

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАДИАЦИОННОЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ АНТРАЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. С. Черкасов и В. И. Широков

Измерены квантовые выходы ( $B$ ) и длительность флуоресценции ( $\tau$ ) и определены радиационные времена жизни возбужденного состояния ( $\tau_p$ ) растворов антрацена (А), 9,10-дифенилантрацена (ДФА), 9,10-диметил-, 9,10-диэтил- и 9,10-ди-*n*-пропилантраценов (ДМА, ДЭА, ДПА) в *n*-гексане при 293 и 213 К и ДФА в бензоле при 293 К. Во всех случаях  $\tau_p$  при 213 К меньше (в 1.07–1.17 раза), чем при 293 К, что качественно согласуется с теоретически ожидаемым уменьшением  $\tau_p$  за счет температурного изменения (в 1.035 раза) показателя преломления ( $n$ ) среды. В связи с последним обращается внимание на то, что при неизменной температуре (293 К) для растворов ДФА в гексане и бензоле, в растворителях с сильно различающимися  $n$  (в 1.090 раза) получены практически совпадающие  $\tau_p$  (8.21 и 8.12 нс).

Недавно было показано [1], что длительность флуоресценции ( $\tau$ ) растворов 9,10-дифенилантрацена (ДФА) уменьшается при понижении температуры.<sup>1</sup> Этот факт был объяснен увеличением показателя преломления ( $n$ ) растворителя с понижением температуры, что, согласно теоретическим предсказаниям [2, 13], должно приводить к уменьшению радиационного времени жизни ( $\tau_p$ ), которое у ДФА в исследованном интервале температур мало отличается от  $\tau$  из-за близости к единице квантового выхода флуоресценции ( $B$ ).

Однако в случае ДФА нельзя исключать и того, что обнаруженное в работе [1] явление связано в действительности со спецификой этого соединения как производного антрацена с заместителями, содержащими кратные связи в сопряженном положении к антраценовому ядру. Для таких соединений характерны возможность существования различных конформеров, отличающихся углом поворота заместителя относительно плоскости антраценового ядра, превращение одних конформеров в другие после возбуждения молекулы и зависимость скорости этого процесса от температуры [3–5]. Превращение одних излучающих центров в другие во время жизни молекул в возбужденном состоянии отчетливо проявляется, в частности, в появлении при некоторых температурах зависимости величины флуорометрической фазы (определяемой на фазовом флуорометре) от длины волны флуоресценции [6].

С целью выяснения предполагаемой в работе [1] общности явления нами было исследовано влияние температуры на  $\tau$  растворов ДФА, растворов ряда димезоалкилантраценов (диметилантрацена — ДМА, диэтилантрацена — ДЭА и ди-*n*-пропилантрацена — ДПА), для которых характерны значения  $B$ , близкие к единице, и на  $\tau$  раствора незамещенного антрацена, величина  $B$  для которого существенно меньше единицы. Ис-

<sup>1</sup> Например, для растворов в изопентане было получено значение  $\tau$  8.8 нс при 20° С и 7.5 нс при —160° С.

пользовались раствором в н-гексане, кислород из которых удалялся многократным повторением циклов: замораживание—откачка в вакууме—размораживание. Флуоресценция возбуждалась светом с  $\lambda=365$  нм. Величины  $\tau$  определялись на фазовом флуорометре ИФ-39 [7]. Квантовые выходы определялись относительным методом при использовании в качестве эталона обескислороженного раствора ДФА в бензоле, для которого принималось значение  $B$ , равное 0.82 [8, 9].

Измерения  $\tau$  и  $B$  проводились в цилиндрических кюветах при регистрации люминесцентного излучения, испускаемого небольшой приосевой областью раствора в направлении, перпендикулярном осям кюветы и пучка возбуждающего света (сфокусированного на ось кюветы). В соответствии с этим при вычислении  $B$  различия в значениях  $n$  у исследуемых образцов и эталона учитывалось через отношение показателей преломления в первой степени [10], а различия в поглощении возбуждающего света — умножением измеренных интенсивностей люминесценции на  $(\sqrt{P} \lg P)^{-1}$ , где  $P$  — пропускание образца. Для гексана при расчетах использовалось табличное значение  $n$  для температуры 293 К (1.375) и вычисленное по известным формулам [11] (с использованием измеренного изменения плотности) для 213 К (1.420).

Результаты проведенного исследования суммированы в таблице. Из таблицы видно, что значения  $B$ , полученные при 293 К для различных концентраций антраценовых соединений, различающихся в 2—5 раз, практически совпадают. Это указывает на достаточную стабильность работы, использовавшейся для определения  $B$  установки и на корректность примененного способа учета различий в поглощении возбуждающего света. Более сильный разброс в значениях  $B$  наблюдается при 213 К. Это связано с ухудшением условий измерения интенсивности флуоресценции и поглощения возбуждающего света при помещении кювет с растворами в сосуд Дьюара, который применялся при проведении низкотемпературных измерений. При рассмотрении значений  $\tau$ , полученных для растворов разных концентраций как при 293 К, так и при 213 К, обращает внимание, что они во всех случаях несколько выше при больших концентрациях, что, очевидно, связано с влиянием реабсорбции флуоресценции.

Выходы и длительности флуоресценции антраценовых соединений в обескислороженном н-гексане

Антрацены	Концентрация $C \cdot 10^4$ , моль · л <sup>-1</sup>	293 К				213 К				$\tau_{293}^{293} / \tau_{213}^{213}$
		$B$	нс			$B$	нс			
			$\tau$	$\tau_0$	$\tau_p$		$\tau$	$\tau_0$	$\tau_p$	
А	1.26	0.28	5.43	5.38	19.35	0.35	6.60	6.47	17.03	1.14
	2.50	0.28	5.48			0.41	6.73			
ДМА	0.50	0.88	14.83	14.42	16.31	0.90	14.49	13.97	15.26	1.07
	1.31	0.89	15.49			0.93	15.32			
ДЭА	0.27	0.85	13.61	13.20	15.46	0.94	13.21	12.82	13.19	1.17
	1.25	0.86	15.11			1.00	14.64			
ДПА	0.76	0.92	13.82	13.37	14.38	0.97	13.17	12.57	12.99	1.11
	1.47	0.94	14.24			0.97	13.72			
ДФА	0.30	0.92	7.78	7.50	8.21	0.97	7.42	7.29	7.62	1.08
	0.74	0.91	8.12			0.94	7.64			
ДФА в бензоле	0.27	0.82*	6.88	6.66**	8.12					1.01***

\* Эталонное значение [8, 9].

\*\* Экстраполировано в предположении, что  $\tau$  изменяется с концентрацией, так же как в гексане.

\*\*\*  $\tau_p$  (гексан, 293 К)/ $\tau_p$  (бензол, 293 К).

Зависимость  $\tau$  от концентрации люминофора в использованном интервале концентраций достаточно хорошо может быть выражена прямой (см. рисунок), точка пересечения которой с осью ординат дает значение  $\tau$  в отсутствие реабсорбции ( $\tau_0$ ). Величины  $\tau_0$  для различных соединений также приведены в таблице и были использованы для вычисления  $\tau_p$  ( $\tau_p = \tau_0/B_{\text{ср.}}$ , где  $B_{\text{ср.}}$  — среднее значение выходов, полученных при двух различных концентрациях люминофоров).

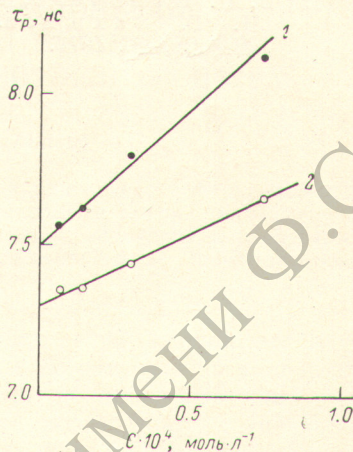
Из сравнения данных для 293 и 213 К видно, что понижение температуры приводит к повышению выходов флуоресценции (см. таблицу). В случае антрацена оно составляет ~35%, а в случае димезозамещенных, у которых  $B$  уже при 29 К имеет значение ~0.9, возрастание  $B$ , хотя и незначительно (4—13%), но, по-видимому, вполне достоверно, так как наблюдается для всех соединений. Существенно, что длительность флуоресценции у последних с понижением температуры уменьшается (на 3—6%). Это надежно доказывает реальность уменьшения  $\tau_p$ , так как, если даже допустить, что найденное увеличение  $B$  обусловлено систематическим недоучетом какого-то фактора, то определенно можно считать, что величина  $B$  при понижении температуры по крайней мере не уменьшается, а относительные изменения  $\tau$  измеряются с высокой точностью. Наличие же этого явления не только у ДФА, но и у димезоалкилантраценов, указывает, что уменьшение  $\tau$  с понижением температуры не может быть объяснено изменением структуры излучающих центров в возбужденном состоянии, так как предполагать такие изменения для алкилантраценов нет никаких оснований. Заметим, что в случае антрацена, у которого выход флуоресценции при 293 К далек от единицы, а понижение температуры, уменьшая константу безызлучательной дезактивации возбужденного состояния, приводит к существенному повышению и  $B$  и  $\tau$ , значение  $\tau_p$  при 213 К получается приблизительно во столько же раз меньшим  $\tau_p$  для 293 К, что и у других соединений.

В работе [1] отмечалось, что при понижении температуры  $\tau_p$  уменьшается пропорционально увеличению показателя преломления в степени промежуточной между второй и третьей. В нашем случае  $n^2$  изменяется в 1.07 раза, а  $n^3$  — в 1.10. Как видно из таблицы, найденные нами отношения  $\tau_p^{293}/\tau_p^{213}$  также лежат или в пределах этих величин, или несколько их превышают. Однако при неизменной температуре (293 К) при использовании растворителей с резко различающимися  $n$  (бензол —  $n=1.501$ , гексан —  $n=1.375$ ) для  $\tau_p$  ДФА были получены практически одинаковые значения,<sup>2</sup> хотя они должны бы различаться весьма сильно (отношение квадратов показателей преломления — 1.19, а кубов — 1.30). Возможно, последнее обусловлено тем, что влияние показателя преломления (которое, вообще говоря, должно носить универсальный характер) компенсируется какими-либо специфическими воздействиями растворителей, однако этот вопрос требует еще дальнейшего выяснения.

#### Литература

- [1] J. Olmsted III. Chem. Phys. Lett., 38, 287, 1976.  
 [2] J. B. Birks, D. J. Dyon. Proc. Roy. Soc., A275, 135, 1963.  
 [3] А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 7, 326, 1959.

<sup>2</sup> Этот результат согласуется с отмечавшейся в [12] пропорциональностью изменения  $B$  и  $\tau$  ДФА при переходе от растворителя-бензола к гексану.



Зависимость  $\tau$  раствора ДФА в гексане от концентрации при 293 (1) и 213 К (2).

- [4] А. С. Черкасов. ДАН СССР, 125, 848, 1959.
- [5] А. С. Черкасов, К. Г. Валдайкина. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 628, 1963.
- [6] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1340, 1965.
- [7] А. М. Бонч-Бруевич, И. В. Каразин, В. А. Молчанов, В. И. Широков. ПТЭ, № 2, 53, 1959.
- [8] J. V. Morris, M. A. Mahoney, J. R. Huber. J. Phys. Chem., 80, 969, 1976.
- [9] W. H. Melhuish. J. Phys. Chem., 65, 229, 1961.
- [10] J. N. Demas, G. A. Crosby. J. Phys. Chem., 75, 991, 1971.
- [11] А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители, 27. ИЛ, М., 1958.
- [12] D. J. S. Birch, R. E. Imhof. Chem. Phys. Lett., 32, 56, 1975.
- [13] Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спект., 5, 634, 1958; Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.

Поступило в Редакцию 19 июня 1979 г.