

ВЛИЯНИЕ ШИРИНЫ ПОЛОСЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

И. Бендиг, Р. Шенейх и Д. Крейзиг

Показано существенное влияние спектральной ширины полосы возбуждающего света на результаты абсолютных значений квантовых выходов флуоресценции сравнительным методом. Ошибка измерения, которая для исследованных веществ достигала 85%, обусловлена неточным учетом величины поглощенной энергии, если пренебрегается распределением интенсивности в полосе возбуждающего света и спектральной зависимостью поглощения в пределах этой полосы.

Из описанных в литературе способов определения квантовых выходов флуоресценции [1, 2] чаще всего применяется метод сравнения флуорофора X со стандартом S, причем квантовый выход флуоресценции φ_f^X вычисляется по (1)

$$\varphi_f^X = \varphi_f^S \frac{\int_0^\infty I_f^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_0^\infty I_f^S(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \frac{I_{\text{abs}}^S}{I_{\text{abs}}^X} \left(\frac{n^X}{n^S} \right)^2 \quad (1)$$

Здесь I_{abs} — интенсивность поглощенного света, n — показатель преломления соответствующего раствора, а $\int_0^\infty I_f(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ — относительная интегральная интенсивность флуоресценции. Последняя должна при этом не зависеть от влияния вторичного поглощения и излучения и учитывать поправку на спектральную чувствительность приемника излучения $I_{\text{sens}}(\bar{\nu})$.

$$\int_0^\infty I_f(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \int_0^\infty [I_f(\bar{\nu})]_{\text{exp}} [I_{\text{sens}}(\bar{\nu})]^{-1} d\bar{\nu} \quad (2)$$

Если интенсивности света, поглощенного исследуемым веществом и стандартом, в одном и том же растворителе равны, соотношение (1) упрощается

$$\varphi_f^X = \varphi_f^S \frac{\int_0^\infty I_f^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_0^\infty I_f^S(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \quad (3)$$

Соотношением (3) удобно пользоваться при монохроматическом возбуждении. В случае обычных источников света (ХВО 200 и аналогичных) при слабом поглощении (влиянием реабсорбции можно пренебречь при пропускании $\geq 96\%$) для получения интенсивности флуоресценции,

достаточной для уверенного измерения, приходится отказываться от монохроматического возбуждения и использовать широкие полосы $\sim 2-10$ нм.

В первом проведенном с этой целью исследовании [3] мы показали на примере антрацена (X) и 9,10-дифенилантрацена (S), что поглощенные X и S потоки квант зависят от ширины полосы возбуждающего света и не идентичны, даже если в максимумах возбуждения $I_{\text{abs}}^X = I_{\text{abs}}^S$. Определение квантовых выходов флуоресценции по (3) тогда становится необоснованным. Вычисленные по (3) величины φ_f^X должны быть исправлены

с учетом реального поглощения $\int_0^{\infty} I_{\text{abs}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ образцом и стандартом

$$\varphi_f^X = \varphi \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{abs}}^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_0^{\infty} I_f^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}, \quad (4)$$

где

$$\int_0^{\infty} I_{\text{abs}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \int_0^{\infty} I_k(\bar{\nu}) T(\bar{\nu}) \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu}. \quad (5)$$

Здесь I_k — спектральное распределение возбуждающего света, $T(\bar{\nu})$ — пропускание для данной установки монохроматора и приборной ширины полосы, а $\alpha(\bar{\nu})$ — степень поглощения.

Если употребляются односантиметровые кюветы при нормальном возбуждении флуоресценции, то степень поглощения как функция волнового числа определяется для толщины слоя 0.5 см. Так как в (4) входит отношение интенсивностей поглощения, то необходимо знание только относительных функций $I_k(\bar{\nu})$ и $T(\bar{\nu})$; их целесообразно нормировать на $[I_k(\bar{\nu})]_{\text{max}} = 1$ см и $[T(\bar{\nu})]_{\text{max}} = 1$. Методы экспериментального определения и расчета интегральных интенсивностей поглощения известны. Целью работы, кроме обоснования процедуры оценки способа внесения поправок, было получение ответа на следующие вопросы:

1. Какие факторы искажают вычисленные по (3) квантовые выходы флуоресценции при увеличении ширины полосы?
2. Как действуют эти факторы и как велико их влияние?
3. Как целесообразно изменить условия эксперимента, чтобы их влиянием можно было пренебречь?
4. Как вносить поправку, если искажения вследствие немонахроматичности возбуждения не могут быть исключены в реализуемых экспериментальных условиях?

Необходимые для этого исследования были проведены на нескольких парах флуорофор—стандарт (см. таблицу).

Экспериментальная часть

Исследуемые вещества и растворитель получались [4] и очищались стандартными способами. Измерения выполнялись на спектрофотометре MRF-2A (Перкин—Эльмер—Хитачи) при 298 К в анаэробных условиях. Для съемки спектров поглощения использовался спектрофотометр Перкин—Эльмер—Хитачи 556. Монохроматоры калибровались каждый раз по антрацену (в гексане) [5]. С целью определения функции $I_k(\bar{\nu}) T(\bar{\nu})$ возбуждающий свет в тех же условиях, что и при измерениях, отклонялся зеркалом на приемник излучения, и полученный сигнал корректировался на спектральную чувствительность. Выходная щель в этих опытах всегда была меньше 0.2 нм. Полученные функции $I_k(\bar{\nu}) T(\bar{\nu})$ приводились к толщине слоя 1 см. Интеграл $\int_0^{\infty} I_k(\bar{\nu}) T(\bar{\nu}) \alpha(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ определялся графически, причем величина его для стандарта полагалась равной единице.

Параметры поглощения и флуоресценции систем I—IV для выбранных условий возбуждения

Условия возбуждения			$\varphi_f^S [^\circ]$	$(\varphi_f^X)'$	$\int_0^\infty I_{\text{abs}}^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}^{**}$	φ_f^X
λ_k , нм	$\Delta\lambda_k$ *, нм	$\bar{\nu}_k$, 10^3 см^{-1}				
Антрацен (X) и 9,10-дифенилантрацен в н.-гексане						
377.0	4	26.525	0.83	0.27	0.998	0.27
377.0	6	26.525	0.83	0.25	0.892	0.28
377.0	10	26.525	0.83	0.20	0.754	0.27
360.2	4	27.762	0.83	0.23	0.868	0.26
360.2	6	27.762	0.83	0.24	0.896	0.27
360.2	10	27.762	0.83	0.27	0.987	0.27
352.0	4	28.409	0.83	0.35	1.251	0.28
352.0	6	28.409	0.83	0.37	1.357	0.27
352.0	10	28.409	0.83	0.33	1.191	0.28
N-метилакридон в этаноле и БФОБ в циклогексане						
384.4	4	26.015	0.93	0.99	1.011	0.98
384.4	6	26.015	0.93	1.04	1.055	0.99
384.4	10	26.015	0.93	1.05	1.070	0.98
Транс, транс-1, 4-дифенилбутadiен в н.-гексане и БФОБ в циклогексане						
352.4	4	28.353	0.93	0.23	0.707	0.32
352.4	6	28.353	0.93	0.20	0.642	0.31
352.4	10	28.353	0.93	0.23	0.681	0.34
352.4	15	28.353	0.93	0.27	0.876	0.31
Тетраборат N-метилакридония в метаноле и 9,10-дифенилантрацен в н.-гексане						
397.7	4	25.145	0.83	0.95	1.003	0.95
397.7	6	25.145	0.83	0.94	0.992	0.95
397.7	10	25.145	0.83	0.95	0.993	0.96
383.0	4	26.110	0.83	0.74	0.779	0.95
383.0	6	26.110	0.83	0.67	0.711	0.94
383.0	10	26.110	0.83	0.61	0.638	0.96

* Аппаратурная ширина щели.

$$** \int_0^\infty I_{\text{abs}}^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \int_0^\infty I_k(\bar{\nu}) T(\bar{\nu}) \alpha^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \text{ при } \int_0^\infty I_{\text{abs}}^S(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1.$$

Результаты исследования

На рис. 1, а—4, а представлены спектры поглощения исследованных веществ для систем X/S: I — антрацен/9,10-дифенилантрацен, II — транс, транс-1,4-дифенилбутadiен-1,3/1,4-бис-2-(5-фенил)оксазолилбензол (БФОБ), III — N-метилакридон (БФОБ), IV — тетрафтороборат N-метилакридония/9,10-дифенилантрацен. Частоты, для которых производилось возбуждение флуоресценции, приведены в таблице.

Определенные по (3) значения квантовых выходов флуоресценции $(\varphi_f^X)'$ показывают отчетливую зависимость от условий возбуждения. Особенно заметно отличаются результаты, полученные для разных волновых чисел возбуждения (см. таблицу). Зарегистрированные различия доходили до 85%. Эти различия можно было бы интерпретировать как зависимость квантовых выходов флуоресценции от длины волны. Однако в зависимости $(\varphi_f^X)'$ от λ_k не обнаруживается каких-либо тенденций, которые указывали бы на влияние величины поглощенного фотона на квантовый выход флуоресценции. Так, при уменьшении λ_k возможно как увеличение (I), так и уменьшение (IV) величин $(\varphi_f^X)'$.

Интегральные интенсивности поглощения, вычисленные с помощью экспериментально установленных функций $I_k(\bar{\nu}) T(\bar{\nu})$ по уравнению (5), показывают, что они идентичны для X и S в пределах точности измерений только в немногих случаях (I при $\lambda_k=377$ нм и $\Delta\lambda_k=4$ нм; II при $\lambda_k=$

$=360.2$ нм и $\Delta\lambda_k=10$ нм; III при $\Delta\lambda_k=4$ нм; IV при $\lambda_k=397.7$ нм и $\Delta\lambda_k \parallel =4$ нм). Внесение поправки, согласно (4), которая, как правило, соответствует наблюдаемым расхождениям, приводит во всех случаях к квантовым выходам флуоресценции φ_f^X , которые не зависят от условий возбуждения.

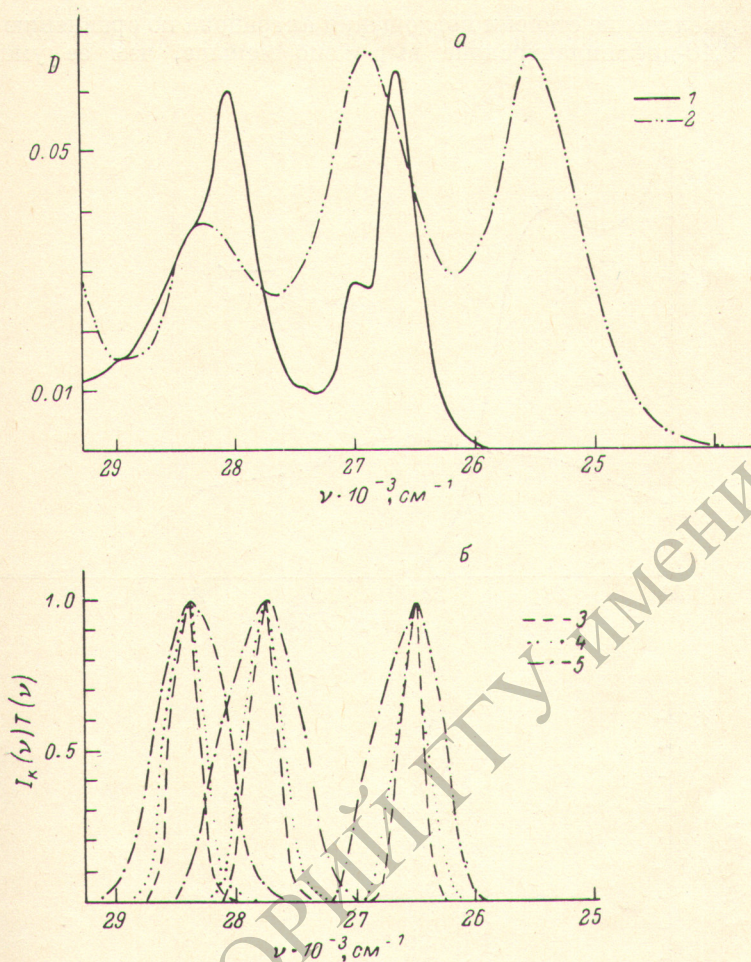


Рис. 1.

а — спектры поглощения антрацена (1) и 9,10-дифенилантрацена (2) в н-гексане; б — функции $I_k(\nu)/T(\nu)$ для различной ширины полос $\Delta\lambda_k$: 4 (3), 6 (4), 10 нм (5).

Обсуждение полученных результатов

Расхождения между экспериментально установленными значениями (φ_f^S) и φ_f^X определяются главным образом характером поглощения S и X в пределах полосы возбуждающего света. Если интенсивность поглощения S в этом диапазоне волновых чисел больше, чем X , то отношение сигналов флуоресценции $\int_0^\infty I_f^S(\bar{\nu}) d\bar{\nu} / \int_0^\infty I_f^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ будет больше, чем при строго монохроматическом возбуждении ($I_{abs} \sim I_f$). При данном квантовом выходе φ_f^S это приводит к значениям квантовых выходов $(\varphi_f^X)'$, которые меньше φ_f^X . Чем более резко выражено различие в степени поглощения в пределах интервала волновых чисел возбуждения, тем больше отли-

чаются величины $(\varphi_f^X)'$ от φ_f^X . Типичные примеры для случая $\int_0^\infty I_{\text{abs}}^S(\bar{\nu}) d\bar{\nu} >$
 $> \int_0^\infty I_{\text{abs}}^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$: I при $\lambda_k = 377$ нм и IV при $\lambda_k = 383$ нм. Для I при $\lambda > \lambda_k =$
 $= 377$ нм увеличение степени поглощения антрацена по сравнению с погло-

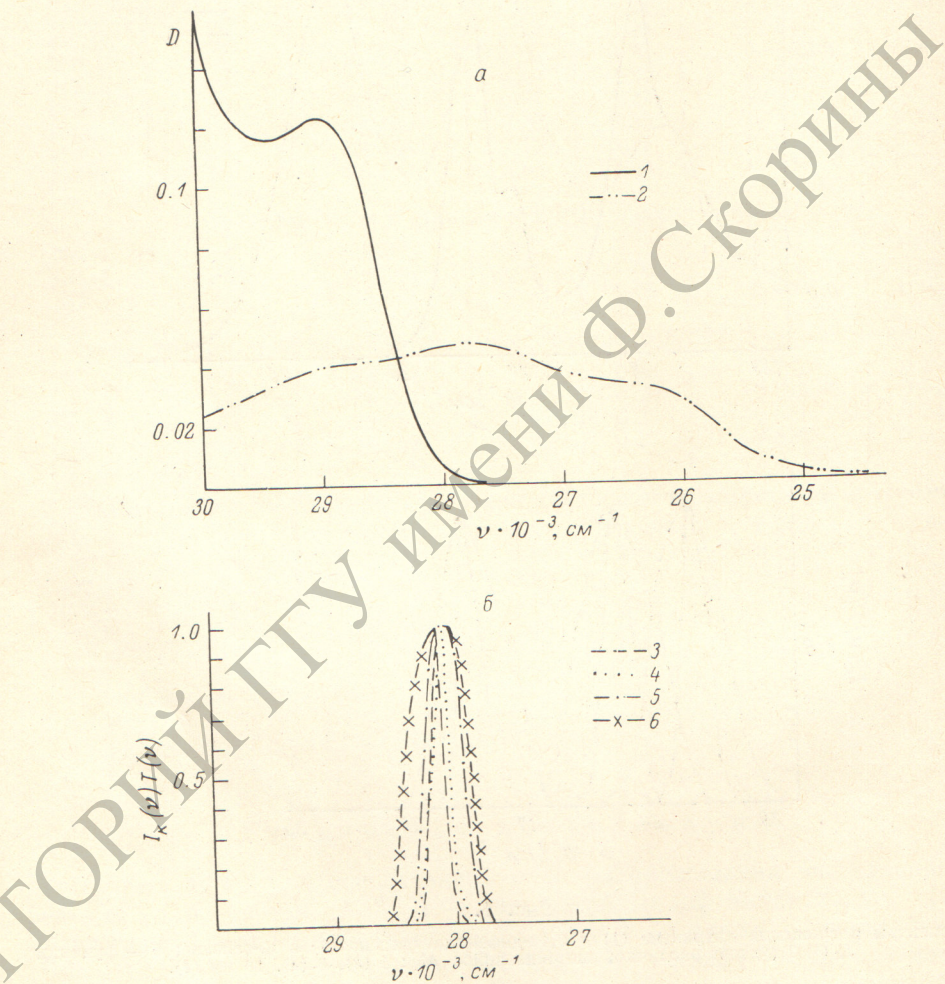


Рис. 2.

a — спектры поглощения транс,транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 в н-гексане (1) и БФОБ в циклогексане (2); *б* — функции $I_k(\bar{\nu})/I(\bar{\nu})$ для различной ширины полос $\Delta\lambda_k$: 4 (3), 6 (4), 10 (5), 15 нм (6).

при $\lambda < \lambda_k = 377$ нм (рис. 1, *a*). Увеличение ширины возбуждающей полосы $\Delta\lambda_k$ вызывает увеличение различия интенсивностей поглощения. Это приводит к меньшим значениям $(\varphi_f^X)'$ при увеличении ширины возбуждающей полосы (ср. таблицу). Такие же соотношения имеют место в случае IV при $\lambda_k = 383$ нм (см. таблицу и рис. 4, *a*).

Для системы III $\int_0^\infty I_{\text{abs}}^S(\bar{\nu}) d\bar{\nu} < \int_0^\infty I_{\text{abs}}^X(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$; при этом $(\varphi_f^X)' > \varphi_f^X$. Полученные в этом случае величины $(\varphi_f^X)' > 1$ делают очевидным недопустимость безоговорочного применения формулы (3). Для III основная причина различия $(\varphi_f^X)'$ и φ_f^X определяется не особенностями спектров

поглощения S и X , как в случае I, а спектральным распределением возбуждающего света, интенсивность которого в рассматриваемой области растёт при увеличении λ . Большая степень поглощения N-метилакридона при $\lambda > \lambda_k$ (ср. рис. 3, а) приводит к тому, что поглощенное этим соединением количество света больше, чем поглощенное БФОБ.

В случае системы II более сильное увеличение поглощения транс, транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 при $\lambda < \lambda_k$ с переходом от $\Delta\lambda_k = 4$ к 6 нм, как и у БФОБ при $\lambda > \lambda_k$, при больших волновых числах компенсируется

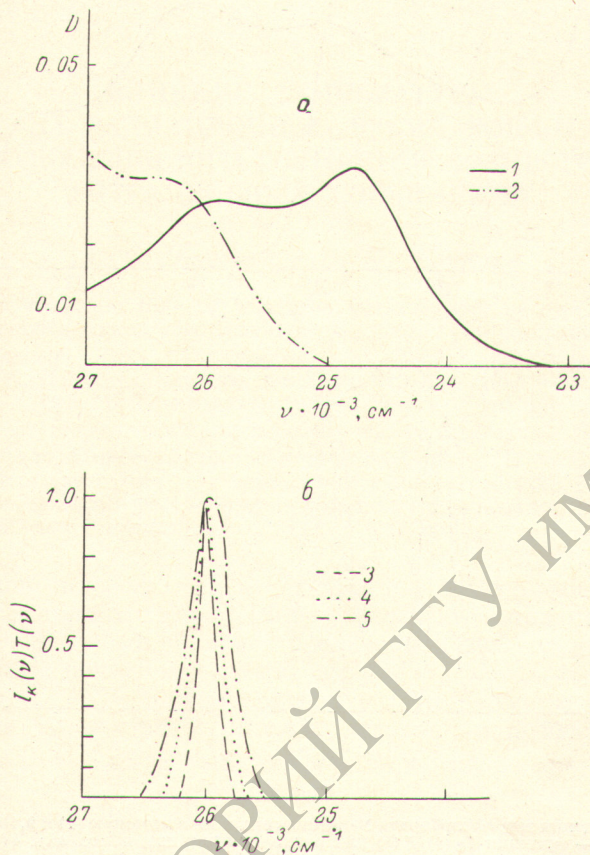


Рис. 3.

а — спектры поглощения N-метилакридона в этаноле (1) и БФОБ в циклогексане (2); б — функции $I_k(\bar{\nu})/T(\bar{\nu})$ для различной ширины полос $\Delta\lambda_k$: 4 (3), 6 (4), 10 нм (5).

меньшей интенсивностью $I_k(\bar{\nu})$ и $(\varphi_f^X)'$ уменьшается. Однако при дальнейшем увеличении ширины полосы ($\Delta\lambda_k$ от 10 до 15 нм) сильное возрастание степени поглощения транс, транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 становится доминирующим фактором, скрывающим спектральную зависимость распределения интенсивности возбуждения, что и приводит к росту экспериментального значения $(\varphi_f^X)'$.

Если спектры в пределах ширины полосы симметричны по отношению к точке пересечения λ_k (например, IV при $\lambda_k = 397.7$ нм) и интенсивность источника возбуждения в этой области практически постоянна, то квантовые выходы флуоресценции $(\varphi_f^X)'$ оказываются не зависящими от условий возбуждения и идентичными φ_f^X . В этом случае пренебрежение немонахроматичностью возбуждающего света оправдано и можно отказаться от точного вычисления интенсивностей поглощения и экспериментального определения.

Сопоставление определенных по (3) и (4) значений показывает, что при определении квантовых выходов флуоресценции путем сравнения со стандартом нельзя пренебрегать влиянием монохроматичности возбуждающего

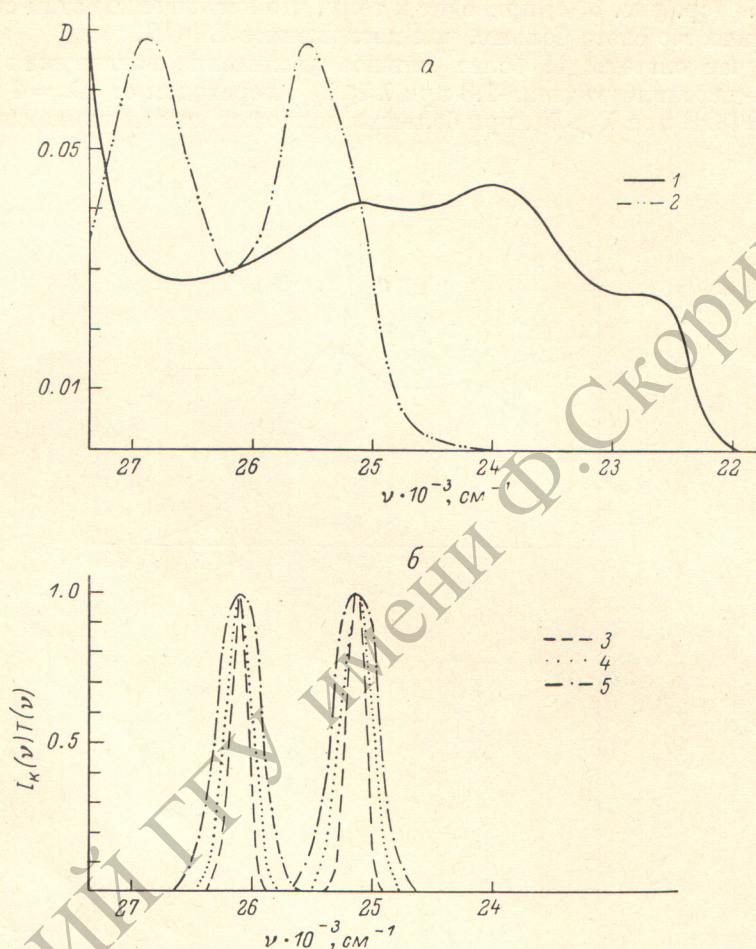


Рис. 4.

а — спектры поглощения тетрафторбората N-метилакридиния в метаноле (1) и 9,10-дифенилантрацена в н.-гексане (2); б — функции $I_k(\nu) T(\nu)$ для различной ширины полюс $\Delta\lambda_k$: 4 (3), 6 (4), 10 нм (5).

щего света, связанной с конечной шириной щели. Учетом различия поглощения стандарта и образца можно пренебрегать только тогда, если выполняются указанные выше предпосылки, при соблюдении которых для выбранного $\bar{\nu}_k$ идентичны как интенсивности возбуждающего света, так и интегральные поглощения.

Литература

- [1] J. N. Demas, C. A. Crosby. J. Phys. Chem., 75, 991, 1971.
- [2] C. A. Parker. Photoluminescence of Solutions, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [3] J. Bendig, D. Kreysig, R. Schöneich. Z. Chem., 18, 000, 1978.
- [4] J. A. Riddick, W. A. Bunger. In: Techniques of Chemistry (Ed: A. Wessberger) Vol. 2: Organic Solvents, 3d Ed., Wiley—Interscience, N. Y., 1970.
- [5] J. B. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley—Interscience L., 1970.
- [6] G. Heinrich, S. Schoof, H. Güsten. J. Photochem., 3, 315, 1974/75.

Поступило в Редакцию 9 октября 1978 г.
 В окончательной редакции 25 февраля 1979 г.