Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

ФИЗИКА

В. В. БРЕДЕЛЬ

О ЗАКОНЕ ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 III 1955)

Экспериментальные работы, выполненные в 20—30-х годах С. И. Вавиловым и его учениками (см., например, [1]), показали, что основную роль в явлении фосфоресценции органолюминофоров играет особое метастабильное состояние фосфоресцирующей молекулы. А. Яблонскому [2] удалось в 1935 г. оформить эти представления в виде наглядной схемы, согласно которой метастабильный уровень молекулы расположен между первым возбужденным (флуоресцентным) и основным (невозбужденным) уровнями. Переходы с метастабильного уровня на основной очень мало вероятны, что обусловлено, как показал позднее А. Н. Теренин [3], бирадикальной (триплетной) природой метастабильного уровня.

Из схемы Яблонского непосредственно следует, что закон затухания длительного послесвечения органолюминофоров должен быть экспоненциальным. Многочисленными опытами доказано, что в довольно широком интервале изменения времени затухание фосфоресценции многих органических веществ действительно хорошо описывается экспоненциальным законом. Однако в работе Б. Я. Свешникова, П. П. Дикуна и А. А. Петрова [4] было обнаружено, что для некоторых органолюминофоров наблюдаются значительные отклонения от этого закона на начальных стадиях затухания. Было замечено также, что среднее время жизни возбужденного состояния τ несколько различно в синей и желто-зеленой областях спектра фосфоресценции, согласно же схеме Яблонского весь спектр должен затухать с одной и той же константой.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить причины несоответствия экспериментальных данных со схемой Яблонского. Кривые затухания записывались на построенном нами регистрирующем фотоэлектрическом фосфороскопе. Приемником света служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-19, измерительным прибором — струнный электрометр, включенный по схеме постоянного отклонения. Первое измерение интенсивности свечения фосфора соответствовало моменту $t = 0{,}1$ сек. после начала затухания, и все последующие отсчеты производились через каждые 0,1 или 0,2 сек. Отдельные спектральные участки спектра фосфоресценции выделялись светофильтрами, полуширина кривых пропускания которых лежала в пределах 10—35 мμ. Кривые затухания, записанные на фотографической пленке (9×12), проектировались (×10,8) на миллиметровую бумагу и промерялись. Промеры трех кривых, снятых в одинаковых условиях, усреднялись. Относительная погрешность измерений, определенная по воспроизводимости кривых затухания, в наихудших экспериментальных условиях не превосходила 7%, обычно же она была меньше 5%. Исследовались борные фосфоры, активированные флуоресцеином (концентрация 10^{-4} г/г). Опыты производились при комнатной температуре и при температуре жидкого азота.

При комнатной температуре кривые затухания снимались через светофильтры с максимумами кривых пропускания у 485; 530; 542 и 570 мμ на начальной (от 0,1 до 3 сек.) и более поздней (~ от 3 до 6 сек.) стадиях. На поздней стадии затухание строго следует экспоненциальному закону (см., например, рис. 1). Среднее время затухания τ_1, определенное на этой стадии, в пределах точности опытов одинаково для кривых, снятых через первые три фильтра, и равно 1,26 сек. Для кривой затухания, снятой через четвертый фильтр, $\tau_1 = 1{,}14$ сек. В интервале 0,1—3 сек. затухание неэкспоненциально и может быть разложено на сумму двух экспонент путем экстраполяции далеких стадий затухания на начальные. Кривые затухания, снятые через первые три фильтра, совпадают и в этом интервале.

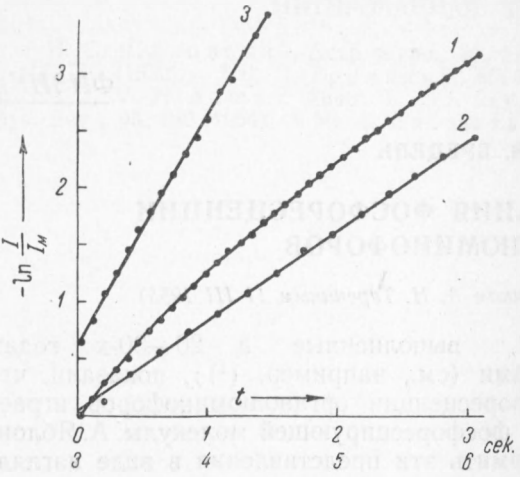


Рис. 1. Кривая затухания борного фосфора, активированного флуоресцеином, при комнатной температуре в интервалах 0,1—3 сек. (*1*) и 3—6 сек. (*2*). Прямая *3* — экспонента, полученная в результате разложения *1* в интервале 0,1 ~ 1,5 сек.

При температуре жидкого азота кривые затухания снимались через светофильтры с максимумами кривых пропускания 510; 515; 530; 542; 570 и 603 мμ. Среднее время затухания фосфоресценции τ_1, вычисленное по наклону прямой, представляющей кривую затухания на поздних стадиях в полулогарифмическом масштабе, непрерывно уменьшается с увеличением длины волны спектрального участка фосфоресценции:

λ, мμ	510	515	530	542	570	603
τ_1, сек.	3,37	3,16	3,14	3,09	2,88	2,52
τ_2, сек.	0,672	0,639	0,914	0,936	0,431	0,400

Кривые затухания, снятые через указанные фильтры в интервале 0,1—3 сек., разлагались на две экспоненты со средними временами затухания τ_1 и τ_2 ($\tau_2 < \tau_1$). Значения τ_2 не уменьшаются монотонно при переходе к более длинноволновым спектральным участкам фосфоресценции, а проходят через максимум. Различное поведение τ_1 и τ_2 и, в частности, немонотонный характер изменения τ_2 могут указывать на то, что разложение на две экспоненты носит формальный характер и не является следствием наложения двух экспоненциальных процессов, различающихся только константой затухания. На это же указывает и различное поведение τ_1 и τ_2 коротковолновой фосфоресценции при изменении температуры от 0 до 35° (τ_1 уменьшается с температурой, тогда как τ_2 остается постоянным).

Изучалось также изменение среднего времени затухания флуоресцеинового борного фосфора в зависимости от условий его изготовления. Часть расплава борной кислоты с примесью флуоресцеина охлаждалась быстро в жидком азоте, другая же часть медленно (в течение нескольких часов). Кривые затухания полученных таким образом фосфоров, снятые при температуре жидкого азота, заметно отличались друг от друга. Для фосфора с быстрым охлаждением τ_1 и τ_2 равны, соответственно, 3,06 и 0,682 сек., тогда как для фосфора с медленным охлаждением $\tau_1 = 2{,}05$ сек. и $\tau_2 = 0{,}365$ сек. Медленное остывание фосфора приводит к уменьшению отклонений кривой затухания фосфоресценции от экспо-

ненты. Так, для медленно охлажденного фосфора кривая затухания хорошо следует экспоненциальному закону уже спустя примерно 1 сек. после начала затухания, тогда как кривая затухания быстро охлажденного фосфора приближается к экспоненте только через 2,5 сек.

Вся совокупность этих экспериментальных данных не может быть объяснена на основании простой схемы Яблонского, даже если допустить, что в фосфоре имеется два активатора или что имеется два метастабильных состояния одного активатора. Зависимость кривых затухания фосфоресценции от условий изготовления фосфора прямо указывает на наличие возмущающего влияния среды на процесс фосфоресценции.

Простая схема Яблонского с одним метастабильным уровнем, как на это указывал уже С. И. Вавилов ([5]), справедлива только для изолированных молекул активатора. Внедряясь в беспорядочную молекулярную сетку стеклообразной среды, молекулы активатора различным образом связываются со средой, что, с одной стороны, может быть обусловлено различием в электрических полях молекул среды, окружающих активатор (различное воздействие на π-электроны молекулы активатора), а с другой стороны, различием в числе и направлении водородных связей, устанавливающихся при затвердевании стеклообразной среды между молекулами активатора и среды. Хорошо известно, что подобное возмущающее влияние среды приводит к смещению спектра люминесценции в сторону длинных волн (см., например, ([6])). Известно также, что возмущающее влияние среды ослабляет интеркомбинационный запрет. Так как молекулы активатора возмущаются в стеклообразной среде различным образом, то наблюдаемый на опыте спектр фосфоресценции можно рассматривать как результат наложения многих различным образом смещенных (в красную сторону) спектров фосфоресценции, затухающих по экспоненциальному закону тем быстрее, чем больше смещение. В соответствии с этим следует заменить в схеме Яблонского дискретные уровни возбужденных состояний широкими полосами, образованными непрерывным набором подуровней, соответствующих различным образом возмущенным молекулам активатора. Переходы в основное состояние могут совершаться с любого подуровня полосы, но этот переход имеет тем бо́льшую вероятность, чем меньше расстояние между подуровнем и основным уровнем молекулы.

Закон затухания фосфоресценции, вычисленный по данной схеме, при некоторых упрощающих допущениях для узкой спектральной области λ_ϕ, выделяемой фильтром, хорошо согласуется с данными опыта. Зависимость между спектральным положением полосы фосфоресценции и вероятностью ее затухания рассматривалась как линейная (что соответствует первому приближению при разложении неизвестной функции в ряд), т. е. $\alpha = \alpha_0 + \rho\lambda$, где $\alpha = 1/\tau$ — вероятность затухания; λ — длина волны, характеризующая спектральное положение полосы; α_0 и ρ — постоянные. Полученный закон затухания имеет вид

$$I = \frac{I_0}{t}\left(e^{-\gamma_1 t} - e^{-\gamma_2 t}\right), \qquad (1)$$

где I — интенсивность фосфоресценции; I_0 — постоянная; t — время; $\gamma_1 = \alpha_0 + \rho\lambda_{0\phi}$; $\gamma_2 = \alpha_0 + \rho\lambda_\phi$, причем $\lambda_{0\phi} = \lambda_\phi - d$ (d — ширина спектра фосфоресценции невозмущенных молекул активатора).

Кривые, построенные по выражению (1), при надлежащем выборе γ_1 и γ_2 хорошо соответствуют экспериментальным кривым. В частности, в пределах точности опытов они разлагаются на сумму двух экспонент. Объясняется также зависимость τ_1 от длины волны спектрального участка фосфоресценции.

Независимость константы затухания от спектральной области, в которой ведется наблюдение, установленная для коротковолновой (высоко-

температурной) фосфоресценции, может быть объяснена тем, что молекула флуоресцеина возмущается средой во флуоресцентном состоянии меньше, чем в метастабильном. В результате этого относительное смещение полос фосфоресценции мало по сравнению с шириной полос. При выделении узких спектральных участков в средней части спектра каждый раз суммируются одни и те же члены (полосы), а поэтому и кривые затухания одинаковы. Только по краям спектра фосфоресценции в сумме пропадают отдельные члены и кривая затухания изменяется.

С точки зрения рассматриваемого влияния среды на процесс фосфоресценции может быть объяснена и зависимость кривых затухания фосфоров от условий их остывания. При быстром охлаждении в фосфоре фиксируются те связи молекул активатора со средой, которые имеют место в жидком расплаве при высокой температуре. Так как при высокой температуре естественно ожидать более значительной вариации степени связи молекул активатора со средой, чем при низкой температуре, то понятно, что для фосфора с быстрым охлаждением наблюдаются бо́льшие отклонения от экспоненциального закона затухания, вызванные бо́льшим относительным смещением полос фосфоресценции.

При медленном охлаждении фосфора все молекулы активатора связываются со средой примерно одинаковым образом. В результате полосы фосфоресценции смещаются в сторону длинных волн примерно на одно и то же расстояние. Относительное смещение полос поэтому мало, а следовательно, меньше и отклонение от экспоненциального закона затухания. Так как для фосфора с медленным охлаждением почти все полосы смещены в длинноволновую часть спектра, то затухание его фосфоресценции происходит быстрее (τ_1 меньше), чем для фосфора с быстрым охлаждением, у которого значительная часть молекул активатора не связана или слабо связана со средой.

На основании полученных экспериментальных данных можно уточнить среднее время затухания длинноволновой фосфоресценции изолированных (т. е. не возмущенных средой) молекул флуоресцеина, характерное для самих этих молекул; оно близко к 4,8 сек.

Отклонения от экспоненциального затухания на начальной стадии наблюдались также и для фосфоресценции замороженных растворов хинина и триметилхризена в хлороформе. Затухание фосфоресценции изооктанового раствора коронена при температуре жидкого азота строго экспоненциально в интервале 0,1—15 сек. ($\tau = 9{,}5$ сек.). Борный фосфор, активированный короненом, затухал при комнатной температуре в интервале от 2 до 15 сек. по экспоненте с константой $\tau = 6{,}8$ сек. При температуре жидкого азота этот фосфор затухает в интервале 6—9 сек. по экспоненциальному закону со значением τ, равным 8,14 сек.

Автор сердечно благодарен проф. Э. В. Шпольскому за научное руководство данной работой.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
22 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. I. Wawilow, Phys. Zs. d. Sowjetun., **5**, 369 (1934); A. A. Schischlowski, S. I. Wawilow, Phys. Zs. d. Sowjetun., **5**, 379 (1934)); S. I. Wawilow, W. L. Lewchin, Zs. f. Phys., **35**, 920 (1926). [2] A. Jablonski, Zs. f. Phys., **94**, 38 (1935). [3] A. N. Terenin, Acta physicochim. URSS, **18**, 220 (1943). [4] П. П. Дикун, А. А. Петров, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, **21**, 150 (1951). [5] Примеч. редактора на стр. 352 книги П. Принсгейма Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951. [6] В. Л. Левшин, ДАН, **1**, 474 (1935).