theta = f(\text{tg}^2\theta)$, причем отрезок на оси ординат равен $1/P$. Для проверки была также измерена предельная поляризация антрацена в глицерине. Наши экспериментальные данные полностью совпадают с результатами других авторов ^(2, 5).

На этой установке были исследованы поляризационные характеристики ряда люминесцирующих соединений. В качестве растворителей применялись глицерин и вазелиновое масло. Спектры поглощения растворов снимались на спектрофотометре СФ-4.

Как известно, поляризационные спектры позволяют определять рас-

тельно структурных элементов молекулы. Поляризационный спектр антрацена представляет особый интерес. В работах (6, 7) показано, что длинноволновый переход в антраcene (около 400 мμ) поляризован по поперечной оси молекулы, а коротковолновый (~250 мμ) — по длинной оси. Таким образом, эти виртуальные осцилляторы взаимно перпендикулярны. Экспериментальные данные о спектрах поглощения (8) и поляризационных спектрах (9) производных антрацена согласуются с этим выводом. Однако сведений о поляризационном спектре самого антрацена в литературе не было. Одна из трудностей его измерения визуальными методами — синий цвет флуоресценции. В то же время данные по дисперсии кристаллов антрацена (10) приводят к выводу о том, что длинноволновый и коротковолновый осцилляторы поглощения параллельны и направлены по поперечной оси молекулы.

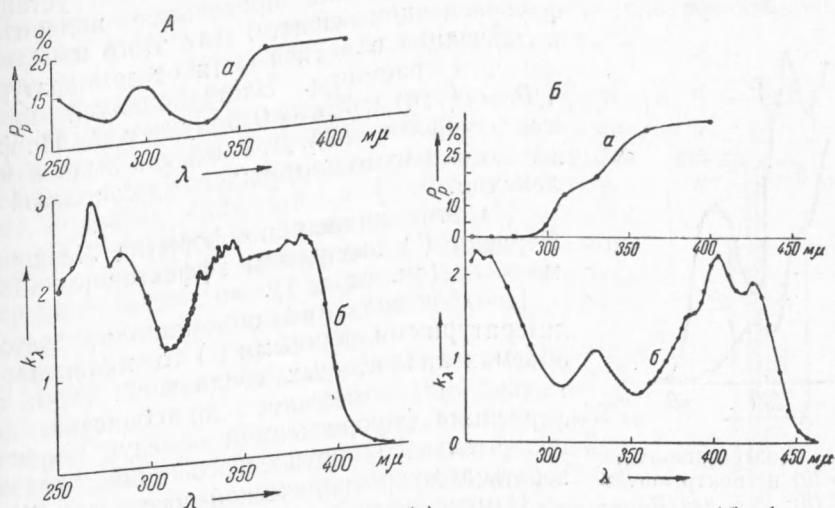


Рис. 2. Поляризационный спектр (а) и спектр поглощения (б): А — для диксантлена, Б — для диоксинафальдазина

На рис. 1 приведены полученные нами поляризационный спектр и спектр поглощения антрацена. Тот факт, что поляризация флуоресценции в пределах длинноволновой полосы поглощения положительна, а в коротковолновой отрицательна, свидетельствует о том, что соответствующие этим полосам осцилляторы составляют значительный угол, близкий к 90°.

Аналогичные результаты получены для фенантрена (см. рис. 1). Поляризационный спектр диксантлена (см. рис. 2) имеет иной вид. Здесь поляризация положительна и примерно равна по величине в обеих полосах. Таким образом, оба осциллятора приблизительно параллельны. Можно предположить, что оба они направлены вдоль связи, соединяющей вершины 9—10 отдельных ядер, так как эта связь содействует усилению длинноволнового осциллятора, а кислород препятствует образованию коротковолнового осциллятора вдоль длинных осей обоих ядер.

У диоксинафальдазина (рис. 2) при переходе от длинноволновой полосы поглощения к коротковолновой степень поляризации флуоресценции падает до нуля. Угол между осцилляторами значительный, но меньше 90°. Можно предположить, что длинноволновый осциллятор направлен по продольной оси молекулы (длинная цепь конъюгированных связей). Считая, что коротковолновое поглощение связано с продольными осцилляторами нафталиновых групп, приходим к согласию приведен-

ной на рис. 2 структурной формулы диоксинафтаальдазина с нашим выводом о расположении осцилляторов. Такое написание структурной формулы не случайно, так как оно соответствует близкому расположению атомов азота и водорода, необходимому для образования водородной связи, действительно существующей в этом соединении.

У 2-(оксифенил)-бензоксазола и 3-аминофталимида (рис. 3) некоторое сходство структурных формул сказывается в сходном характере спектров. Угол между осцилляторами незначителен, причем у 3-аминофталимида он больше, чем у 2-(оксифенил)-бензоксазола.

При помощи описанной выше установки определены также предельные поляризации флуоресценции веществ. Для этого измерялась поляризация в зависимости от температуры и вязкости раствора. Экстраполяцией прямой $1/P = f(T/\eta)$ к $T/\eta \rightarrow 0$ получаем P_0 . На фазовом флуорометре М. Д. Галанина были измерены длительности возбужденных состояний молекул τ .

Из этих данных по формуле Левшина — Перрена (¹) вычислены эффективные объемы молекул (см. табл. 1).

Порядок величины объемов согласуется с литературными данными (²) о молекулярных объемах аналогичных соединений. Этим подтверждается возможность при описании депольризации флуоресценции молекул вследствие вращательного броуновского движения пользоваться макроскопической вязкостью (¹¹).

Измерение предельной поляризации диоксинафтаальдазина в вазелиновом масле встречает затруднения из-за значительной флуоресценции самого масла. Измерив предельную поляриза-

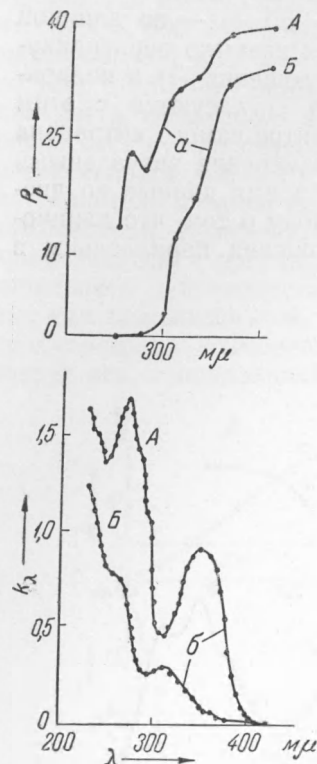


Рис. 3. Поляризационный спектр (а) и спектр поглощения (б): А — для 2-(оксифенил)-бензоксазола, Б — для 3-аминофталимида

цию флуоресценции масла и раствора и их относительную интенсивность, можно получить значение P_0 для самого растворенного вещества, которое оказалось равным 48%. Измерение поляризации в твердом растворе в плексигласе, где фактически исключено броуновское вращение молекул, дало близкую величину — 45%.

Приносим благодарность М. Г. Галанину за предоставление возможности измерений на фазовом флуорометре.

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

Поступило
19 IV 1954

Таблица 1

Вещество	P_0 , %	$\tau \cdot 10^8$ сек.	V в см ³
2-(оксифенил)-бензоксазол . .	41	2,7	124
Диксантилен . .	15	6,5	181
3-Аминофталимид	34	6,3	61

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Левшин, Фотолуминесценция жидких и твердых веществ, М., 1951.
² Л. А. Спекторов, ДАН, 65, 485 (1949). ³ Н. Wille, Optik, 9, Н. 2, 84 (1952). ⁴ G. Weber, Biochem. J., 51, 145 (1952). ⁵ А. Шишловский, ЖЭТФ, 7, 1252 (1937). ⁶ С. А. Coulson, Proc. Phys. Soc., 60, 257 (1948). ⁷ М. В. Волькенштейн, Л. А. Боровинский, ДАН, 85, 737 (1952). ⁸ R. N. Jones, Chem. Rev., 41, 353 (1947). ⁹ Н. Д. Жевандров, ДАН, 74, 25 (1950).
¹⁰ И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 550 (1950). ¹¹ С. И. Вавилов, там же, № 3, 345 (1937).