Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ФИЗИКА

В. Л. ЛЕВШИН и А. Г. ЛАКТИОНОВ

ПОГЛОЩЕНИЕ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ, НАХОДЯЩИХСЯ В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 2 XII 1954)

Молекулы многих люминесцентных веществ в жестких средах дают, кроме кратковременного, длительное свечение. С. И. Вавилов и В. Л. Левшин (1) показали, что это свечение. по природе отлично от флуоресценции, и объяснили его переходом части возбужденных молекул в метастабильное состояние; А. Яблоньский (2) предложил схему расположения энергетических уровней таких молекул. А. Н. Теренин (3) и Льюис и Каша (4) объяснили переход молекул в метастабильное состояние разрывом связи двух спаренных электронов, что понижает электронный уровень и делает его триплетным. Схема Яблоньского, подтвержденная опытом в основных чертах, нуждается в уточнении и развитии.

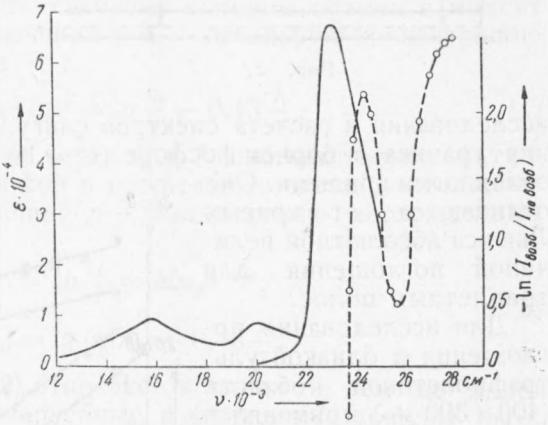


Рис. 1

В настоящей работе изучено поглощение ряда молекул в метастабильном состоянии, дана система триплетных уровней флуоресцеина и силыего осцилляторов поглощения, получены новые результаты о связи затухания длительного свечения и уменьшения триплетного поглощения.

При возбуждении молекул спектр их поглощения изменяется; однако вследствие краткости обычного возбужденного состояния ($\sim 10^{-9}$ сек.) доля молекул, одновременно находящихся в этом состоянии, очень мала, и изменение абсорбции не обнаруживается. Впервые уменьшение поглощения при сильном возбуждении было наблюдено у ураниловых стекол С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным (5).

Вследствие большой длительности метастабильных состояний молекул в жестких средах при интенсивном возбуждении в это состояние переходит бо́льшая часть молекул. Поэтому Льюису с сотр. (6) удалось обнаружить уменьшение поглощения невозбужденных молекул и появление нового поглощения в области более длинных волн. В количественном отношении данные Льюиса неточны, так как разделение накладывающихся спектров обычного и триплетного поглощения проводилось им на основе неверной гипотезы о равенстве сил осцилляторов обоих поглощений. Нами были произведены опыты, уточняющие ход этих явлений*.

Триплетное поглощение в области от 12000 до 21000 $см^{-1}$ изме-

* Доложено на коллоквиуме лаборатории люминесценции Физического института АН СССР 21 октября 1953 г.

рялось регистрирующим спектрофотометром ГОИ, записывающим кривые пропускания I/I_0 исследуемых образцов. На пути одного из модулируемых пучков света ставился уранино-борный фосфор, на пути другого — борная пластинка без активатора.

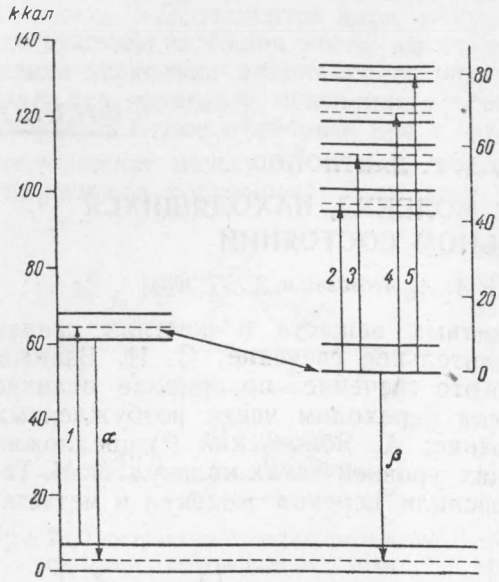


Рис. 2.

Первый фосфор мог освещаться сильным потоком немодулированного возбуждающего света ($\lambda = 436$ мμ). Рассеянная часть возбуждающего света прибором не воспринималась. Точность определения составляла $\sim 1{,}0\%$. Нагревание образцов возбуждающим светом было исключено введением теплозащитного фильтра. Коэффициенты поглощения возбужденного и невозбужденного фосфора вычислялись по формуле: $k = \frac{2{,}3}{Cd} \lg \frac{I_0}{I}$. Поглощение борной кислоты было исключено. Результаты исследования и расчета спектров сингулетного и триплетного поглощения уранина в борном фосфоре ($C = 10^{-3}$ г/г) представлены на рис. 1 сплошными кривыми. Они отличаются от кривых Льюиса абсолютной величиной поглощения для триплетных полос.

Для исследования поглощения в близкой ультрафиолетовой области (400—300 мμ) применялся монохроматор УМ-2 и фосфороскоп, открывавший фосфор через 0,2 сек. по прекращении возбуждения. Сильный возбуждающий свет фокусировался на фосфор. У возбужденного фосфора вместо ожидавшегося ослабления конца основной полосы поглощения было обнаружено увеличение поглощения, что доказывает возникновение триплетного поглощения в области 300—400 мμ. Найдены две новые полосы триплетного поглощения с максимумами 415 и 350 мμ. На рис. 1 пунктиром изображен ход $-\ln (I_{\text{возб}}/I_{\text{не возб}})$, дающий положение новых полос поглощения.

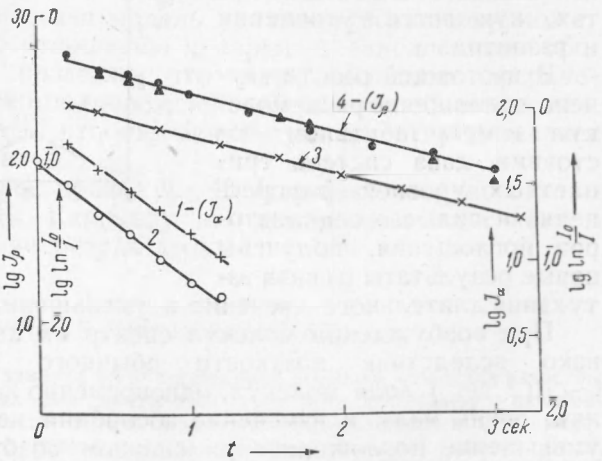


Рис.

На основании рис. 1 определено примерное расположение энергетических уровней молекул уранина в борных фосфорах (рис. 2). Численные характеристики триплетных полос поглощения приведены в табл. 1.

Для подтверждения гипотезы о том, что новые полосы поглощения принадлежат молекулам в метастабильном состоянии, было про-

Таблица 1

Полосы триплетно-триплетного поглощения

Вещество	λ_{max}, мμ	ν_{max}, $см^{-1}$	Полуширина полосы в $см^{-1}$	Расстояние между полосами в $см^{-1}$	Вещество	λ_{max}, мμ	ν_{max}, $см^{-1}$	Полуширина полосы в $см^{-1}$	Расстояние между полосами в $см^{-1}$
Флуоресцеин в борном фосфоре	640 500 415 350	15800 20000 24350 ~28500	~4000 ~3000	4200 4350 4150	Родулин оранжевый в сахарном леденце	670 520	15100 ~19000	~4000	~3900
					Акридин желтый в сахарном леденце	690 560	14500 18000	~3000 ~4000	~3500
Эскулин в сахарном леденце	535 435	18800 23000	~4000 ~3000	4200	Риванол в сахарном леденце	580	17500 Есть второй максимум поглощ.		

изведено сопоставление затухания длительного свечения и исчезновения дополнительного поглощения.

Обозначив: J — интенсивность свечения единицы объема в момент t; τ — среднюю длительность свечения и n_0 — начальную концентрацию возбужденных центров, имеем:

$$J = \frac{n_0}{\tau} e^{-t/\tau} \text{ или } \lg J = \lg \frac{n_0}{\tau} - 0{,}43 \frac{t}{\tau} . \quad (1)$$

С другой стороны, обозначив через I_0 и I, соответственно, интенсивности падающего на люминофор и прошедшего света; l — толщину слоя; k — коэффициент абсорбции; n — концентрацию поглощающих центров в момент t, получим:

$$I = I_0 e^{-kln}; \quad -\ln \frac{I_0}{I} = kln_0 e^{-t/\tau};$$
$$\lg (-\ln I / I_0) = \lg (kln_0) - 0{,}43 \frac{t}{\tau} . \quad (2)$$

Если n_0 в формулах (1) и (2) относится к одним и тем же молекулам, то прямые (1) и (2), вычерченные в функции t, должны быть параллельны.

На рис. 3 прямая *1* дает изменение логарифма интенсивности свечения, а прямая *2* — логарифма триплетного поглощения фосфора при +18°. Прямые *1* и *2* параллельны. Прямые *3* и *4* рис. 3 изображают, соответственно, затухание β-свечения и триплетного поглощения при —180°; они также параллельны (кружки относятся к изменению первой полосы триплетного поглощения, квадратики — к изменению второй полосы). Таким образом, принадлежность новых полос поглощения молекулам, находящимся в метастабильном состоянии, подтверждается.

Определив площади полос поглощения, можно установить силы осцилляторов, соответствующих отдельным переходам рис. 2. Определение производилось по формуле

$$f = \frac{mc^3 \cdot 10^3}{\pi e^2 N} \int \varepsilon_{\bar{\nu}} \, d\bar{\nu} , \quad (3)$$

где m и e — масса и заряд электрона; N — число Авогадро c — скорость света; $\varepsilon_{\bar{\nu}}$ — молярный коэффициент поглощения; $\bar{\nu}$ — волновое число. Зная из опыта уменьшения поглощения в сингулетной полосе, легко определить концентрацию молекул, перешедших в возбужденное состояние, и, далее, измерив площади кривых триплетного поглощения, по формуле (3) найти силы осцилляторов для триплетно-триплетных переходов. В нашем случае концентрация уранина в це-

возбужденном фосфоре была $1{,}11 \cdot 10^{-3}$ г / см³, в метастабильное состояние перешло 0,51 всех молекул.

Для сил осцилляторов получены значения: сингулетно-сингулетный переход 0,30; 1-й триплетно-триплетный переход 0,07; 2-й триплетно-триплетный переход 0,04.

Большие величины сил осцилляторов показывают, что рассматриваемые переходы происходят между уровнями одинаковой мультиплетности. Силы осцилляторов для триплетно-триплетных переходов в 4 и 7 раз меньше, чем для сингулетно-сингулетных переходов, что указывает на вероятное существование слабых запретов этих переходов.

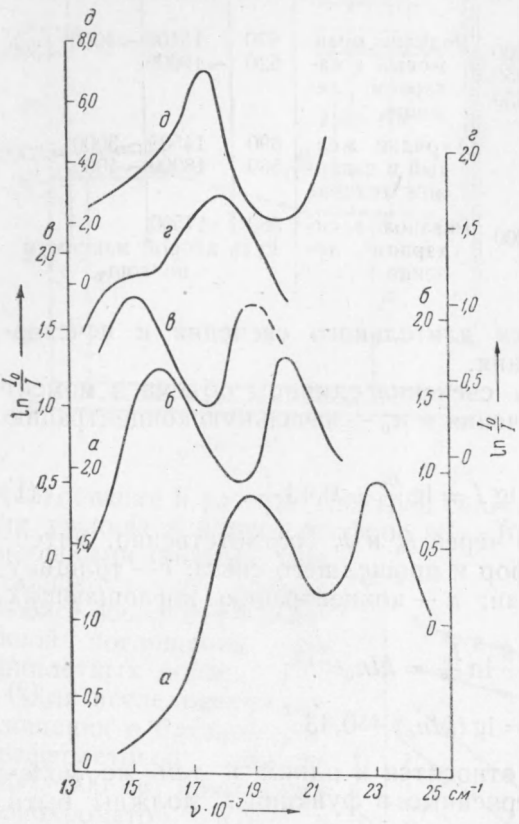


Рис. 4

Длительности возбужденных состояний, определенные по абсорбционной формуле Кравеца ([7]), оказались равными у триплетных переходов 10^{-7} сек., у сингулетных 10^{-8} сек.

У молекул уранина, возбужденных поляризационным светом, поглощение поляризованного света в триплетных полосах сильнее для лучей, у которых электрический вектор параллелен вектору возбуждающего света, и меньше для лучей, у которых указанные векторы перпендикулярны. Таким образом, для всех триплетных полос существует положительный дихроизм $\sim 0{,}2$. Отсюда следует, что осцилляторы всех полос триплетного поглощения примерно параллельны и параллельны осциллятору сингулетного поглощения. Существование дихроизма поглощения у возбужденных молекул красителей в сахарных фосфорах впервые наблюдалось С. В. Чердынцевым ([8]).

Помимо поглощения возбужденных молекул уранина в борных перлах (см. рис. 4, *б*), нами было исследовано не излучавшееся ранее триплетное поглощение эскулина (рис. 4, *а*), родулина оранжевого (рис. 4, *в*), акридина желтого (рис. 4, *г*) и риванола (рис. 4, *д*) в сахарных леденцах. Их спектры поглощения приводятся на рис. 4, а положение максимумов дано в табл. 1.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. И. Вавилов, В. Л. Левшин, Zs. f. Phys., **35**, 920 (1926). [2] A. Jablonski, Zs. f. Phys., **94**, 38 (1935). [3] А. Н. Теренин, Acta Physikochim. URSS, **18**, 210 (1941). [4] G. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944). [5] С. И. Вавилов, В. Л. Левшин, Zs. f. Phys., **48**, 397 (1928). [6] G. Lewis. D. Lipkin, T. Magel, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1579 (1944). [7] Т. П. Кравец. Абсорбция света в растворах окрашенных веществ, М., 1912. [8] С. В. Чердынцев, ЖЭТФ, **18**, 352 (1948).