

О ПРЕДЕЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

All possible depolarizing factors being taken into account, the values of P_0 obtained experimentally proved to be almost equal to that calculated theoretically (50 per cent). For some deviations from the theoretical value are responsible the torsional vibrations of fluorescent molecules.

Введение. Теоретическое рассмотрение поляризации излучения флуоресценции растворов сложных молекул с линейными осцилляторами поглощения и излучения в случае изотропного их распределения в растворе дает предельное значение степени поляризации P_0 , равное 50% [1, 2]. Экспериментальное определение предельной поляризации флуоресценции растворов имеет большое значение как для теории флуоресценции, так и для понимания электронной структуры молекул. Несмотря на большое число экспериментальных работ, посвященных этому вопросу, получить надежно предсказываемое теорией значение P_0 практически еще не удалось. В зависимости от объектов исследования и примененных методик измерения это значение колебалось в интервале 35–44%. В последних работах, где получено достаточно высокое значение P_0 , тем не менее не учитывались деполаризирующие факторы, вызванные скрытым несовершенством измерительных установок (непараллельность световых пучков возбуждающего и излучаемого света, неполная поляризация света возбуждения, оптическая неоднородность исследуемых образцов или растворов) [3].

На измеряемую величину степени поляризации излучения флуоресценции в растворе всегда влияет ряд деполаризирующих факторов, связанных с состоянием флуоресцирующей системы (броуновское вращательное движение, колебание флуоресцирующих молекул около мгновенного положения равновесия, а также концентрационные эффекты). Некоторые из них можно устранить или путем охлаждения раствора (повышением вязкости), или же измерением P в твердых матрицах. Концентрационную деполаризацию можно учесть путем экстраполяции $P = f(c)$ к нулевой концентрации.

Использование в качестве объектов исследования образцов затвердевшего метилметакрилата не целесообразно по той причине, что в результате полимеризации возникают внутренние напряжения, которые приводят к оптической неоднородности образца. Опыты показали, что для различных положений образца различие в значениях P может колебаться в пределах 2% степени поляризации. Кроме того, на абсолютное значение P_0 могут влиять также сложные взаимодействия флуо-

ресцирующих молекул с молекулами метилметакрилата. В связи с этим в работе было исследовано предельное значение P_0 в замороженных растворах глицерина и спиртов, обуславливая чистоту растворителей и оптическую однородность при их охлаждении.

Экспериментальная часть. Измерение степени поляризации излучения флуоресценции проводилось на фотоэлектрическом поляриметре, принципиальная схема которого приведена на рис. 1. На данном рисунке представлен наиболее часто используемый поперечный вариант исследования степени поляризации излучения флуоресценции.

При исследовании $P = f(\nu_{\phi n})$ возбуждающий свет необходимой длины волны выделялся при помощи светофильтра F_1 и, пройдя поляризирующее устройство, попадал на исследуемый раствор F . Параллельный пучок света флуоресценции, пройдя компенсатор Араго A , пластину $\lambda/4$, ячейку Биллингса B , анализирующее устройство P_2 и монохроматор $SPM-1$, падал на фотоумножитель Φ . Ячейка Биллингса работает на принципе эффекта Покельса. Поэтому данная ячейка с приложенным переменным напряжением совместно с поляридом P_2 приводит к модуляции поляризованной части падающего света. Пластина $\lambda/4$ переводит рабочую точку ячейки Биллингса на линейный участок зависимости относительной интенсивности прошедшего света от приложенного напряжения. В нашем случае напряжение $U = 2000$ В, частота $\nu = 1000$ Гц.

Модулированный свет с частотой $\nu = 1000$ Гц вызывает в фотоумножителе ток соответствующей частоты, который усиливается узкополосным усилителем V . Усилитель работает в комплекте с фазочувствительным выпрямителем. Опорный сигнал к фазочувствительному выпрямителю подается от генератора G , который в свою очередь питает ячейку Биллингса. Поляризованный свет флуоресценции полностью деполаризуется поворотом компенсатора Араго A на некоторый угол α . При этом сигнал на выходе усилителя V уменьшается до нуля. Таким образом, измерение P сводится к определению α . Расчет степени поляризации по измеренному углу α проводится по известному соотношению Лисицы – Кавского.

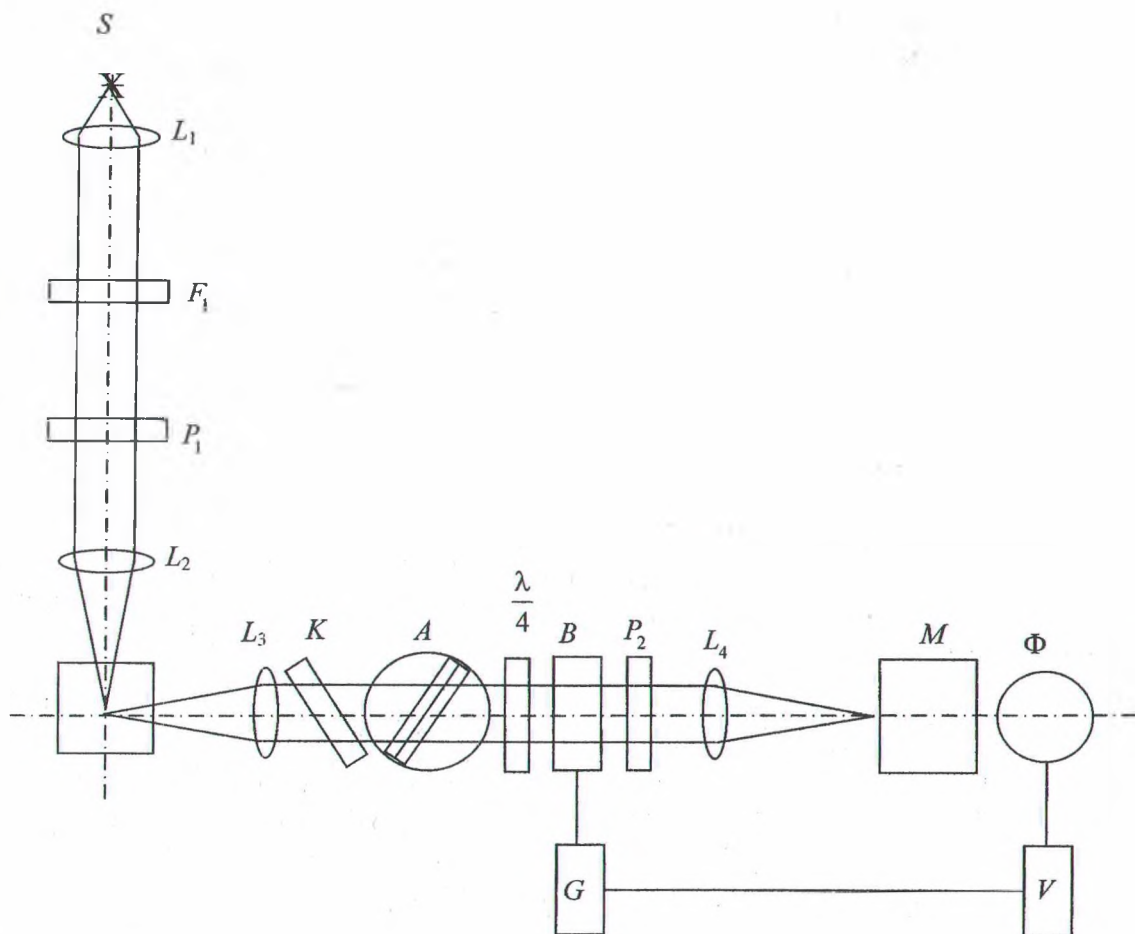


Рис. 1. Схема электрического поляриметра:

S – источник возбуждения; L_1 – L_4 – линзы; P_1, P_2 – поляризаторы; F – раствор;
 K – компенсатор поляризации света установкой; A – компенсатор Араго;
 $\lambda/4$ – пластинка в четверть волны; B – ячейка Биллингса; M – монохроматор;
 V – узкополосный усилитель; G – генератор; Φ – фотоумножитель

На рис. 2 приведены полученные зависимости $P = f(\nu_{\text{фл}})$ и $P = f(\nu_{\text{возб}})$. Во всех исследованных случаях при низких температурах наблюдается постоянство степени поляризации по спектру флуоресценции и максимальное значение степени поляризации отмечается при возбуждении в длинноволновой области основной полосы поглощения. Степень поляризации излучения флуоресценции несколько уменьшается при увеличении частоты возбуждающего света. Это явление связано с частичным наложением второй полосы поглощения на основную длинноволновую полосу. Исходя из приведенных результатов, на рис. 2 были выбраны экспериментальные условия определения предельного значения степени поляризации исследуемых растворов.

Для учета концентрационной деполаризации проведены измерения P для разных концентраций растворов. Необходимо отметить, что для растворов фталимидов имеет место незначительное уменьшение P при

увеличении концентрации. Путем экстраполяции на нулевую концентрацию зависимости $P = f(c)$ была учтена концентрационная деполаризация для всех исследованных растворов. В таблице учета концентраций приведены значения степени поляризации P_c при температуре глицериновых растворов -70°C и температуре растворов в изобутаноле -130°C .

Учет деполаризации флуоресценции, вызванный непараллельностью пучка возбуждающего света, проводился посредством угла сходимости ϕ , а света флуоресценции – с учетом угла расходимости θ излучения.

Охлаждение растворов осуществлялось медленно, и перед измерением они выдерживались некоторое время для достижения оптической однородности. Тем не менее практически во всех случаях имела место незначительная оптическая неоднородность, что приводило к незначительной деполаризации при измерениях.

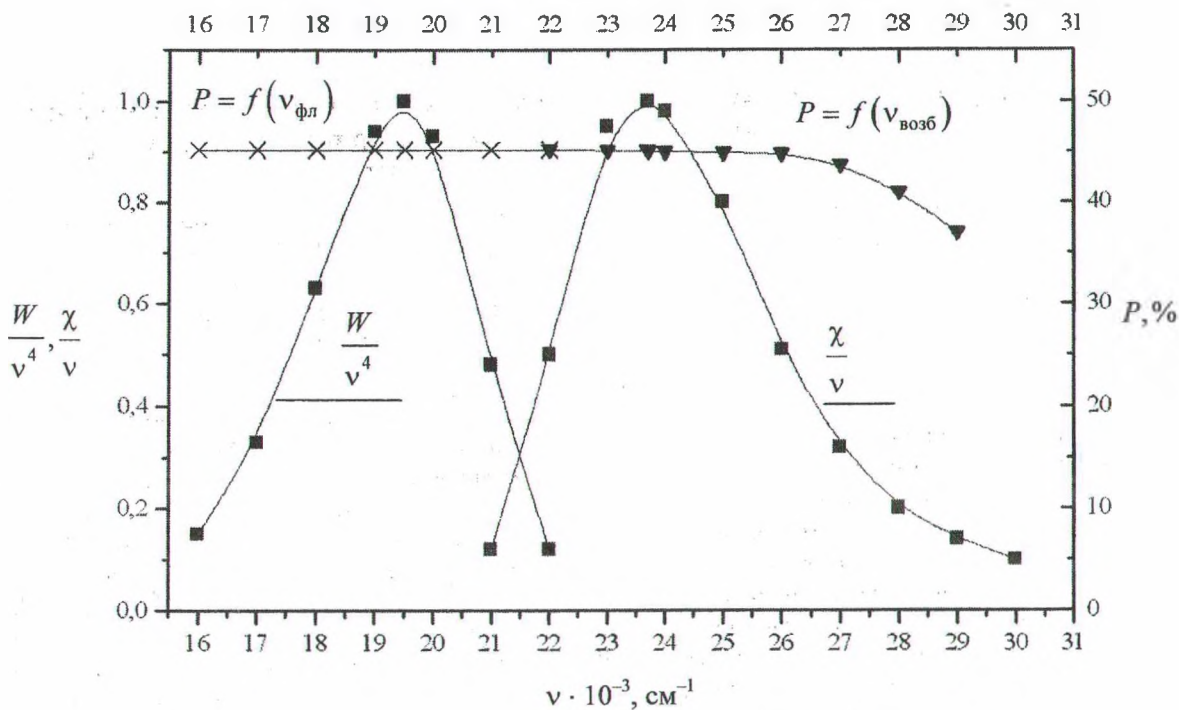


Рис. 2. Зависимость $P = f(\nu_{\text{фл}})$, $P = f(\nu_{\text{возб}})$, спектра люминесценции (W/ν^4) и поглощения (χ/ν) для 3-аминофталимида в глицерине при -70°C

Многочратное определение ошибок, вызванных неоднородностью глицерина при -70°C и изобутилового спирта при -130°C , показали, что эти ошибки могут быть оценены в 2–3% от измеряемой степени поляризации.

Учет указанных ошибок, которые сведены в таблице, дает значение P_0 , близкое к теоретическому значению предельной степени поляризации флуоресценции с линейными осцилляторами поглощения и излучения.

Таблица

Учет деполаризующих факторов

Вещество	Растворитель	$P_c, \%$	$P(\varphi, \theta), \%$	$P_n, \%$	ϵ^0
3 АФ	a	45,42	46,16	47,55	8,0
	b	46,16	46,91	48,76	7,5
3 АНФ	a	45,37	46,11	47,48	8,0
	b	45,74	46,48	48,34	6,8
4 АФ	a	45,40	46,14	47,52	8,0
	b	45,85	46,57	48,00	6,9

Примечание. a – глицерин при -70°C ; b – изобутанол при -130°C ; P_c – учет концентрационной деполаризации; $P(\varphi, \theta)$ – учет непараллельности возбуждения и излучения; P_n – учет внутренних напряжений.

Незначительное отличие полученных значений P_0 от теоретических наиболее вероятно вызвано наличием колебаний флуоресцирующих молекул относительно некоторого положения равновесия. Полагая колебания осциллятора флуоресцирующей молекулы в растворе изотропными, можно оценить средние углы ϵ колебаний линейного осциллятора исследуемых соединений при условиях проведения измерений.

Заключение. Проведенный экспериментально учет деполаризующих факторов позволил получить значение степени поляризации P , близкое к теоретическому значению $P_0 = 50\%$. Отличие P от P_0 предоставило возможность оценить углы теплового колебания линейных осцилляторов сложных молекул.

Литература

1. Левшин, В. Л. Флуоресценция жидких и твердых веществ / В. Л. Левшин. – М.: ГИИТЛ, 1951. – 752 с.
2. Вавилов, С. И. Микроструктура света / С. И. Вавилов. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 238 с.
3. Пикулик, Л. Г. Поляризация излучения и оптическая анизотропия растворов органических соединений / Л. Г. Пикулик, В. А. Чернявский, К. И. Рудик // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем. – Минск: БГУ, 2002. – 399 с.