Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ФИЗИКА

В. Л. ЕРМОЛАЕВ

ТУШЕНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ СВЕЧЕНИЯ ПРИ СЕНСИБИЛИЗОВАННОЙ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 XII 1954)

В данной работе была поставлена задача исследовать механизм сенсибилизованной фосфоресценции ([1], [2]), изучая тушение люминесценции донора энергии акцептором и времена затухания люминесценции компонент.

Измерения τ люминесценции ароматических альдегидов и кетонов производились на осциллографическом фосфороскопе* системы Н. А. Толстого и П. П. Феофилова ([3], [4]). Прибор позволяет при экспоненциально затухающей яркой люминесценции определять τ в области 10^{-3}—10^{-4} сек. с точностью 2—3%, причем сразу исключается ошибка, вносимая более длительной фосфоресценцией нафталина. Часть измерений была сделана на двухдисковом фосфороскопе Беккереля (скорость 33 об/сек.). Время затухания длительной фосфоресценции карбазола и дифениламина измерялось при помощи двухдискового фосфороскопа (0,28 об/сек.) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-17, соединенного с зеркальным гальванометром М-95 чувствительностью 10^{-8} а на деление шкалы, работавшего в режиме балластного гальванометра. Для возбуждения люминесценции во всех случаях применялась ртутная лампа СВДШ-250, изображение которой при помощи кварцевого конденсора отбрасывалось на кювету с исследуемым раствором, помещенную в непосеребренный дьюаровский стакан с жидким воздухом. Для выделения группы линий у 3660 Å применялась комбинация светофильтров BG-22 (5 мм) и ИG-1 (10 мм). Тушение люминесценции бензофенона нафталином при возбуждении областью спектра у 3660 Å измерялось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-17 и гальванометром М-95 в стационарном состоянии при скрещенных светофильтрах. В качестве растворителя, образующего при низкой температуре нерастрескивающуюся стеклообразную среду, использовалась смесь 2 объемов 96% этилового спирта с 1 объемом 98% диэтилового эфира, которые предварительно очищались многократной перегонкой. Для этой смеси известен коэффициент сжатия при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого воздуха ([5]), что позволяет вычислить истинную концентрацию раствора при —180°.

В табл. 1 представлены те вещества, с растворами которых мы наблюдали явление сенсибилизованной фосфоресценции. Для любой бинарной комбинации вещества из левой половины таблицы с веществом из правой половины имеет место безызлучательный перенос энергии от триплетных состояний молекул-доноров к молекулам-акцепто-

* Автор приносит глубокую благодарность В. А. Архангельской за предоставление возможности произвести измерения на ее установке.

рам при возбуждении только первых. Наличие такого переноса устанавливалось не только по присутствию сенсибилизованной фосфоресценции, но также по сокращению времени жизни молекул донора энергии в метастабильном состоянии в присутствии акцептора энергии. Для карбазола и дифениламина в присутствии нафталина перенос энергии удалось установить только последним методом. В табл. 1 приведены также значения величин электронных переходов с триплетного уровня на основной и измеренные в настоящей работе времена жизни молекул в триплетном состоянии.

Нам удалось показать на примере систем бензальдегид + нафталин, бензофенон + нафталин, бензофенон + α-метилнафталин, карбазол + нафталин и др., что присутствие акцептора энергии сокращает время жизни фосфоресцирующей молекулы донора энергии *.

Таблица 1

	Доноры энергии	Триплетный уровень* в $см^{-1}$	τ_0 фосф. в сек.	Длинноволн. граница поглощ. в $см^{-1}$		Акцепторы энергии	Триплетный уровень* в $см^{-1}$	τ_0 фосф. в сек.	Длинноволн. границы поглощ. в $см^{-1}$
1	Бензальдегид	25200	$1{,}5\cdot10^{-3}$	26750	1	Нафталин	21300	2,30	31000
2	Бензофенон	24200	$4{,}7\cdot10^{-3}$	26000	2	Дифенил	22800	4,4	34000
3	Ацетофенон	25850	$2{,}3\cdot10^{-3}$	27500	3	α-метилнафталин	21200**	—	30500
4	Этилфенилкетон	—	$3{,}7\cdot10^{-3}$	27500	4	α-хлорнафталин	20700**	0,30	—
5	*о*-оксибензальдегид	24600	—	26000					
6	Бензоин	25650	$2—4\cdot10^{-3}$	28000					
7	Дифениламин	25200**	1,85	31000					
8	Карбазол	24480**	7,25	29500					

* Высота триплетного уровня над основным определялась по положению максимума первой самой коротковолновой полосы спектра фосфоресценции, полученного нами на спектрофотометрической установке, состоящей из стеклянного монохроматора и фотоумножителя.

** Данные взяты из работы ([8]).

Основная трудность при измерениях сокращения τ состояла в создании достаточно высоких концентраций акцептора энергии; наивысшая доступная нам концентрация нафталина была $4\cdot10^{-1}$ мол/л, в ее присутствии τ бензофенона сокращается на 25%. Более подходящим веществом оказался α-метилнафталин, растворимость которого значительно выше растворимости нафталина.

На рис. 1, *а* приведена зависимость постоянной времени затухания фосфоресценции бензофенона от концентрации α-метилнафталина. Ве-

* Согласно представлениям, развитым С. И. Вавиловым ([6, 7]), при резонансной миграции энергии электронного возбуждения в флуоресцирующих растворах имеют место два процесса: 1) резонансное взаимодействие между молекулами, зависящее от времени; 2) „статическое взаимодействие", от времени не зависящее. Следствием из предположения о наличии первого процесса является вывод о сокращении τ люминесценции вещества, отдающего энергию. Поскольку таковое наблюдается в нашем случае, мы можем говорить о резонансном взаимодействии, развертывающемся во времени, между молекулами донора и акцептора энергии при сенсибилизованной фосфоресценции.

личина $\frac{\tau_0-\tau}{\tau}$, отложенная по оси ординат, пропорциональна отноше-
нию вероятности переноса и тушения, развертывающихся во времени,
к первоначальной вероятности перехода с фосфоресцентного уровня
донора энергии на нормальный. Из рис. 1 видно, что эта величина,
характеризующая относительную вероятность переноса энергии, ра-
стет линейно с увеличением концентрата акцептора энергии в области
концентраций последнего меньших $5 \cdot 10^{-1}$ мол/л. Далее эта величина
растет быстрее, однако определить, какой функцией концентрации
можно описать эту зависимость, затруднительно, так как точность оп-

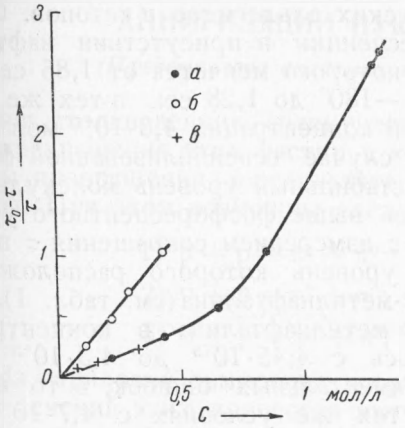


Рис. 1

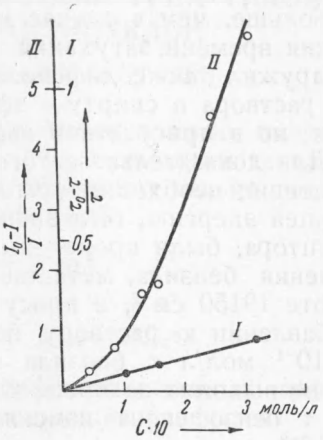


Рис. 2

ределения τ в присутствии столь высоких концентраций α-метилнафталина значительно ниже, чем при малых концентрациях последнего вследствие одновременного очень сильного тушения люминесценции донора энергии. На рис. 1 приведены также зависимости времени затухания для карбазола (*б*) и для бензальдегида (*в*) от концентрации нафталина.

На рис. 2 сопоставлено тушение бензофенона нафталином при различных концентрациях нафталина (*II*) и сокращение τ (*I*) в тех же растворах. Концентрация бензофенона постоянна и равна $5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. По оси ординат отложены величина тушения, определяемая величиной $\frac{I_0-I}{I}$ (где I_0 — интенсивность в отсутствие тушителя, I — интенсивность в присутствии нафталина), и сокращение времени жизни метастабильного состояния бензофенона $\frac{\tau_0-\tau}{\tau}$. То обстоятельство, что тушение растет с увеличением концентрации нафталина значительно быстрее величины $\frac{\tau_0-\tau}{\tau}$, показывает, что наряду с переносом энергии возбуждения и связанным с ним тушением люминесценции донора энергии, развертывающимся во времени, имеет место мгновенный процесс тушения донора акцептором.

Наблюдение явления сенсибилизованной фосфоресценции не ограничивается ароматическими альдегидами и кетонами. Ранее [2] мы указывали, что не удается наблюдать сенсибилизованную фосфоресценцию нафталина в присутствии карбазола, несмотря на благоприятное расположение их триплетных уровней. Это объясняется тем, что затухание фосфоресценции карбазола весьма длительно ($\tau_0 = 7{,}25$ сек.) и на ее фоне трудно наблюдать фосфоресценцию нафталина ($\tau_0 = 2{,}3$ сек.). Для установления наличия переноса энергии в данном

случае было изучено фосфороскопически время послесвечения карбазола в зависимости от концентрации нафталина.

Интерференционный светофильтр, поставленный перед фотоумножителем, выделял первую полосу спектра фосфоресценции карбазола у 4140 Å, не перекрывающихся со спектром послесвечения нафталина. Результаты измерений, представленные на рис. 1, показывают, что τ послесвечения карбазола также уменьшается в присутствии акцептора энергии (нафталин). Ход кривой аналогичен наблюдаемой в других случаях, однако величина отношения вероятности переноса энергии к вероятности излучения и дезактивации с триплетного состояния при одинаковой концентрации нафталина приблизительно в 3 раза больше, чем в случае ароматических альдегидов и кетонов. Сокращения времени затухания фосфоресценции в присутствии нафталина обнаружил также дифениламин, τ которого меняется от 1,85 сек. для его раствора в спирту + эфир при —180° до 1,28 сек. в тех же условиях, но в присутствии нафталина в концентрации $4{,}3 \cdot 10^{-1}$ мол/л.

Для доказательства того, что в случае сенсибилизованной фосфоресценции необходимо, чтобы метастабильный уровень молекулы, отдающей энергию, был энергетически выше фосфоресцентного уровня акцептора, были проделаны опыты с измерением сокращения τ послесвечения бензила, метастабильный уровень которого расположен на высоте 19150 $см^{-1}$, в присутствии α-метилнафталина (см. табл. 1). При прибавлении к раствору бензила α-метилнафталина в концентрации $4{,}6 \cdot 10^{-1}$ мол/л τ бензила изменялось с $4{,}45 \cdot 10^{-3}$ до $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ сек., что не выходит за пределы экспериментальных ошибок, в то время как τ бензофенона изменялось в тех же условиях с $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ до $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ сек.

Настоящая работа выполнялась под личным руководством акад. А. Н. Теренина. Автор выражает сердечную благодарность Б. Я. Свешникову за ряд ценных критических замечаний при обсуждении статьи.

Поступило
10 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН, **85**, 547 (1952). [2] В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, Сборн. памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, 1952, стр. 137. [3] Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ДАН, **58**, 389 (1947). [4] Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, Усп. физ. наук, **41**, 44 (1950). [5] V. Zanker, Zs. phys. Chem., **200**, 250 (1952). [6] С. И. Вавилов, ЖЭТФ, **13**, 13 (1943); Микроструктура света, Собр. соч., **2**, 1952, стр. 490. [7] М. Д. Галанин, Л. В. Левшин, ЖЭТФ, **21**, 121 (1951). [8] G. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944).