

ВЛИЯНИЕ ТУШИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ  
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

В. И. Томин, А. Н. Рубинов и В. Ф. Воронин

Обнаружено изменение спектра флуоресценции полярных растворов красителей при сильном тушении возбужденного состояния. Эта зависимость объясняется на основе представлений об ориентационных состояниях флуоресцирующей молекулы в растворе. Установлено, что в потушенных растворах нарушается универсальное соотношение Степанова, а также проявляется зависимость спектра флуоресценции от частоты возбуждения.

Спектры флуоресценции растворов органических красителей, согласно классическим представлениям [1], не изменяются при тушении второго рода. В данной работе показано, что в полярных растворах красителей процесс тушения возбужденного состояния может сопровождаться изменением спектральных характеристик излучения.

Известно, что спектры флуоресценции некоторых сложных молекул в полярных растворителях существенно смещаются в область коротких волн при понижении температуры среды [2, 3, 5, 7]. Иногда величина такого смещения достигает трех-четырёх тысяч обратных сантиметров (например, в этанольном растворе 4-амино-N-метилфталимида при охлаждении от комнатной температуры до азотной сдвиг спектра происходит на  $3500\text{ см}^{-1}$  [3]). Это явление объясняется в ряде работ [2, 3, 5, 7] на основе представлений о диполь-дипольном электрическом взаимодействии молекул красителя и растворителя с учетом их взаимной ориентационной релаксации. Согласно этим представлениям, температурное смещение спектров связано с зависимостью от температуры времени ориентационной релаксации среды  $\tau_p$ . При комнатной температуре в жидких растворах красителя, как правило, выполняется неравенство

$$\tau_p \ll \tau^*, \quad (1)$$

где  $\tau^*$  — время жизни флуоресцентного уровня красителя. Это означает, что за время возбужденного состояния успевает произойти полная переориентация молекул растворителя, окружающих молекулу растворенного вещества, в соответствии с изменением при возбуждении ее дипольного момента. Такая переориентация вызывает смещение электронного уровня возбужденной молекулы в область меньших энергий. Понижение температуры среды сопровождается резким возрастанием времени  $\tau_p$  и изменением знака неравенства (1) на обратный. В этом случае пространственное расположение молекул растворителя за время  $\tau^*$  не успевает нарушиться и электронный уровень не смещается. Вследствие этого положение спектров флуоресценции при комнатной и низкой температурах оказывается различным.

В работах [4] показано, что нарушение неравенства (1) приводит, кроме смещения спектра флуоресценции, к невыполнимости универсального соотношения Степанова между спектрами поглощения и флуоресценции, а также к появлению зависимости спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света (явление батохромной люминесценции). Со-

гласно [4], все эти явления взаимосвязаны и могут быть объяснены при моделировании полярного раствора красителя схемой электронных уровней элементарной ячейки раствора с учетом ориентационных подуровней. Для качественного рассмотрения спектроскопических свойств достаточно учитывать лишь по два ориентационных подуровня в каждом электронном состоянии, хотя в действительности имеется некоторый континуум таких подуровней (рис. 1). При этом считается, что элементарные ячейки растворов могут находиться на любых ориентационных подуровнях электронного состояния, и в случае, когда время жизни электронного уровня значительно больше времени релаксации по ориентационным подуровням, распределение ячеек по ним имеет равновесный характер (т. е. подчиняется закону Больцмана). При малых интенсивностях возбуждения время жизни основного электронного состояния чрезвычайно велико и распределение по ориентационным подуровням этого состояния следует считать равновесным для всех жидких растворов. В возбужденном электронном состоянии равновесие может устанавливаться или не устанавливаться в зависимости от выполнимости условия (1). В соответствии с этой моделью спектры поглощения и флуоресценции во всех случаях представляют собой сумму переходов со всех ориентационных подуровней исходного электронного состояния. При выполнении условия (1) спектры можно считать однородно уширенными, так как вследствие быстрого перемешивания ячеек по ориентационным подуровням все ячейки принимают равное участие во всех наблюдаемых переходах.<sup>1</sup> Невыполнимость условия (1) приводит к неоднородному уширению спектра флуоресценции, что является причиной нарушения универсального соотношения Степанова и появлению зависимости спектра флуоресценции и времени жизни возбужденного состояния  $\tau^*$  от частоты возбуждающего света.

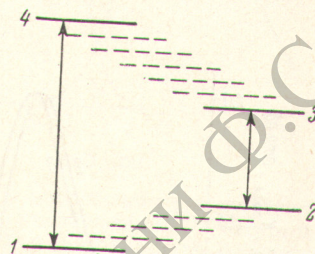


Рис. 1. Схема энергетических уровней электронной ячейки полярного раствора.

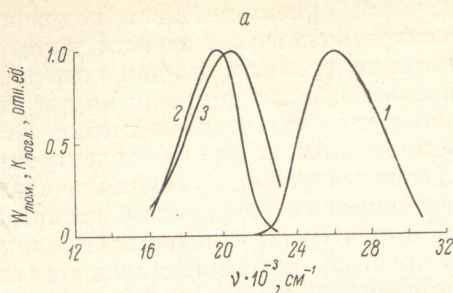
Из [2] следует, что описанные явления должны наблюдаться независимо от способа нарушения неравенства (1). В частности, следует ожидать, что указанные закономерности будут проявляться не только при увеличении параметра  $\tau_p$ , но и при сокращении времени жизни возбужденного электронного состояния  $\tau^*$ , если оно приведет к нарушению неравенства (1). На практике значительное сокращение  $\tau^*$  может быть достигнуто путем добавления в раствор подходящего тушителя. В данной работе проведены экспериментальные исследования по проверке этих выводов.

В качестве объектов исследования служили водные и глицериновые растворы 3-аминофталимида и акридинового желтого с концентрацией  $\sim 10^{-4}$  М/л. Как показала проверка, при таких концентрациях в этих красителях еще не наблюдается комплексообразования. Тушение люминесценции осуществлялось иодистым калием. Для обоих исследованных красителей зафиксировано смещение максимума спектра люминесценции в коротковолновую область при добавлении этого тушителя в раствор. Величина смещения увеличивается с ростом концентрации иодистого калия; спектры поглощения при этом не изменяются.

На рис. 2, а, б и в приведены спектры поглощения (1), а также спектры люминесценции непотушенных (2) и сильно потушенных (3) растворов исследованных красителей. Как видно из этих рисунков, наибольшее смещение спектра люминесценции ( $\Delta\nu \sim 900 \text{ см}^{-1}$ ) удалось получить для 3-аминофталимида в воде (бидистиллят). Для 3-аминофталимида в глицерине величина  $\Delta\nu$  составила  $300 \text{ см}^{-1}$ . Сопоставим смещение спектра флуо-

<sup>1</sup> В рассматриваемой модели электронные переходы сопровождаются изменением колебательной энергии и энергии ориентационного взаимодействия элементарной ячейки, вследствие чего такие переходы следует рассматривать как электронно-колебательно-ориентационные.

ресценции, происходящее вследствие тушения возбужденного состояния, с температурным смещением того же спектра. Для этого рассчитаем величину смещения спектра флуоресценции глицеринового раствора 3-аминофталимида, пользуясь экспериментальными данными по температурной зависимости спектра его флуоресценции. Такие данные получены в работе [7], где приведена зависимость максимума спектра флуоресценции 3-аминофталимида от отношения  $\tau^*/\tau_p$ , причем величина этого отношения



б

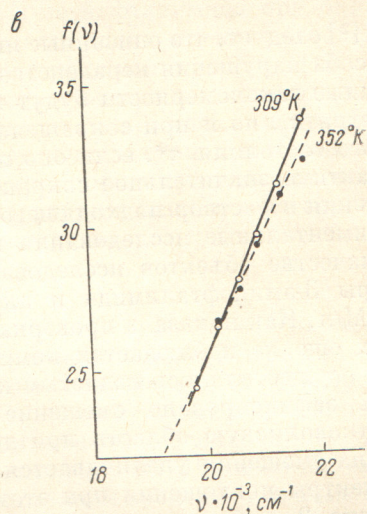
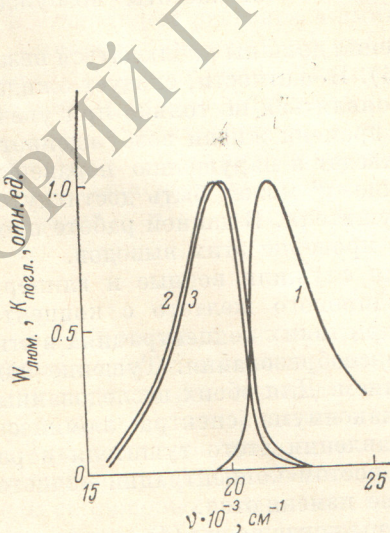
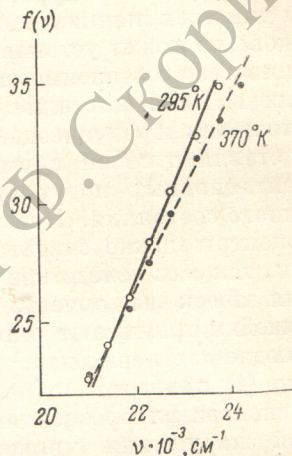
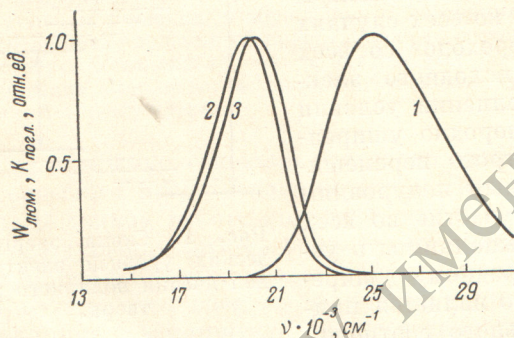


Рис. 2. Спектры поглощения (1), обычной флуоресценции (2) и потушенной флуоресценции (3) 3-аминофталимида в воде (а), глицерине (б) и акридинового желтого в глицерине (в).

В правой части рис. 2, б и в построены функции  $f(\nu) = 3 \ln \nu - \ln \frac{W(\nu)}{K(\nu)}$  для непотушенных (сплошная кривая) и потушенных растворов (штриховая) соответствующих красителей. Концентрация иодистого калия в водных растворах  $\sim 2.6$  М/л, а в глицериновых  $\sim 1$  М/л.

изменялась за счет температурного изменения времени ориентационной релаксации среды  $\tau_p$ .

В наших опытах с тушением время жизни возбужденного состояния 3-аминофталимида уменьшалось в 18 раз (от  $1.36 \cdot 10^{-8}$  до  $7.3 \cdot 10^{-10}$  сек.).<sup>2</sup> Так как время ориентационной релаксации среды оставалось неизменным ( $\tau_p \sim 10^{-9}$  сек.), то отношение  $\tau^*/\tau_p$  при тушении также уменьшалось в 18 раз. Расчет, проведенный по данным работы [7], дает величину смещения для потушенного раствора  $\Delta\nu \sim 315$  см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с полученным нами экспериментальным значением  $\Delta\nu \sim 300$  см<sup>-1</sup>. Этот факт свидетельствует о том, что изменение времени жизни возбужденного состояния  $\tau^*$  влияет на спектры флуоресценции так же, как и изменение температуры среды, если это соответствует одинаковому изменению их отношения  $\tau^*/\tau_p$ .

При добавлении иодистого калия в глицериновые растворы 3-аминофталимида и акридинового желтого помимо смещения спектров флуоресценции зафиксировано также нарушение универсального соотношения Степанова. При экспериментальной проверке использовалась логарифмическая форма универсального соотношения

$$f(\nu) = 3 \ln \nu - \ln \frac{W(\nu)}{K(\nu)} = \frac{h\nu}{kT}. \quad (2)$$

На рис. 2, б и в построены функции  $f(\nu)$ , полученные на основе экспериментальных измерений спектров люминесценции  $W(\nu)$  и поглощения  $K(\nu)$ . Для непотушенных растворов красителей в некотором интервале частот функции  $f(\nu)$  представляет собой прямую с наклоном, приблизительно соответствующим температуре опыта (для 3-аминофталимида  $T^* = 295^\circ$  К, для акридинового желтого  $T^* = 309^\circ$  К, температура опыта  $T$  равна  $293^\circ$  К). Добавление тушителя приводит к нарушению универсального соотношения, которое проявляется в изменении угла наклона функции  $f(\nu)$ . Температура, вычисленная в случае потушенных растворов, оказалась равной  $370^\circ$  К для 3-аминофталимида и  $350^\circ$  К для акридинового желтого.

Одновременно со смещением спектров флуоресценции и нарушением универсального соотношения при внесении тушителя наблюдалась зависимость спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции и поглощения глицеринового раствора 3-аминофталимида (концентрация иодистого калия 1 М/л) при различных частотах возбуждения. Спектральная ширина линии возбуждающего света составляла 10 нм. Из рис. 3 видно, что уменьшение частоты флуоресценции в длинноволновую область на 250 см<sup>-1</sup>. В непотушенном растворе этот эффект отсутствует.

#### Литература

- [1] М. Д. Галанин. Тр. ФИАН, 5, 1950.
- [2] С. И. Вавилов, Собр. соч., т. II. Микроструктура света; Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 16, 821, 1964; 20, 783, 1966.
- [3] Л. Г. Пикунлик. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 572, 1960.
- [4] А. Н. Рубинов, В. И. Томина. Опт. и спектр., 29, 1082, 1970; 30, 859, 1971.
- [5] Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1360, 1968.
- [6] П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Н. И. Шмыкин. ЖТФ, 8, 715, 1938.
- [7] А. С. Черкасов, Г. И. Драгнева. Опт. и спектр., 10, 466, 1961.

Поступило в Редакцию 12 ноября 1971 г.

<sup>2</sup> Изменение времени жизни возбужденного состояния определялось по относительным измерениям квантового выхода флуоресценции.

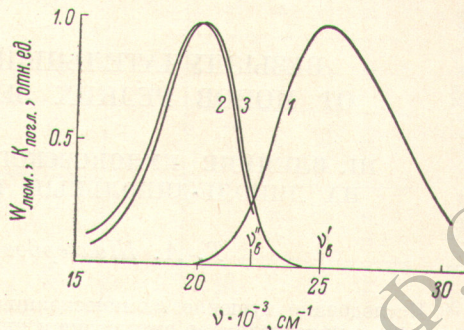


Рис. 3. Спектры поглощения (1), флуоресценции при возбуждении частотой 25 000 см<sup>-1</sup> (2) и батохромной флуоресценции (3) потушенного глицеринового раствора 3-аминофталимида (концентрация иодистого калия ~1 М/л).

Частота возбуждения батохромной флуоресценции 22 200 см<sup>-1</sup>.