

И. Е. ЗАЛЕСКИЙ, В. Н. КОТЛО,  
академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО, К. Н. СОЛОВЬЕВ, С. Ф. ШКИРМАН

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ПЕРЕХОДАМИ С ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ УРОВНЕЙ

В нашей работе <sup>(1)</sup> описана флуоресценция тетрабензопорфина (ТБП), обусловленная переходами с 3-го возбужденного уровня, а также флуоресценция металлокомплексов (Zn- и Cd-ТБП) со 2-го возбужденного уровня\*. О такой флуоресценции Zn-ТБП сообщалось ранее <sup>(2)</sup>. Главная трудность <sup>(4)</sup> при исследовании такой коротковолновой («синей») флуоресценции состоит в доказательстве того, что наблюдаемое испускание обусловлено именно ( $S_i \rightarrow S_0$ )-переходами, где  $i \geq 2$ , а не малым количеством примеси к основному веществу. Продолжительность жизни молекул в верхних возбужденных состояниях <sup>(1)</sup> должно быть по крайней мере в  $10^3$  раз меньше продолжительности существования первого возбужденного состояния. Поэтому при возбуждении люминесценции растворов ТБП и его металлокомплексов в обычном маловязком растворителе линейно поляризованным светом «синяя» флуоресценция должна быть поляризована, а обычная «красная» флуоресценция и флуоресценция возможных примесей полностью деполаризована.

Если продолжительность существования возбужденного состояния очень мала, то даже в растворителях малой вязкости возбужденные молекулы не успевают до акта испускания света испытать ни одного поворота и поляризация флуоресценции будет близка к предельной. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования поляризации «синей» флуоресценции ТБП и Zn-ТБП.

Исследование спектров флуоресценции и ее поляризации проводилось на экспериментальной установке с двумя дифракционными монохроматорами с линейной дисперсией 1,6 нм/мм в первом порядке <sup>(1, 5)</sup>. Спектры поглощения снимались на ультрафиолетовом спектрофотометре Unicam SP 800. Степень поляризации флуоресценции измерялась цифровым динамическим фотоэлектрическим способом <sup>(6)</sup> по точкам с использованием больших времен накопления сигнала (до 1000 сек.).

На рис. 1 представлены спектр поглощения и спектр «синей» флуоресценции раствора Zn-ТБП в диметилформамиде при 300° К. Концентрация вещества в образце равна  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Из рисунка видно, что спектр «синей» флуоресценции зеркально симметричен спектру поглощения. Эксперименты показывают, что спектр «синей» флуоресценции не зависит от длины возбуждающего света, а спектры возбуждения обычной «красной» флуоресценции и «синей» флуоресценции совпадают между собой и со спектром поглощения Zn-ТБП в диметилформамиде в области полосы Сорэ (см. также <sup>(1, 3)</sup>).

По полученным спектрам флуоресценции определено отношение квантовых интегральных интенсивностей «синей» и «красной» флуоресценции  $I^c/I^r = 1,2 \cdot 10^{-2}$ . Это же отношение, взятое по максимумам спектров флуо-

\* В обоих случаях речь идет об уровнях полосы Сорэ. При этом мы считаем, что электронные уровни металлокомплекса дважды вырождены, т. е. уровню  $S_1$  соответствуют уровни  $S_1$  и  $S_2$  свободного основания, а уровню  $S_2$  соответствуют уровни  $S_3$  и  $S_4$ , и пренебрегаем эффектами снятия вырождения, наблюдаемыми, как показано нами <sup>(2)</sup>, и в изотропных средах.

ресценции, составляет  $7,8 \cdot 10^{-3}$ , т. е. спектр коротковолновой флуоресценции несколько уширен в шкале частот по сравнению со спектром обычной флуоресценции. Квантовый выход обычной флуоресценции Zn-ТБП в диметилформамиде  $\rho^c = 0,10$  (<sup>7</sup>). Таким образом, квантовый выход «синей» флуоресценции раствора Zn-ТБП в диметилформамиде  $\rho^c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ . Это значение согласуется с данными американских авторов (<sup>3</sup>) для квантового выхода «синей» флуоресценции раствора Zn-ТБП в *n*-октане с добавкой 0,5% пиридина ( $\rho^c = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ) и в два раза больше значения, приведенного нами в сообщении (<sup>1</sup>), в котором квантовый выход оценивался по пиковой, а не интегральной интенсивности флуоресценции.

На рис. 1 приведены также экспериментальные точки зависимости степени поляризации «синей» флуоресценции того же раствора Zn-ТБП от длины волны возбуждающего света при регистрации флуоресценции с длиной волны 428 нм. соответствующей чисто электронному переходу  $S_2 \rightarrow S_0$  (отмечено стрелкой). Обычная флуоресценция в рассматриваемых условиях опыта полностью деполаризована. Для раствора Zn-ТБП в касторовом масле измеряемые значения  $P$  близки к теоретическому предельному значению для совокупности «плоских» осцилляторов, равному  $1/7$  (<sup>2</sup>), причем в области полосы Сорс не проявляются упомянутые выше эффекты снятия вырождения, т. е.  $P$  не зависит от  $\lambda_{\text{возб}}$ .

На рис. 2 приведены спектр поглощения раствора безметалльного ТБП в диметилформамиде и спектр его «синей» флуоресценции. Концентрация ТБП в образце была  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Коротковолновая флуоресценция ТБП примерно в 10 раз слабее, чем «синяя» флуоресценция. Для раствора ТБП в диметилформамиде отношение  $I^c/I^r = 4,5 \cdot 10^{-4}$ , квантовый выход обычной флуоресценции  $\rho^c = 0,41$  (<sup>8</sup>) и, следовательно, квантовый выход «синей» флуоресценции  $\rho^c = 1,8 \cdot 10^{-4}$ . Ослабление «синей» флуоресценции у ТБП объяснялось в (<sup>1</sup>) тем, что вследствие снятия вырождения электронных возбужденных состояний при понижении симметрии от  $D_{4h}$  до  $D_{2h}$  для него получается более сложная система уравнений, чем у Zn-ТБП. Излучающим уровнем в данном случае является уровень  $S_3$  (длинноволновая компонента полосы Сорс), и, по-видимому, вероятность безызлучательного перехода  $S_3 \rightsquigarrow S_2$  у ТБП становится больше вероятности аналогичного безызлучательного перехода у Zn-ТБП.

Результаты поляризационных измерений для ТБП в диметилформамиде при 300° К представлены также на рис. 2. Приводятся поляризационный спектр ( $S_3 \rightarrow S_0$ )-флуоресценции (зависимость  $P$  от  $\lambda_{\text{возб}}$  при регистрации испускания с длиной волны 430 нм, соответствующего 3-му чисто электронному переходу (отмечено стрелкой), и изменение степени поляризации «синей» флуоресценции по спектру испускания  $P(\lambda_{\text{исп}})$  при возбуждении ее излучением с длиной волны 414 нм в максимуме полосы поглощения, соответствующей 4-му электронному переходу (отмечено стрелкой). Обычная «красная» флуоресценция ТБП в этих условиях полностью деполаризована.

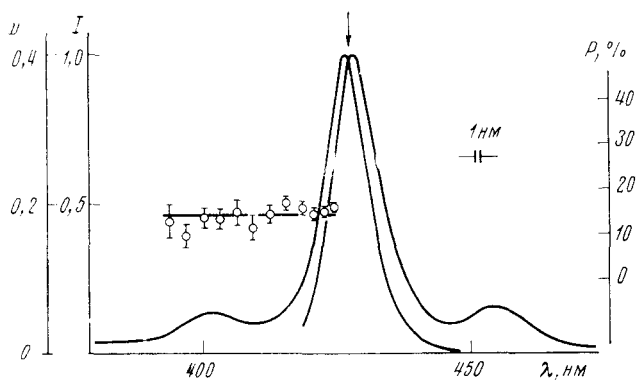


Рис. 1. Спектр поглощения, спектр «синей» флуоресценции и поляризационный спектр «синей» флуоресценции Zn-тетрабензопорфина в диметилформамиде при 300° К

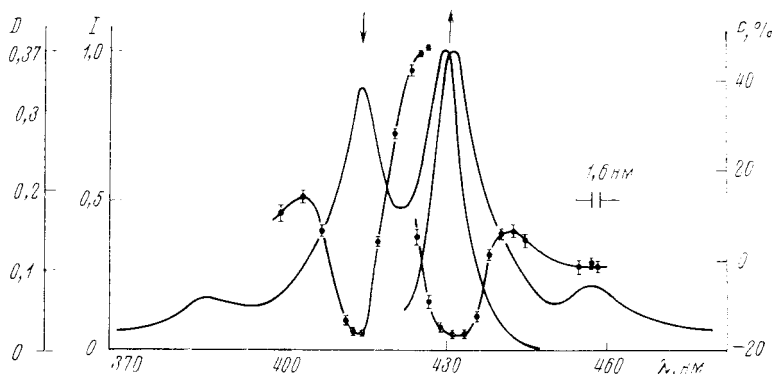


Рис. 2. Спектр поглощения, спектр «синей» флуоресценции и зависимости степени поляризации «синей» флуоресценции по спектрам поглощения и испускания ТБП в диметилформамиде при 300° К

Приведенные поляризационные зависимости  $P(\lambda_{\text{возб}})$  и  $P(\lambda_{\text{исп}})$  для  $(S_3 \rightarrow S_0)$ -флуоресценции раствора ТБП в диметилформамиде при 300° К (рис. 2) совпадают с аналогичными зависимостями, полученными для обычной  $(S_1 \rightarrow S_0)$ -флуоресценции раствора ТБП в касторовом масле при той же температуре (рис. 3). (Это связано с тем, что, как показано нами ранее (°), переход  $S_0 \rightarrow S_3$  в молекуле ТБП поляризован параллельно переходу  $S_0 \rightarrow S_1$ ). Так, при возбуждении флуоресценции указанных растворов в области 3-го чисто электронного перехода (первая полоса *Sore*) степень поляризации обычной  $(S_1 \rightarrow S_0)$ -флуоресценции в касторовом масле в максимуме (O—O)-полосы флуоресценции  $P^k=40\%$ , а степень поляризации «синей»  $(S_3 \rightarrow S_0)$ -флуоресценции в диметилформамиде  $P^c=46\%$ . При возбуждении в области 4-го электронного перехода (вторая полоса *Sore*) аналогично имеем минимальные значения степени поляризации  $P^k=-15,6\%$  и  $P^c=-16,5\%$ , а на коротковолновом склоне второй полосы *Sore* в обоих случаях наблюдается максимум поляризации с  $P^k=10\%$  и  $P^c=14\%$ .

Здесь следует отметить, что вследствие частичного перекрытия первой и второй полос поглощения в области полосы *Sore* минимум поляризационного спектра «красной» флуоресценции ТБП  $P=-15,6\%$  (рис. 3) смещен на 1,5 нм в коротковолновую сторону относительно максимума поглощения второй полосы *Sore*. Большие значения степени поляризации «синей» флуоресценции по сравнению с поляризацией обычной флуоресценции легко объяснить тем, что в первом случае из-за малой длительности «синей» флуоресценции на опыте измеряется практически предельная (или почти предельная) поляризация.

Измеренные значения степени поляризации заключены в пределах, даваемых теорией поляризованной люминесценции ( $+1/2$  и  $-1/3$ ) и достаточно близки к теоретически предельным значениям. Более того, поляризационные спектры «синей» флуоресценции хорошо согласуются с поляризационными спектрами «красной» флуоресценции. Таким образом, рассматриваемое свечение не является ни флуоресценцией примесей, ни каким-либо другим видом свечения и действительно обусловлено спонтанными излучательными переходами с высоких возбужденных электронных уровней.

Поскольку квантовый выход флуоресценции определяется конкуренцией между излучательными и безызлучательными переходами, длительность «синей» флуоресценции растворов ТБП и Zn-ТБП в диметилформамиде при 300° К можно оценить на основании известных соотношений

$$\tau^k = \rho^k \tau_{\text{ест}}^k, \quad \tau^c = \rho^c \tau_{\text{ест}}^c, \quad \tau^c = \tau^k \frac{\rho^c}{\rho^k} \frac{\tau_{\text{ест}}^c}{\tau_{\text{ест}}^k},$$

где  $\tau^k$  и  $\tau^c$  — длительности «красной» и «синей» флуоресценции, а  $\tau_{\text{ест}}^k$  и  $\tau_{\text{ест}}^c$  — естественные продолжительности существования первого и более высокого возбужденных электронных уровней соответственно.

Квантовые выходы «синей» флуоресценции растворов Zn-ТБП и ТБП в диметилформамиде при 300° К равны  $1,2 \cdot 10^{-3}$  и  $1,8 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Естественные продолжительности существования верхних возбужденных состояний указанных молекул можно определить с помощью формулы Стриклера и Берга для вероятности излучательного перехода (<sup>10</sup>). Эта формула позволяет найти отношение  $\tau_{\text{ест}}^c/\tau_{\text{ест}}^k$  для обоих соединений по величине отношения интегралов абсорбции для электронных переходов, ответственных за «синюю» и «красную» флуоресценцию. Интегралы абсорбции находили графически по площадям соответствующих областей спектров поглощения. Значение  $\tau_{\text{ест}}^k = \tau^k/\rho^k$  вычисляли по известным из эксперимента значениям  $\tau^k$  и  $\rho^k$  (<sup>7, 8</sup>). В результате такого расчета для Zn-ТБП получено значение  $\tau_{\text{ест}}^c = 2,45 \cdot 10^{-9}$  сек. и для ТБП  $\tau_{\text{ест}}^c = 2,23 \cdot 10^{-9}$  сек. Это позволяет оценить по формуле (1) длительность «синей» флуоресценции ТБП равной  $\tau^c = 4 \cdot 10^{-13}$  сек., а длительность «синей» флуоресценции Zn-ТБП  $\tau^c = 3 \cdot 10^{-12}$  сек.

Американские авторы (<sup>3</sup>) для длительности «синей» флуоресценции Zn-ТБП получили аналогичным образом значение  $2,6 \cdot 10^{-12}$  сек., что согласуется с нашим результатом. При такой длительности флуоресценция не будет деполаризована, если вязкость раствора превышает 0,1 спз (оценка произведена с помощью данных для поляризации «красной» флуоресценции в касторовом масле, где  $\eta$  при комнатной температуре равна 986 спз). Вязкость обычных органических растворителей значительно превышает приведенную величину (у диметилформамида  $\eta = 0,9$  спз). Деполаризацию «синей» флуоресценции можно поэтому наблюдать только при повышенных температурах и это действительно было получено нами в экспериментах.

Следует отметить, что для «синей» флуоресценции ТБП наблюдается небольшая зависимость спектра возбуждения «синей» флуоресценции от длины волны регистрации. Зависимость спектра возбуждения ( $S_3 \rightarrow S_0$ )-флуоресценции от длины волны ее регистрации свидетельствует о том, что продолжительность колебательной релаксации молекулы ТБП в 3-м возбужденном состоянии ненамного меньше продолжительности жизни уровня  $S_3$  и составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-14}$  сек.

Институт физики  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
18 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Е. Залесский, В. Н. Когло и др., ДАН, т. 210, 312 (1973). <sup>2</sup> И. Е. Залесский, В. Н. Когло и др., Журн. прикл. спект., т. 20, 1102 (1974). <sup>3</sup> L. Bajema, M. Gouterman, S. V. Rose, J. Mol. Spectrosc., v. 39, 421 (1971). <sup>4</sup> С. Паркер, Фотолуминесценция растворов, М., 1972. <sup>5</sup> И. Е. Залесский, В. Н. Когло и др., ДАН, т. 207, 1314 (1972). <sup>6</sup> И. Е. Залесский, Журн. прикл. спект., т. 17, 1092 (1972). <sup>7</sup> В. А. Маченков, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, Докл. АН БССР, т. 13, 507 (1969). <sup>8</sup> Г. П. Градюшко, А. Н. Севченко и др., Photochem. Photobiol., v. 11, 387 (1970). <sup>9</sup> К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, Т. Ф. Качура, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 27, 767 (1963). <sup>10</sup> S. J. Strickler, R. A. Berg, J. Chem. Phys., v. 37, 814 (1962).

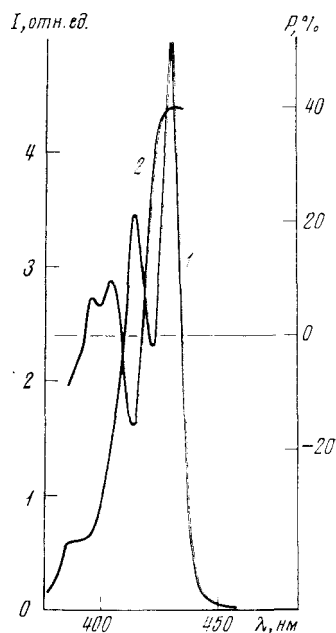


Рис. 3. Спектр поглощения (1) и поляризационный спектр (2) ( $S_1 \rightarrow S_0$ )-флуоресценции тетрапорфирина в касторовом масле при 300° К