Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИКА

Н. Д. ЖЕВАНДРОВ

О ВЛИЯНИИ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 29 IX 1954)

Флуоресценция изотропных растворов сложных молекул может быть поляризована только в тех случаях, когда возбуждение анизотропно (возбуждение изотропно, когда оно производится естественным светом в направлении, совпадающем с направлением наблюдения флуоресценции). Флуоресценция же молекулярных монокристаллов поляризована вследствие того, что молекулы в кристаллической решетке ориентированы, поэтому она поляризована и при изотропном возбуждении.

Исследования поляризованной флуоресценции растворов, опирающиеся на осцилляторную модель молекулы ([1]), в ряде случаев дают ценную информацию о строении молекул, об ориентации осцилляторов излучения и поглощения относительно элементов структуры молекул. В монокристаллах эти данные можно получать, исследуя поляризацию люминесценции, если независимо известна, например из рентгеноструктурных данных, ориентация молекул в решетке ([2]). Наоборот, если известно расположение осцилляторов в молекуле, то по поляризации флуоресценции кристалла можно судить об ориентации молекул в решетке. Кроме того, исследование поляризации флуоресценции кристаллов позволяет делать некоторые выводы о процессах миграции энергии возбуждения в кристаллах.

В предыдущей работе ([3]) объектом исследования служили микрокристаллы и измерения производились под микроскопом. В этой установке было затруднительно изменять длину волны возбуждающего света, диафрагмировать отдельные кристаллы и т. д. В данной работе измерения степени поляризации флуоресценции проводились на относительно больших монокристаллах с линейными размерами порядка нескольких миллиметров. Такие кристаллы выращивались в виде тонких пластинок двумя методами: возгонкой и выпариванием растворов.

Измерение степени поляризации производилось при помощи поляриметра Корню, который наиболее удобен, если требуется установить определенную ориентацию кристалла относительно поляриметра, причем в ряде случаев изменение ориентации самого кристалла затруднено.

Степень поляризации, измеренная на крупных кристаллах, как правило, несколько больше степени поляризации, измеренной на микрокристаллах. Это может быть обусловлено значительной апертурой микроскопа, вследствие чего измеряется суммарная поляризация не только по направлению, перпендикулярному к поверхности кристалла, но и по другим направлениям, составляющим с ним значительный угол. Существенное деполяризующее влияние могут оказывать также края микрокристаллов.

В растворах поляризация флуоресценции зависит от длины волны возбуждающего света (поляризационный спектр). Из поляризационных спектров можно определить ориентацию осцилляторов поглощения и излучения друг относительно друга, а также относительно элементов структуры молекулы ([1]). Иначе обстоит дело в кристаллах. Если пользоваться и здесь осцилляторной моделью молекулы, то можно сказать, что при изотропном возбуждении поляризация флуоресценции монокристалла целиком определяется полной ориентацией осцилляторов излучения, жестко связанных с молекулами, и не должна зависеть от ориентации поглощающих осцилляторов, т. е. от длины волны возбуждающего света. Положение дел здесь аналогично так называемой «спонтанной поляризации» в частично ориентированных пленках, прокрашенных флуоресцирующими красителями, при изотропном возбуждении ([4]).

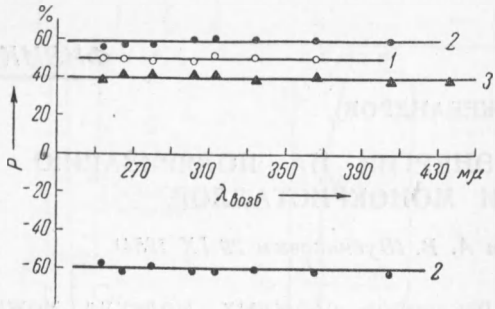


Рис. 1

В настоящей работе произведено измерение поляризационных спектров некоторых органических монокристаллов. Возбуждение производилось естественным светом линий ртутной лампы ПРК-4, выделяемых при помощи двойного кварцевого монохроматора. Степень поляризации измерялась в том же направлении, перпендикулярно к поверхности кристалла, и для такой ориентации, при которой поляризация максимальна.

На рис. 1 приведены экспериментальные результаты — «поляризационные спектры» монокристаллов для антрацена (*1*), 9,10-дибромантрацена (*2*) и 3-диметиламино· 6-аминофталимида (*3*). Поляризация флуоресценции действительно не зависит от длины волны возбуждающего света.

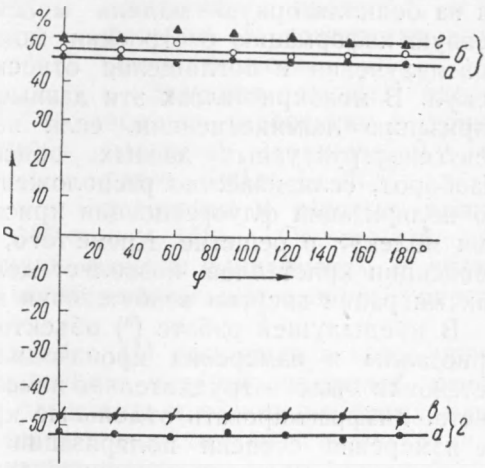


Рис. 2. *а* — $\lambda_{возб}$ = 366 мμ; *б* — 313 мμ; *в* — 280 мμ; *г* — 265 мμ

Больший интерес представляет исследование зависимости поляризации флуоресценции кристаллов от поляризации возбуждающего света. В предыдущей работе ([3]) показано, что в однородных кристаллах при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения этой зависимости нет и что это может быть истолковано только как результат миграции энергии возбуждения за время возбужденного состояния. В результате миграции энергия перераспределяется между молекулами разной ориентации, и первоначально созданное возбуждающим светом с определенной ориентацией электрического вектора различие для молекул разной ориентации утрачивается. Этот результат подтверждает вывод теории А. С. Давыдова ([5]) о существенной роли нелокализованных экситонов в люминесцирующих молекулярных кристаллах.

В настоящей работе эти исследования проведены при разных длинах волн возбуждающего света с целью выяснить, всегда ли имеет место миграция, если возбуждающий свет поглощается осцилляторами, соответствующими разным спектральным областям и по-разному ориентированными в молекуле.

На рис. 2 представлены результаты измерений степени поляризации флуоресценции кристаллов антрацена (*1*) и 9,10-дибромантрацена (*2*) в зависимости от угла φ ориентации николя, определяющего направление электрического вектора возбуждающего света, для разных длин волн последнего. Разная степень поляризации соответствует разным ориентациям кристалла. Видно, что во всех случаях поляризация флуоресценции не зависит от поляризации возбуждения. Следовательно, миграция всегда имеет место, какой бы из осцилляторов поглощения ни возбуждался первоначально.

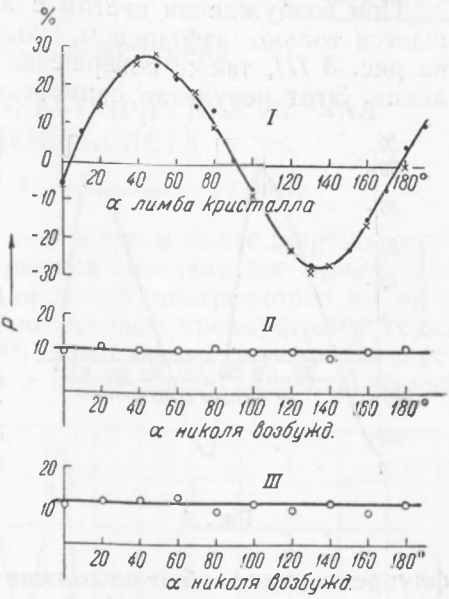


Рис. 3

Весьма интересным является вопрос, на какие расстояния может происходить миграция. Ценным объектом для его исследования могут служит смешанные кристаллы, у которых в решетку основного вещества внедрены в небольшой концентрации молекулы примеси. Если спектр поглощения примеси перекрывается со спектром излучения основного вещества (как в случае систем нафталин — антрацен, антрацен — нафтацен и др.), то имеет место миграция энергии от основного вещества к примеси, что приводит к изменению цвета люминесценции кристалла, к падению выхода люминесценции основного вещества и росту выхода люминесценции примеси ([6]). Из наблюдений поляризации поглощения и флуоресценции смешанных кристаллов ([7]) Кришнан и Сешан сделали вывод, что молекулы примеси ориентируются в решетке примерно так же, как и молекулы основного вещества.

В данной работе исследовался антрацен с нафтаценом. Концентрация последнего 10^{-4} г/г, таким образом среднее расстояние между молекулами нафтацена в несколько десятков раз (~ 20) больше, чем межмолекулярные расстояния в решетке антрацена. Нет оснований предполагать, что нафтацен образует в антрацене дисперсные включения, так как в этом случае можно было бы ожидать, что проявится концентрационное тушение нафтацена (кристаллический нафтацен почти не люминесцирует). Наблюдение флуоресценции производилось через фильтр *OG*-4, пропускающий только флуоресценцию нафтацена и полностью срезающий флуоресценцию антрацена. Измерение азимутальной зависимости поляризации таких монокристаллов (см. рис. 3 *I*) показывает, что максимальная степень поляризации флуоресценции нафтацена немного меньше, чем у чистого кристалла антрацена, что может быть обусловлено несколько иной ориентацией молекул нафтацена. Но, во всяком случае, молекулы нафтацена в решетке антрацена имеют не все одинаковую, а различную ориентацию, о чем свидетельствует сравнительно небольшая степень поляризации (около 30%).

Если производить возбуждение светом с длиной волны 366 мμ в области поглощения антрацена, то непосредственно возбуждаются, главным образом, молекулы антрацена, от них энергия в результате миграции передается молекулам нафтацена и последними излучается. Очевидно, что при этом поляризация флуоресценции не должна зависеть от поляризации возбуждения, что и оправдывается на опыте (см. рис. 3 *II*).

При возбуждении светом с длиной волны 436 мμ, который поглощается только нафтаценом, поляризация флуоресценции, как видно из рис. 3 *III*, также совершенно не зависит от поляризации возбуждения. Этот результат свидетельствует о том, что миграция энергии может происходить и непосредственно между молекулами нафтацена, на расстояния, в десятки раз бо́льшие межмолекулярных интервалов в нормальной решетке.

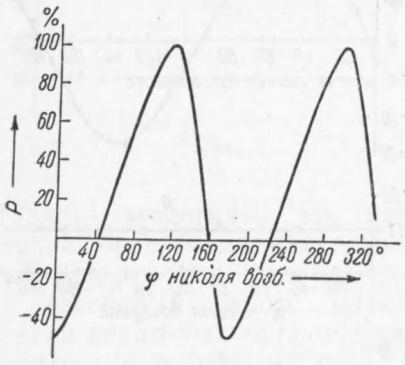


Рис. 4

Необходимо отметить существенную роль ориентации кристалла в таких измерениях. Если кристалл ориентирован так, что с направлением главных колебаний светового вектора, пропускаемых поляриметром, совпадает биссектриса угла между проекциями осцилляторов излучения на поверхность кристалла (в антрацене, например, это кристаллографическая плоскость *ab*), то поляризация флуоресценции вообще не должна зависеть от поляризации возбуждения, независимо от миграции. Наиболее резкая зависимость $P_{фл}$ от $P_{возб}$ должна быть в случае, когда с главным направлением поляриметра совпадает проекция одного из осцилляторов. Рассчитанная для такой ориентации кристалла антрацена зависимость $P_{фл}$ от $P_{возб}$ приведена на рис. 4. $\varphi=0$ соответствует случаю, когда электрический вектор возбуждающего света перпендикулярен главному направлению поляриметра. Из рис. 4 видно, что если бы не было миграции, то поляризация флуоресценции менялась бы весьма резко — от +100 до —50%. Полное отсутствие этих изменений, полученное при измерениях для той же ориентации кристалла, свидетельствует о том, что происходит миграция энергии возбуждения.

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

Поступило
11 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, гл. IV, 1951. [2] P. Pesteil, C. R., **233**, 377 (1951); **234**, 2532 (1952); **235**, 1384 (1952); **238**, 226 (1954). [3] Н. Д. Жевандров, ДАН, **83**, 677 (1952). [4] П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **12**, 328 (1942). [5] А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, 1951; Сборн. памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, 1952, стр. 210. [6] E. J. Bowen, E. Mikiewicz, F. W. Smith, Proc. Phys. Soc., **A 62**, 26 (1949). [7] K. S. Krishnan, P. K. Seshan, Zs. Kristallogr., **A 89**, 538 (1934); Acta phys. Pol., **5**, 289 (1936).