

- [11] H. W. Drawin, P. Felenbok. Data for plasmas in LTE. Paris, 1965.  
 [12] Л. И. Греков, Ю. В. Москвин, В. С. Романьчев, О. Н. Фаворский. Основные свойства некоторых газов при высоких температурах. Изд. «Машиностроение», М., 1964.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1973 г.

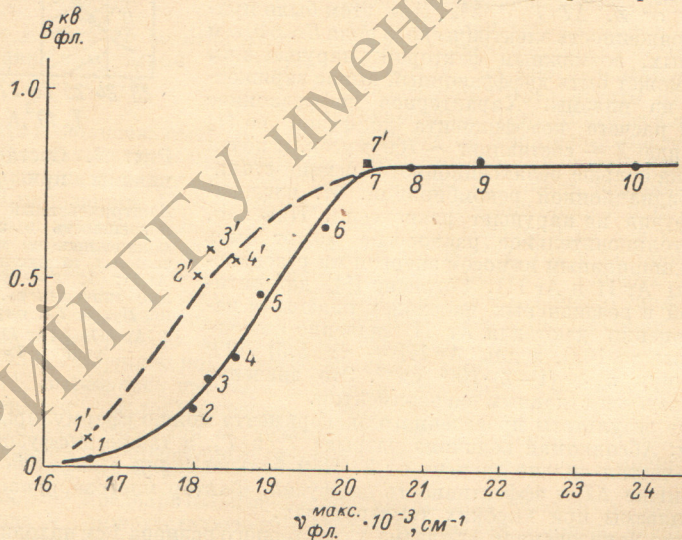
УДК 535.37

## ВЛИЯНИЕ ДЕЙТЕРИРОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ

А. В. Аристов, Е. Н. Викторова и А. П. Серов

Известно, что дейтерирование растворителя, сохраняя неизменным положение спектра флуоресценции, в ряде случаев существенно повышает квантовый выход свечения. Для производных фталимида подобное явление было обнаружено Ферстером и Рокосом [1]. В нашей работе проведено исследование влияния дейтерирования на квантовые выходы и константы скорости тушения флуоресценции 4-амино-N-метилфталимида (4-АМФ) и 4-дейтероамино-N-метилфталимида (4-ДАМФ).

Известно, что в ряде случаев изменение абсолютных квантовых выходов флуоресценции растворов ( $V_{\text{фл.}}^{\text{кв.}}$ ) органических соединений в наборе растворителей сопрово-



Связь значений  $V_{\text{фл.кв.}}$  с  $\nu_{\text{фл.макс.}}$  для 4-АМФ в водород- и дейтерий-содержащих растворителях.

Нумерация растворителей: 1 — вода  $\text{H}_2\text{O}$ , 1' —  $\text{D}_2\text{O}$ , 2 — метиловый спирт  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2' —  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 3 — этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 3' —  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ , 4 — изопропиловый спирт  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 4' —  $\text{C}_3\text{D}_7\text{OD}$ , 5 — пропилформиат, 6 — пинаколин, 7 — пиридин, 8 — циклогексанон, 9 — диоксан, 10 — декалин.

ждается смещением максимума полосы флуоресценции ( $\nu_{\text{фл.макс.}}$ ), причем между величинами  $V_{\text{фл.кв.}}$  и  $\nu_{\text{фл.макс.}}$  существует характерная взаимосвязь [2, 3]. Подобная зависимость для 4-амино-N-метилфталимида приведена на рисунке. На этом рисунке представлены также результаты измерений величин  $V_{\text{фл.кв.}}$  и  $\nu_{\text{фл.макс.}}$  4-АМФ в некоторых дейтерированных растворителях. Соответствующие данные приведены в таблице. Как видно из рисунка и таблицы, значения  $V_{\text{фл.кв.}}$  в водородсодержащих растворителях и их дейтероаналогах в ряде случаев сильно различаются. Это различие значительно при малых величинах абсолютного квантового выхода флуоресценции и последовательно убывает с повышением значений  $V_{\text{фл.кв.}}$  (см. таблицу).

Причиной увеличения квантового выхода флуоресценции при дейтерировании растворителей является, очевидно, уменьшение константы скорости безызлучательной дезактивации синглетного состояния ( $q$ ), так как вероятность излучательной дезактива-

Положение максимума спектра флуоресценции ( $\nu_{\text{фл. макс.}}$ ),\* поглощения ( $\nu_{\text{погл. макс.}}$ ), абсолютные квантовые выходы флуоресценции ( $B_{\text{фл.}}$ ),\*\* значения времени жизни возбужденного состояния  $\tau_{\text{фл.}}$ ,\*\*\* отношения квантовых выходов флуоресценции и значений  $\tau_{\text{фл.}}$  в дейтерий- и водородсодержащих растворителях ( $B_D/B_H$ ), ( $\tau_D/\tau_H$ ), значения  $q$ , величины энергии активации безызлучательных переходов  $E_a$  и значения константы  $Q$

№ п.п.	Вещество	Растворитель	$\nu_{\text{фл. макс.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{погл. макс.}}$ , см <sup>-1</sup>	$B_{\text{фл.}}$	$\tau_{\text{фл.}}$ , нсек.	$B_D/B_H$	$\tau_D/\tau_H$	$q \cdot 10^{-9}$ , сек. <sup>-1</sup>	$E_a$ , см <sup>-1</sup>	$Q$ , сек. <sup>-1</sup>
1	4-АМФ	H <sub>2</sub> O	16600	26300	0.02	0.965	4.2	4.2	1.02	1200	3 · 10 <sup>11</sup>
		D <sub>2</sub> O	16600	26300	0.08	4.05	—	—	0.228	1200	7 · 10 <sup>10</sup>
1	4-ДАМФ	H <sub>2</sub> O	16600	—	0.02	—	4.4	—	—	—	—
		D <sub>2</sub> O	16600	—	0.09	—	—	—	—	—	—
2	4-АМФ	СН <sub>3</sub> ОН	18000	26500	0.16	6.7	3.2	3.25	0.125	1600	3 · 10 <sup>11</sup>
		СD <sub>3</sub> OD	18000	26500	0.51	21.8	2.9	—	0.0225	1600	7 · 10 <sup>10</sup>
		СН <sub>3</sub> OD	18000	26500	0.46	—	—	—	—	—	—
3	4-АМФ	С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	18150	26200	0.24	8.6	2.4	2.5	0.088	1700	3 · 10 <sup>11</sup>
		С <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD	18150	26200	0.58	22.0	1.0	—	0.019	1700	7 · 10 <sup>10</sup>
		С <sub>2</sub> D <sub>5</sub> ОН	18150	26200	0.24	—	—	—	—	—	—
		С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD	18150	26200	0.55	—	—	—	—	—	—
3	4-ДАМФ	С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	18150	—	0.21	—	—	—	—	—	—
		С <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OD	18150	—	0.53	—	—	—	—	—	—
4	4-АМФ	С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН	18500	26200	0.29	11.9	1.9	1.9	0.060	—	—
		С <sub>3</sub> D <sub>7</sub> OD	18500	26200	0.55	22.8	—	—	0.020	—	—
5	4-АМФ	С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	20200	26500	0.81	21.5	1.0	1.0	—	—	—
		С <sub>6</sub> D <sub>5</sub> N	20200	26500	0.81	21.5	—	—	—	—	—

\* Пересчет спектров флуоресценции и поглощения производился по методу, изложенному в [4].

\*\* Данные по значениям  $B_{\text{фл.}}$  и  $\tau_{\text{фл.}}$  приведены для обескислороженных растворов.

\*\*\* Авторы пользуются случаем поблагодарить Т. В. Веселову и В. И. Широкова за проведение флуорометрических измерений.

ции возбужденных молекул при переходе от водородсодержащих растворителей к их дейтероаналогам остается постоянной. Об этом свидетельствует пропорциональное изменение величин  $B_{\text{фл.}}$  и  $\tau_{\text{фл.}}$  (см. таблицу).

На основании экспериментально определенных величин  $B_{\text{фл.}}$  и  $\tau_{\text{фл.}}$  были вычислены значения  $q$  по формуле

$$q = \frac{1 - B_{\text{фл.}}}{\tau_{\text{фл.}}}$$

Численные значения  $q$  приведены в таблице.

Из анализа приведенных данных следует, что во всех случаях применение дейтерированных растворителей приводит к уменьшению величины  $q$  в среднем в 4.5 раза.

Известно [5, 6], что в ряде случаев величина  $q$  может быть представлена в следующем виде:

$$q = Qe^{-E_a/kT}$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $Q$  — константа скорости безызлучательной дезактивации флуоресцентного состояния для молекул, тепловая энергия которых достигает или превышает величину энергии активации безызлучательных переходов  $E_a$ . Полученные результаты были обработаны с помощью предложенного в работе [7] метода определения  $E_a$  и  $Q$  при постоянной температуре исследуемых растворов. Было установлено, что величина  $E_a$  не меняется при переходе от водородсодержащего растворителя к его дейтероаналогу, т. е. наблюдаемое изменение  $q$  полностью определяется изменением константы скорости безызлучательной дезактивации  $Q$ .

В работе были промерены также флуоресцентные характеристики 4-ДАМФ в водород- и дейтерийсодержащих растворителях. Как видно из таблицы, они не отличаются от соответствующих данных для 4-АМФ.

## Литература

- [1] T. Förster, K. Rokos. Zs. Phys. Chem. N. F., 63, 208, 1969.  
 [2] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикублик. Опт. и спектр., 1, 560, 1956.  
 [3] Е. Н. Викторова, А. С. Кочемировский, Н. Д. Красницкая, И. И. Резникова. Опт. и спектр., 9, 544, 1960.  
 [4] Б. И. Степанов. Люминесценция сложных молекул. Изд. АН БССР, Минск, 1956.  
 [5] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр. сб. 1, 16, 1963.  
 [6] А. В. Аристов, Е. Н. Викторова. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 645, 1970.  
 [7] А. В. Аристов, Е. Н. Викторова. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1074, 1972.

Поступило в Редакцию 13 февраля 1974 г.

УДК 539.184

## ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ УРОВНЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Ю. А. Толмачев

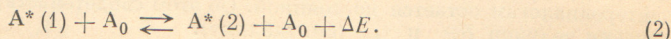
Изучение распада заселенности уровня после прекращения возбуждения его электронным пучком широко применяется для измерения радиационных времен жизни. Вместе с тем этот же метод используется и для определения эффективных сечений неупругих столкновений. С этой целью эксперименты проводятся в условиях, когда измеренное время жизни  $\tau_{эфф.}$  становится отличным от радиационного и падает с ростом давления. При статистическом анализе наблюдаемой зависимости  $\tau_{эфф.}$  от  $p$  ее удается обычно описать соотношением

$$\frac{1}{\tau_{эфф.}} = A_{эфф.} = a + bp + cp^2. \quad (1)$$

Компонента  $a$  в этом выражении совпадает с вероятностью радиационного разрушения уровня, а линейная и квадратичная связываются с парными и тройными столкновениями возбужденных атомов с нормальными.

Цель этой заметки заключается в том, чтобы разобрать, в какой мере исследование эффективных времен жизни может помочь при определении эффективных сечений передачи возбуждения на близлежащий уровень при неупругих столкновениях возбужденных атомов с нормальными.

Рассмотрим процесс



Эффективное сечение его может во много раз превышать газокинетическое, если разность энергий возбуждения атома в состояниях 1 и 2 мала (0.1 эв и меньше). Введем вероятность столкновений

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= N_0 \langle \sigma_{12} v_a \rangle, \\ \alpha_{21} &= N_0 \langle \sigma_{21} v_a \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\sigma_{ik}$  — сечение реакции (2),  $v_a$  — скорость относительного движения атомов,  $N_0$  — концентрация нормальных частиц. Между константами  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$  имеется хорошо известная связь

$$\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{21}} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{E_1 - E_2}{kT a}}. \quad (4)$$

Изменение заселенности состояний 1 и 2 со временем описывается системой уравнений

$$\frac{dN_i}{dt} = -N_i (A_i + \alpha_{ik}) + N_k \alpha_{ki}, \quad i, k = 1, 2, \quad (5)$$

где  $A_i = \sum_n A_{in}$ . Решение этой системы имеет вид

$$N_i(t) = C_{1i} e^{-\gamma_1 t} + C_{2i} e^{-\gamma_2 t}. \quad (6)$$

Величины  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  являются корнями квадратного уравнения

$$\gamma^2 - \gamma (A_1 + \alpha_{12} + A_2 + \alpha_{21}) + (A_1 + \alpha_{12})(A_2 + \alpha_{21}) - \alpha_{12}\alpha_{21} = 0. \quad (7)$$