

УДК 535.373.4 (206.2)

МЕХАНИЗМ СВЕТОВОГО ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ  
РАСТВОРОВ  $\beta$ -НАФТИЛАМИНА

В. Л. Богданов, В. П. Клочков и А. М. Макушенко

Исследовано световое тушение и зависимость квантового выхода флуоресценции  $\eta_f$  от длины волны возбуждающего света  $\lambda_B$  растворов  $\beta$ -нафтиламина. Установлено, что тушение флуоресценции растворов  $\beta$ -нафтиламина излучением обусловлено развитием фотохимического процесса в третьем возбужденном состоянии, в которое молекулы переходят из низшего возбужденного состояния при поглощении тушащего излучения. Показана высокая чувствительность светового тушения как метода для обнаружения слабой зависимости  $\eta_f$  от  $\lambda_B$ .

1. В первой работе по световому тушению флуоресценции растворов [1] было установлено, что ослабление флуоресценции исследованных веществ при действии излучения большой плотности связано с вынужден-

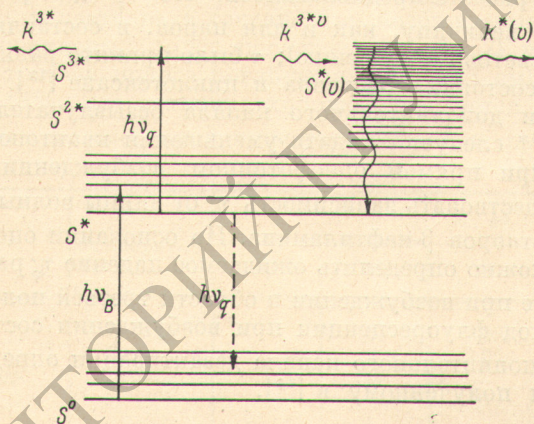


Рис. 1.

ным испусканием из низшего возбужденного состояния  $S^*$  на высокие колебательные уровни основного состояния  $S^0$  (рис. 1). Такой же механизм светового тушения рассматривался и в [2-4]. В работах [5-9] для интерпретации светового тушения привлекался и другой механизм — поглощение возбужденными молекулами тушащего излучения. Тушение флуоресценции растворов по этому механизму (из-за высокой скорости передачи избытка колебательной энергии растворителю, превышающей скорость безызлучательной дезактивации богатых колебательной энергией молекул в состоянии  $S^*$ ) возможно только в тех случаях, если в высших возбужденных состояниях  $S^{m*}$ , в которые молекулы переходят после поглощения тушащего фотона, имеются процессы безызлучательной дезактивации со скоростями, сопоставимыми со скоростью внутренней конверсии  $S^{m*} \rightarrow S^*$ .

При изучении светового тушения флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина [10-12] было установлено, что дезактивация третьего возбужден-

ного состояния  $S^{3*}$ , в которое молекулы переходят после поглощения тушащего фотона (красный квант рубинового лазера<sup>1</sup>), происходит по крайней мере по двум каналам: внутренней конверсии  $S^{3*} \rightarrow S^*$ , характеризующейся скоростью  $k^{3*v}$ , и неизвестному дополнительному каналу (фотохимия, переходы  $S^{3*} \rightarrow S^0$ ,  $S^{3*} \rightarrow T_n$  и т. п.) со скоростью  $k^{3*}$  (рис. 1). Отношение скоростей переходов по этим каналам  $\alpha_3 = k^{3*}/k^{3*v} \approx 0.25$ .

Наличие дополнительного канала дезактивации состояния  $S^{3*}$  позволяло ожидать появления светового тушения флуоресценции растворов  $\beta$ -нафтиламина в результате поглощения света возбужденными молекулами. В [12] действительно было обнаружено достаточно сильное тушение флуоресценции раствора  $\beta$ -нафтиламина в гексане (при плотности эффективного тушащего поля  $\Phi_q \approx 800$  МВт/см<sup>2</sup> величина тушения, отвечающая импульсному режиму [10],  $q = \varphi_0/\varphi = 3$ ;  $\varphi$  — интенсивность потушенной излучением флуоресценции).

Если воспользоваться соотношением (1) из [12] и предположить, что скорость колебательной дезактивации растворителем нижнего возбужденного состояния  $S^*(v)$  с запасом колебательной энергии  $u$ , соответствующим примерно энергии тушащего фотона, значительно больше скорости безызлучательных переходов  $k^*(v)$  (рис. 1), то для величины светового тушения  $q^*$  при стационарных условиях<sup>2</sup> возбуждения [10] получим

$$q^* = 1 + \tau \sigma_q \Phi_q \frac{\alpha_m}{1 + \alpha_m} \quad (1)$$

Здесь  $\tau$  — время жизни низшего возбужденного состояния  $S^*$ ,  $\sigma_q$  — сечение перехода  $S^* \rightarrow S^{ms*}$ . Оценка  $\alpha_3$  для раствора  $\beta$ -нафтиламина в гексане ( $q^* = 3.3$ ,  $\Phi_q \approx 800$  МВт/см<sup>2</sup>) дает величину 0.17, близкую к полученной для паров. При расчете предполагалось, что  $\sigma_q^{694}$  для раствора в гексане имеет такую же величину, как и для паров, и составляет  $0.8 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup> (определено по световому тушению);  $\tau$  было принято равным длительности возбужденного состояния раствора в циклогексане [13] (7 нс).

При наличии дополнительного канала дезактивации квантового выхода флуоресценции  $\eta_\varphi$  при прямом однофотонном возбуждении состояния  $S^{3*}$ , т. е. должна существовать зависимость  $\eta_\varphi$  от длины волны возбуждающего света  $\lambda_\nu$  для растворов  $\beta$ -нафтиламина. На основании оценки  $\alpha_3$  по световому тушению можно определить ожидаемое падение  $\eta_\varphi$  раствора  $\beta$ -нафтиламина в гексане при возбуждении в области третьей полосы поглощения. Квантовый выход флуоресценции при возбуждении состояния  $S^{m*}$  ( $\eta_\varphi^{(m)}$ ) при наличии дополнительного канала дезактивации определится выражением, подобным полученному в [14],

$$\eta_\varphi^{(m)}/\eta_\varphi^{(1)} = \frac{1}{1 + \alpha_m} \quad (2)$$

Здесь  $\eta_\varphi^{(1)}$  — квантовый выход флуоресценции из низшего возбужденного состояния  $S^*$ . Ожидаемое падение  $\eta_\varphi$  гексанового раствора  $\beta$ -нафтиламина составляет 15%.

Для проверки этого вывода и выяснения природы дополнительного процесса дезактивации состояния  $S^{3*}$   $\beta$ -нафтиламина были выполнены исследования зависимости  $\eta_\varphi$  и фотохимической активности от длины волны возбуждающего излучения.

2. Относительный квантовый выход флуоресценции растворов измерялся на установке, собранной на базе двойного монохроматора ДФС-12. Измерения квантового выхода производились «на просвет» методом полного поглощения возбуждающего излучения стабилизированной по световому потоку ртутной лампы сверхвысокого давления. Отдельные ли-

<sup>1</sup> Флуоресценция возбуждалась второй гармоникой рубинового лазера.  
<sup>2</sup> Формула для расчета  $q^*$  по измеренной величине  $q$  приведена в [10].

нии источника возбуждения выделялись призмным двойным монохроматором ДМР-4. При возбуждении в наиболее коротковолновой области (248 нм) для выделения линий вместе с монохроматором применялась комбинация из интерференционного, хлорного газового и жидкостного ( $\text{NiSO}_4 + \text{CoSO}_4$ ) фильтров. Эталонем служили растворы 3-аминофталимида и антрацена в этаноле. Кроме того, при измерениях  $\eta_{\text{ф}}$  раствора  $\beta$ -нафтиламина в гексане в качестве эталона использовался раствор этого же вещества в этаноле. Точность определения относительного квантового выхода составляет  $\pm 3\%$ . Основной вклад в погрешность измерений в области 248 нм вносило рассеянное внутри возбуждающего монохроматора длинноволновое излучение ртутной лампы.

Методика измерений светового тушения описана в [10]. Флуоресценция возбуждалась второй гармоникой рубинового лазера ( $\lambda_{\text{в}} = 347$  нм) с длительностью импульсов  $\sim 15$  нс. Тушащим излучением служило красное излучение рубинового лазера ( $\lambda_{\text{г}} = 694$  нм) с эффективной плотностью  $\Phi_{\text{г}} \sim 800$  МВт/см<sup>2</sup> (учитывалось влияние среды на плотность излучения).

3. Результаты измерений относительного квантового выхода флуоресценции растворов  $\beta$ -нафтиламина приведены в таблице. Квантовый выход флуоресценции раствора в гексане при возбуждении в области двух наиболее длинноволновых полос поглощения (рис. 2) не зависит от  $\lambda_{\text{в}}$ . Возбуждение в третьей полосе поглощения ( $\lambda_{\text{в}} = 248$  нм) сопровождается падением  $\eta_{\text{ф}}$  на 18%. Эта величина хорошо согласуется с ожидаемым на основании данных по световому тушению падением  $\eta_{\text{ф}}$ .

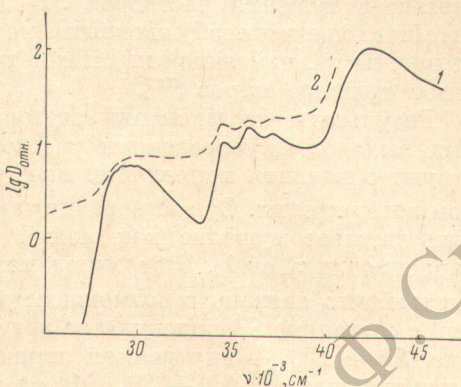


Рис. 2. Спектры поглощения.

1 — раствор  $\beta$ -нафтиламина в гексане, 2 — тот же раствор после облучения,  $\lambda_{\text{обл.}} = 248$  нм.

Вещество	Растворитель	$\lambda_{\text{в}}, \text{нм}$				
		405	313	334	284	248
$\beta$ -Нафтиламин	Гексан	—	1	0.98	0.97	0.82
	Этанол	—	1	0.99	—	1.03
3,6-Диамино-N-метилфталимид	Этанол	1	—	—	—	1.01

Квантовый выход флуоресценции раствора в этиловом спирте не зависит от  $\lambda_{\text{в}}$  во всей исследованной области. Эти данные коррелируют с малой величиной светового тушения ( $q = 1.3$ ). Оценка по (1) и (2) уменьшения  $\eta_{\text{ф}}$  при возбуждении в области третьей полосы поглощения дает величину  $\sim 1\%$ , что находится в пределах ошибок измерения квантового выхода флуоресценции. Слабое световое тушение флуоресценции раствора  $\beta$ -нафтиламина в спирте при независимости  $\eta_{\text{ф}}$  от  $\lambda_{\text{в}}$  можно было бы объяснить вынужденным испусканием под действием тушащего излучения (учитывая заметный сдвиг спектра флуоресценцию в длинноволновую область при переходе от гексанового раствора к спиртовому). Сопоставление сечений переходов  $\sigma_{694}$ , найденного по световому тушению и рассчитанному<sup>3</sup> с использованием одноосцилляторной модели по методу [15], противоречит такому предположению ( $\sigma_{694}^{\text{св. т.}} / \sigma_{694}^{\text{расч.}} = 90$ ).

<sup>3</sup> При расчете предполагалось, что  $\sigma_{\text{макс.}}^{\text{фл.}} = \sigma_{\text{макс.}}^{\text{полн.}}$ .

В таблице приведены также данные о  $\eta_{\varphi}$  для 3,6-диамино-N-метилфталимида, флуоресценция растворов которого тушится по механизму вынужденного испускания. О таком механизме светового тушения свидетельствуют совпадение рассчитанного сечения вынужденного испускания ( $\sigma_{694}^{\text{расч.}} = 2.10 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ) и определенного по световому тушению ( $\sigma_{694}^{\text{св. т.}} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ), а также возрастание эффективности светового тушения при смещении спектра флуоресценции в длинноволновую сторону при замене растворителя (в нонане  $q=1.8$ , в этаноле — 5). Малая вероятность светового тушения растворов 3,6-диамино-N-метилфталимида в результате поглощения возбужденными молекулами следует из равенства нулю величины  $\alpha_m$ , найденной из опытов по влиянию посторонних газов на световое тушение паров [12].

Результаты исследований светового тушения и зависимости квантовых выходов флуоресценции растворов  $\beta$ -нафтиламина от  $\lambda_{\nu}$  свидетельствуют о наличии корреляции между  $q$  и падением  $\eta_{\varphi}$  при коротковолновом возбуждении. Существование такой корреляции позволяет рассматривать световое тушение как новый метод обнаружения и исследования зависимости  $\eta_{\varphi}$  от  $\lambda_{\nu}$ . Этот метод характеризуется высокой чувствительностью, что связано с возможностью многократного участия возбужденной в состоянии  $S^*$  молекулы за время одного импульса в цикле: поглощение  $S^* \rightarrow S^{m*}$  — внутренняя конверсия  $S^{m*} \rightarrow S^m(\nu)$  — колебательная дезактивация  $S^m(\nu) \rightarrow S^*$ . Метод светового тушения особенно прост если отсутствует тушение по механизму вынужденного испускания [1].

4. Для выяснения природы дополнительного процесса дезактивации состояния  $S^{3*}$   $\beta$ -нафтиламина было исследовано фотохимическое поведение растворов при облучении светом ртутной лампы сверхвысокого давления в различных областях спектра. Было обнаружено, что облучение раствора в гексане излучением с длиной волны 248 нм сопровождается необратимым изменением спектра поглощения. Приведенный на рис. 2 спектр получен при облучении в течение 20 мин. Облучение светом с  $\lambda_{\text{обл.}} = 313$  нм приводит к значительно меньшим изменениям спектра. Наши оценки показали, что эффективность фотохимических превращений при облучении в области третьей полосы поглощения по крайней мере в 30 раз выше, чем при облучении длинноволновым излучением. Квантовый выход фотореакции, найденный из анализа кинетики фотоиндуцированных изменений спектра при  $\lambda_{\text{обл.}} = 248$  нм, по грубой оценке имеет величину  $\sim 0.3$ . Эта величина одного порядка с квантовым выходом безызлучательных переходов (0.15) по дополнительному каналу из состояния  $S^{3*}$ , найденному по световому тушению и по зависимости  $\eta_{\varphi}^{\text{отн.}}$  от  $\lambda_{\nu}$ . Полученные данные позволяют утверждать, что дополнительный канал дезактивации состояния  $S^{3*}$   $\beta$ -нафтиламина связан с фотохимическими превращениями. Этот вывод поддерживается также практически отсутствием фотохимических процессов при облучении фотонами с  $\lambda = 313$  и 248 нм раствора  $\beta$ -нафтиламина в этаноле, у которого не было найдено падения  $\eta_{\varphi}$  при возбуждении в области третьей полосы поглощения. Фотореакций не наблюдалось и у растворов 3,6-диамино-N-метилфталимида в этаноле и гексане, световое тушение которых обусловлено вынужденным испусканием.

5. Сопоставление данных по световому тушению растворов  $\beta$ -нафтиламина в разных растворителях показало, что среда существенно влияет на отношение скоростей дезактивации состояния  $S^{3*}$   $\alpha_3 = k^{3*}/k^{3**}$  и тем самым на величину тушения  $q$ . В нейтральных растворителях (гексан, циклогексан) и в воде величина  $q \approx 3$ , в диэтиловом эфире — 1.5 и в спиртах (этиловый и изопропиловый) — 1.3.

Отношение скоростей дезактивации  $\alpha_3$  для гексанового раствора близко к полученному в парах (см. выше), а у спиртового раствора оно в  $\sim 20$  раз меньше. Это различие не связано прямо с полярностью растворителя, поскольку флуоресценция раствора  $\beta$ -нафтиламина в воде тушится примерно с той же эффективностью, что и в нейтральных углеводородах. Следует, видимо, полагать, что влияние растворителя на эффективность

светового тушения обусловлено спецификой взаимодействия молекул растворителя с возбужденными в состоянии  $S^{3*}$  молекулами  $\beta$ -нафтиламина. Внешнее окружение практически не оказывает влияния на отношение скоростей дезактивации  $\alpha_3$ , если в качестве растворителей используются нейтральные углеводороды или вода. Взаимодействие же  $\beta$ -нафтиламина с молекулами спиртов сопровождается существенным изменением свойств молекулы в состоянии  $S^{3*}$ .

Интересно отметить, что подобное специфическое влияние растворителя на взаимодействие с участием высших возбужденных состояний наблюдалось в ряде работ, где изучалась зависимость квантового выхода флуоресценции от  $\lambda_{\nu}$ . Квантовые выходы флуоресценции растворов фенола [16], бензола [17] и индолов [18] в нейтральных углеводородах заметно падают при переходе к возбуждению высших электронных состояний, тогда как в спиртовых растворах этих веществ  $\eta_{\nu}$  либо не зависят от  $\lambda_{\nu}$ , либо уменьшаются незначительно.

Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют сделать какого-либо определенного вывода о влиянии растворителя на константы скоростей  $k^{m*}$  и  $k^{m*v}$ . Общий характер зависимости  $\eta_{\nu}$  от растворителя для различных соединений скорее свидетельствует в пользу предположения о воздействии растворителя преимущественно на скорость внутренней конверсии  $S^{m*} \rightarrow S^*$  ( $\nu$ ).

#### Литература

- [1] М. Д. Галанин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова. Письма ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [2] В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1122, 1972; Опт. и спектр., 33, 258, 1972.
- [3] Е. Б. Асланиди, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак. Опт. и спектр., 33, 1105, 1972.
- [4] А. П. Симонов, Р. В. Хохлов. Химия высоких энергий, 6, 316, 1972.
- [5] P. Peretti, R. Ranson. Compt. Rend., 270B, 757, 1970; Opt. Comm., 3, 62, 1971.
- [6] D. J. Bradley, T. Morrow, M. S. Petty. Opt. Comm., 2, 1, 1970.
- [7] D. J. Bradley, M. H. R. Hutchinson, H. Koetser, T. Morrow, G. H. New, M. S. Petty. Proc. Roy. Soc., 328A, 97, 1972.
- [8] S. Morry, D. Leopold, R. König. Opt. Comm., 6, 394, 1972.
- [9] I. Wieder. Appl. Phys. Lett., 21, 318, 1972.
- [10] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 37, 375, 1974; 38, 888, 1975.
- [11] В. Л. Богданов, Б. С. Непорент, В. П. Клочков. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, № 11, 1975.
- [12] В. П. Клочков, В. Л. Богданов. Опт. и спектр., 39, 666, 1975; Изв. АН СССР, сер. физ., 39, № 11, 1975.
- [13] M. A. El-Bayoumi, J.-D. Dalle, M. F. O' Dwyer. J. Luminescence, 12, 716, 1970.
- [14] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. «Наука и техника», Минск, 1967; Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 21, 36, 1966.
- [15] В. П. Клочков. Опт. и спектр., 19, 337, 1965.
- [16] G. Köhler, N. Getoff. Chem. Phys. Lett., 26, 525, 1974.
- [17] C. W. Lauson, F. Hirayama, S. Lipsky. J. Chem. Phys., 51, 1590, 1969.
- [18] H. B. Steen. J. Chem. Phys., 61, 3997, 1974.

Поступило в Редакцию 2 сентября 1975 г.