

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПОНТАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ $\beta$ -МЕТИЛУМБЕЛЛИФЕРОНА В НАНОСЕКУНДНОМ ДИАПАЗОНЕ

*Н. А. Немкович, В. И. Мацейко, А. Н. Рубинов  
и В. И. Гомин*

Представлены результаты исследования спектральной кинетики спонтанного излучения  $\beta$ -метилумбеллиферона в растворах этанола с различной кислотностью при возбуждении коротким ( $\tau_{0.5} = 2.4$  нс) импульсом молекулярного азотного лазера. Получены «мгновенные» спектры флуоресценции и определены времена жизни возбужденного состояния нейтральной и ионных форм  $\beta$ -метилумбеллиферона, которые составляют 1.9 нс для нейтральных молекул, 4.1 нс для анионов и 7 нс для катионной формы в абсолютизированном этаноле. Вычислены константы образования ионных форм в растворах с различным содержанием воды. Установлено, что в растворах этанола с 15%  $0.37$  *n*  $\text{HClO}_4$  существует лишь одна кислотная форма (вместо двух ранее предполагавшихся с максимумами люминесценции на длинах волн 500 и 530 нм).

### В в е д е н и е

Переход молекулы красителя из основного синглетного состояния в возбужденное обычно сопровождается не только резким изменением дипольного момента, но и повышением или понижением плотности неподеленной пары электронов у гетероатомов N, O, S, входящих в эту структуру [1]. В результате молекула в возбужденном состоянии может легче отдавать либо присоединять протон, т. е. приобретает более сильные кислотные или щелочные свойства. Если молекула флуоресцирует в пределах того же перехода, где происходит поглощение, то изменение *pH* раствора во многих случаях вызывает резкое смещение полосы флуоресценции, которая не сдвигается лишь тогда, когда энтальпия реакции присоединения или отрыва протона в основном и возбужденном состоянии одинакова.

Явление смещения спектра флуоресценции раствора при изменении ионной формы молекул находит применение в лазерах на красителях для расширения спектрального диапазона генерируемого излучения. Изменение ионной формы может осуществляться химически, при добавлении в раствор щелочи или кислоты [2], либо электрохимическим путем при пропускании через раствор электрического тока [3, 4]. Максимальный диапазон перестройки длины волны генерации получен на растворе  $\beta$ -метилумбеллифероне ( $\beta$ -МУ). Интерес к этому красителю вызван еще и тем, что он обладает флуоресценцией большого числа форм. Особые свойства  $\beta$ -МУ обусловлены структурой его молекулы (рис. 3). Фенольная часть (справа) молекулы слабокислотная и может подвергаться кислотно-щелочным реакциям, в то время как карбоксильная группа (левая часть) способна присоединять протон. Реакция присоединения протона протекает только в возбужденном состоянии. Отрыв протона от гидроксильной группы может происходить в основном состоянии, но константа скорости реакции резко возрастает при переходе молекулы в возбужденное состояние. Информация о процессах отрыва и присоединения протона

в возбужденном состоянии молекулы может быть получена путем изучения кинетики люминесценции раствора. В литературе практически нет непосредственных экспериментальных исследований этих явлений.

В данной работе представлены результаты исследования спектральной кинетики спонтанного излучения  $\beta$ -МУ в растворах этанола с различной кислотностью при возбуждении коротким ( $\tau_{0,5}=2.4$  нс) импульсом азотного лазера. Получены «мгновенные» спектры флуоресценции и определены времена жизни возбужденного состояния различных форм  $\beta$ -МУ в этих растворах.

### Экспериментальные условия

В работе использовалась экспериментальная установка, описанная в [5], с помощью которой регистрировались импульсы флуоресценции и «мгновенные» спектры спонтанного испускания. В качестве источника возбуждения служил  $N_2$ -лазер с мощностью излучения  $P_{\text{max}}=250$  кВт, длительностью импульса  $\tau_{0,5}=2.4$  нс, частотой следования импульсов  $f_{\text{max}}=150$  Гц. Световые импульсы флуоресценции  $\beta$ -МУ через дифракционный монохроматор с решеткой 1200 штр/мм (линейная дисперсия  $13 \text{ \AA}/\text{мм}$ ) регистрировались фотоумножителем 14ЭЛУ-ФС (временное разрешение 0.7 нс). Импульсы напряжения с фотоумножителя поступали на стробоскопический осциллограф С7-8, запуск которого осуществлялся опор-

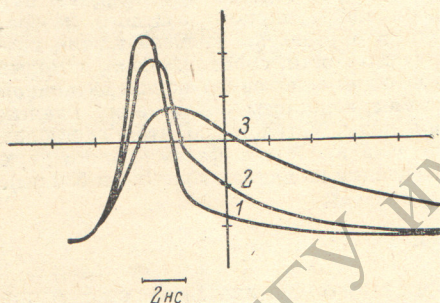


Рис. 1. Импульс возбуждения (1) и импульсы флуоресценции (2, 3)  $\beta$ -МУ в абсолютном этаноле.

2 —  $\lambda_{\text{рег.}} = 380$  нм, 3 —  $\lambda_{\text{рег.}} = 500$  нм.

ным сигналом с фотоэлемента ФЭК-14. Измеряемый сигнал фотографически регистрировался с экрана осциллографа, а также записывался в линейном и логарифмическом масштабе на самописце.

Для определения времен жизни возбужденного состояния процесс спонтанного испускания моделировался в ходе эксперимента с помощью аналоговой электронной вычислительной машины МН-10М [6]. Импульс возбуждения аппроксимировался функцией Гаусса, которая образовывалась в результате решения на машине соответствующей системы дифференциальных уравнений. Генерируемая машиной функция флуоресцентного распада регистрировалась на запоминающем осциллографе С8-2 и самописце ЛКС-4 и сравнивалась с импульсом флуоресценции, регистрируемым в процессе эксперимента. В результате подбора коэффициент-потенциометров интеграторов (которые соответствуют значениям скоростных параметров флуоресцентного распада возбужденного состояния) осуществлялась подгонка обеих кривых. Проведенные исследования показали, что относительная случайная ошибка измерения времен жизни составляет 8%. Стационарные спектры флуоресценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра «Fica-55». «Мгновенные» спектры флуоресценции корректировались с учетом спектральной чувствительности фотокатода фотоумножителя 14ЭЛУ-ФС. Концентрация  $\beta$ -метилумбеллиферона составляла  $10^{-5}$  М/л.

### Результаты эксперимента

В таблице приведены времена жизни возбужденных состояний нейтральной и ионных форм  $\beta$ -МУ, измеренные при различных концентрациях воды и кислоты. В качестве примера на рис. 1 показаны импульсы воз-

Длительности свечения ионных форм  $\beta$ -му (в нс)

Растворитель	$\lambda_{\text{рег.}}, \text{нм}$				$K_{\text{и}} \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$
	390	450	500	530	
Абсолютизированный этанол	1.9	4.1 *	7.0		
+ 3% $\text{H}_2\text{O}$	1.4	5.0	7.0		1.9
+ 8% $\text{H}_2\text{O}$	1.2	5.3	7.0		3.1
+ 12% $\text{H}_2\text{O}$	0.9	5.5	7.0		5.3
+ 16% $\text{H}_2\text{O}$	0.6	5.8	7.0		11.3
+ 15% 0.37n $\text{HClO}_4$			6.8	6.8	

\* Согласно [10], время жизни анионной формы  $\beta$ -му в этаноле составляет 4.2 нс.

буждения и флуоресценции, по которым определялись времена жизни.<sup>1</sup> Из таблицы видно, что при увеличении содержания воды в этанольном растворе время жизни нейтральной формы ( $\lambda_{\text{рег.}}=380 \text{ нм}$ ) уменьшается от 1.9 нс в абсолютизированном этаноле до величины 0.6 нс в этаноле

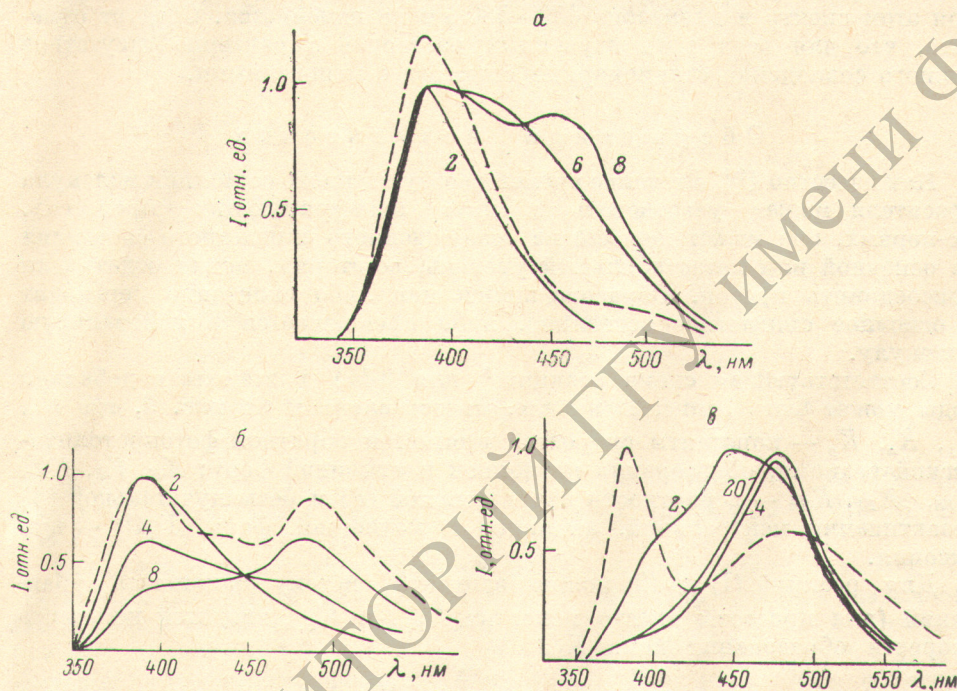


Рис. 2. «Мгновенные» спектры флуоресценции раствора  $\beta$ -МУ в абсолютизированном этаноле при различных кислотностях.

*a* — без каких-либо добавок, *б* — 4%  $\text{H}_2\text{O}$ , *в* — 15% 0.37 n  $\text{HClO}_4$ . Цифры около кривых обозначают время (в нс), прошедшее после начала возбуждения. Стационарные спектры флуоресценции обозначены штриховой линией.

с содержанием воды 16%. В противоположность этому время жизни возбужденного состояния щелочной (анионной) формы ( $\lambda_{\text{рег.}}=450 \text{ нм}$ ) растет от 4.1 нс в абсолютизированном этаноле до 5.8 нс в том же растворе с добавкой 16%  $\text{H}_2\text{O}$ . Время жизни возбужденного состояния кислотной (катионной) формы ( $\lambda_{\text{рег.}}=500 \text{ нм}$ ) не зависит от концентрации воды в растворе и составляет 7.0 нс.

<sup>1</sup> При определении времен жизни ионных форм красителя считалось, что образование их возбужденных состояний происходит практически без запаздывания по отношению к импульсу возбуждения, так как вероятности процессов образования ионных форм больше, чем  $10^9 \text{ с}^{-1}$ , что соответствует литературным экспериментальным данным [7].

На рис. 2 приведены «мгновенные» спектры флуоресценции  $\beta$ -МУ в этаноле при различных концентрациях воды и кислоты. Из этого рисунка видно, что спектр флуоресценции испытывает значительную деформацию во времени. Поэтому стационарный спектр флуоресценции, измеренный на обычном флуориметре (штриховая линия), создается в результате суммирования «мгновенных» спектров.

В абсолютизированном растворе этанола в начальные моменты после возбуждения (2 нс) регистрируется только испускание нейтральной формы ( $\lambda_{\text{рег.}} = 380$  нм), а затем наряду с ним появляется также излучение анионной формы, которое через 8 нс сравнивается по интенсивности с флуоресценцией нейтральной формы. Испускание раствора  $\beta$ -МУ с добавкой 3%  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, б) определяется в первые моменты после начала возбуждения (2 нс) лишь нейтральной формой, затем возникает также флуоресценция катионной формы, а через 8 нс ее интенсивность уже превосходит испускание нейтральных молекул. На рис. 2, в показаны «мгновенные» спектры раствора с добавкой 15% 0.37*n*  $\text{HClO}_4$ . Из этого рисунка видно, что в этом растворе основные изменения в спектрах испускания заканчиваются через 4 нс после начала возбуждения и в спектре испускания проявляется лишь одна катионная разновидность, при этом спектр в диапазоне 450—550 нм не изменяется. Следует отметить, что для всех трех изученных растворов характерно отсутствие полного совпадения стационарных спектров с мгновенными.

### Обсуждение результатов

Как известно [8], в течение времени возбужденного состояния молекула красителя может участвовать в двух конкурирующих процессах. Во-первых, она может перейти из возбужденного синглетного состояния на основной или метастабильный уровень, во-вторых, может отдать или присоединить протон. Образовавшийся ион либо спонтанно переходит в основное синглетное состояние, либо превращается в нейтральную молекулу.

Соответствующая схема реакций<sup>2</sup> для  $\beta$ -МУ в этаноле с добавкой воды может быть записана в виде, представленном на рис. 3, где  $\bar{K}_k$ ,  $\bar{K}_a$ ,  $\bar{K}_a$  — константы скоростей прямой и обратной фотопротолитической реакции, образования катионной и анионной форм;  $K_F$ ,  $K_S$ ,  $K_{Fa}$ ,  $K_{FS}$ ,  $K_{Fk}$ ,  $K_{Sk}$  — вероятности излучательной ( $F$ ) и безызлучательной ( $S$ ) дезактивации нейтральной, анионной и катионной форм,  $\text{H}_3\text{O}^+$  — ион оксония.

Для реакций (1) и (2) можно записать систему балансных уравнений (для простоты вместо констант  $\bar{K}_{k,a}$  и  $\bar{K}_{k,a}$  вводится константа скорости образования иона  $K_{1n}$ )

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_1^*}{dt} &= N_0 B_n U - \frac{N_1^*}{\tau_1} - N_1^* K_{1n} \\ \frac{dN_n^*}{dt} &= N_1^* K_{1n} - \frac{N_n^*}{\tau_n} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где  $N_1^*$ ,  $N_n^*$  — концентрация нейтральных молекул и ионов в возбужденном состоянии;  $N_0^0$  — концентрация невозбужденных молекул;  $\tau_1$ ,  $\tau_n$  — времена жизни возбужденных состояний нейтральных молекул и ионов;  $B_n U$  — скорость возбуждения нейтральных молекул.

Если предположить, что возбуждение осуществляется  $\delta$ -импульсом, то решение системы (3) имеет вид [8]

$$N_1^* = C_1 \exp\left(-t \left/ \frac{\tau_1}{1 + \tau_1 K_{1n}} \right.\right), \quad C_1 = N_1^*(0), \quad (4)$$

$$N_n^* = C_2 \frac{\exp(-t/\tau_n) - \exp(-t/\tau_n)}{\tau_n - \tau_n}, \quad C_2 = N_n^*(0). \quad (5)$$

<sup>2</sup> Для простоты рассуждений реакция образования аниона в основном состоянии не учитывается.

Наличие фотопротолитических реакций приводит к изменению наблюдаемого времени затухания флуоресценции нейтральной формы

$$\tau_n = \frac{\tau_1}{1 + \tau_2 K_{1n}} \quad (6)$$

Это выражение можно использовать для определения суммарной вероятности образования ионных форм молекул. В таблице приведены значения  $K_{1n}$ , определенные таким образом для  $\beta$ -МУ в этаноле. В качестве  $\tau_1$  использовано значение этой величины для  $\beta$ -МУ в абсолютизированном

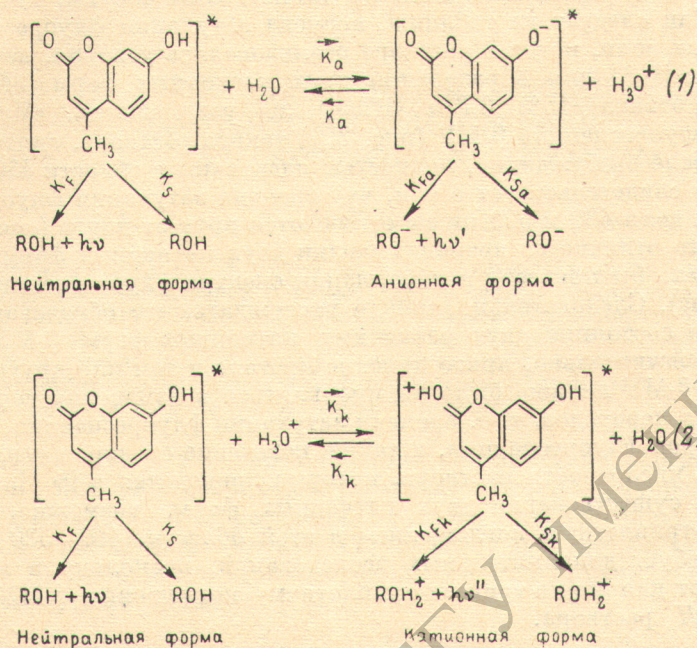


Рис. 3. Схемы основных протолитических реакций в растворах  $\beta$ -МУ.

этаноле  $1.9 \cdot 10^{-9}$  с, а в качестве  $\tau_n$  — значения из первой колонки таблицы. Как видно из таблицы,  $K_{1n}$  растет с концентрацией воды от  $1.9 \cdot 10^8$  с $^{-1}$  при  $C_{H_2O} = 3\%$  до  $11.3 \cdot 10^8$  с $^{-1}$  при  $C_{H_2O} = 16\%$ .

Кинетика флуоресценции ионной формы, описываемая формулой (5), неэкспоненциальная и зависит от  $\tau_n$  и  $\tau_n$ . Анализ функции (5) показывает, что применительно к катионной форме, для которой  $\tau_n = 7$  нс изменение  $\tau_n$  в диапазоне  $1.9 \div 0.6$  нс незначительно ( $\sim 5 \div 10\%$ ) влияет на изменение длительности послесвечения ее флуоресценции. Этим объясняется тот факт, что экспериментально не было обнаружено изменение длительности послесвечения флуоресценции, регистрируемой на длине волны 500 нм и принадлежащей в основном катионной форме. При использовании системы уравнений (3) для анионной формы молекул следует иметь в виду влияние поглощения накачки непосредственно анионами и перепоглощение флуоресценции нейтральных молекул анионной формой при достаточно высоких концентрациях молекул, так как спектр поглощения анионов хорошо перекрывается со спектром испускания нейтральных молекул. Перепоглощение флуоресценции нейтральной формы анионной увеличивается с добавлением воды в раствор, так как при этом растет коэффициент поглощения анионной формы в области люминесценции нейтральных молекул. Этот процесс дополнительно уменьшает регистрируемую длительность послесвечения нейтральной формы и увеличивает для ее щелочной формы.

Различие скоростей разгорания и затухания флуоресценции нейтральной и ионных форм  $\beta$ -МУ приводит к тому, что спектр флуоресценции

испытывает сильное изменение в процессе спонтанного испускания. Этим и объясняется различие мгновенных спектров флуоресценции от результирующего спектра, приведенные на рис. 2. Отметим, что картина деформации спектра флуоресценции во времени сильно зависит от соотношения интенсивностей флуоресценции различных форм, т. е. от кислотности раствора. Таким образом, достоверную информацию о действительных спектрах ионных форм могут дать лишь «мгновенные» спектры испускания.

В работах [2, 9] сделаны выводы о том, что в возбужденном состоянии существуют две катионные формы  $\beta$ -МУ. Максимум флуоресценции первой катионной формы находится на длине волны 480 нм, второй около 530 нм. Как следует из таблицы, времена затухания флуоресценции на этих длинах волн, когда в растворе реализовались условия, необходимые по данным [2, 9] для образования двух катионных форм (абсолютизированный этанол + 15% 0.37*n* HClO<sub>4</sub>), не различаются. «Мгновенные» спектры флуоресценции  $\beta$ -МУ (рис. 2, в) такого раствора, снятые через 4 и 20 нс после возбуждения, полностью идентичны в области 450—550 нм. Это также свидетельствует о том, что времена затухания флуоресценции на длинах волн 480 и 520 нм не отличаются друг от друга (оценки показывают, что отличие во временах жизни двух катионных форм на 0.2 нс должно было бы привести к деформации спектра флуоресценции на 20% через 20 нс). Следовательно, можно утверждать, что образование в возбужденном состоянии двух различных катионных форм  $\beta$ -МУ маловероятно. Действительно, присоединение протона к тем или другим атомам молекулы  $\beta$ -МУ должно было бы проявиться в изменении вероятностей спонтанных переходов, т. е. времени затухания флуоресценции. Деформацию спектров флуоресценции, а также поведение спектров усиления при изменении кислотности раствора, которые приводятся в [2, 9], как доказательства существования двух катионных форм, возможно, связаны с триплет-триплетным поглощением в этой области (480—530 нм). Этот вопрос требует дополнительных исследований, поскольку в литературе отсутствуют данные по триплет-триплетному поглощению  $\beta$ -МУ при различных *pH* раствора.

### Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей, 258. «Наука», Л., 1967.
- [2] A. Dienes, C. Shank, R. L. Kohn. IEEE Quant. Electr., 9, 833, 1973.
- [3] V. A. Zhiylov, I. Y. Romyantsev, V. I. Tomlin, A. N. Rubinov. Opt. Comm., 23, 33, 1977.
- [4] В. И. Томир, Н. А. Немкович, А. Н. Рубинов. Квант. электрон., 5, 986, 1978.
- [5] Н. А. Немкович. Тез. докл. II Всес. конф. по лазерам на красителях и их применению, 336. Душанбе, 1977.
- [6] T. Binkert, H. P. Tshanz, P. E. Zinsli. J. Luminesc., 5, 187, 1972.
- [7] Л. Д. Деркачева, В. А. Петухов. Квант. электрон., 2, 89, 1973.
- [8] T. Förster. Z. Elektrochem., 54, 531, 1950.
- [9] A. Dienes, C. Shank, A. M. Trozzolo. Appl. Phys. Lett., 17, 189, 1970.
- [10] Каталог активных лазерных сред. Инст. физики АН БССР, Белорусский политехнический институт, Минск, 1977.

Поступило в Редакцию 26 февраля 1979 г.