

Н. А. САДОВСКИЙ, М. Г. КУЗЬМИН

**ДИНАМИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АКЦЕПТОРАМИ ЭЛЕКТРОНА
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 11 III 1975)

Для описания тушения флуоресценции* в твердых растворах обычно используют модель статического тушения⁽¹⁾. Предполагается, что в том случае, если в «сфере действия» молекулы флуорофора имеется молекула тушителя, происходит «мгновенная» ее дезактивация, и молекулы этого сорта не оказывают влияния на кинетику затухания флуоресценции. Суммарная кинетика флуоресценции целиком определяется теми молекулами, в «сфере действия» которых при замораживании не оказалось молекул тушителя, и является экспоненциальной с константой скорости затухания, которая характерна для данной системы в отсутствие тушителя. При этом зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя описывается уравнением Перрена⁽²⁾. До последнего времени тушение флуоресценции в твердой фазе экспериментально изучалось в основном лишь по зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя. Кинетика флуоресценции при тушении в твердых растворах детально не исследовалась. В предыдущих работах мы изучили кинетику флуоресценции нафталина и пирена в присутствии CCl_4 в этаноле⁽³⁾ и флуоресценцию пирена в присутствии диэтиланилина в этаноле и метилциклогексане⁽⁴⁾. Было показано, что в изученных системах наблюдается динамический процесс тушения флуоресценции в твердых растворах — затухание флуоресценции ускоряется при увеличении концентрации тушителя. Кинетика флуоресценции в системе нафталин — CCl_4 является неэкспоненциальной и хорошо описывается моделью туннельного переноса электрона при равномерном распределении молекул тушителя в растворе⁽⁵⁾:

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp(-k_0 t - A \ln^3 vt). \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости затухания флуоресценции свободных молекул флуорофора, $A = \pi a^3 N / 6$; $N = (Q) \cdot 6 \cdot 10^{20}$; константа скорости туннельного переноса электрона $k = v \exp(-2r/a)$, v — частотный фактор, r — расстояние переноса, a — параметр, характеризующий затухание волновой функции, $I(t)$ — интенсивность флуоресценции флуорофора в момент t , I_0 — интенсивность флуоресценции в момент $t \rightarrow 0$.

В настоящей работе мы исследовали кинетику флуоресценции в твердых растворах ряда систем, в которых флуоресценция ароматических соединений тушится по механизму переноса электрона от возбужденных молекул к тушителям.

Кинетику затухания флуоресценции измеряли на импульсном флуорометре с лампой-вспышкой, дающей световые импульсы длительностью 2 нсек. с регистрацией в однофотонном режиме⁽⁶⁾. Длина волны возбуждения выделялась фильтром, регистрации — фильтром и монохроматором.

* Мы здесь не рассматриваем тушения флуоресценции путем безызлучательного переноса энергии на большие расстояния по механизму Ферстера⁽⁵⁾.

Спектры флуоресценции измерялись на спектрофлуориметре «Юпан — Увоп» возникновение в какой-либо из исследованных систем новой полосы излучения не наблюдалось. Затухание флуоресценции измерялось при 77°K в кварцевых ампулах $d \sim 4 \text{ мм}$. Спиртовые стекла были прозрачными, толуольные слегка мутными. Нафталин, пирен, бензантрацен очищались зонной плавкой. Четыреххлористый углерод (х.ч.) кипятился с КОН и перегонялся на ректификационной колонке. Этанол очищался кипячением с динитрофенилгидразином, кальцием и многократной перегонкой. Толуол

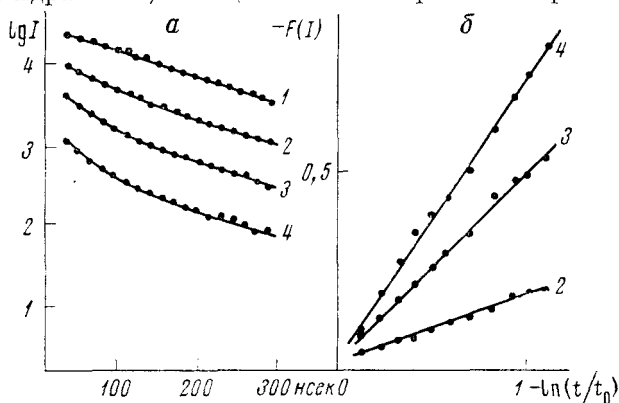


Рис. 1. Кинетика затухания флуоресценции нафталина в присутствии SCl_4 в толуоле, 77°K ; концентрация тушителя $[Q]$: 1 — $[Q]=0$; 2 — $[Q]=1 \text{ M}$; 3 — $[Q]=2 \text{ M}$; 4 — $[Q]=3 \text{ M}$

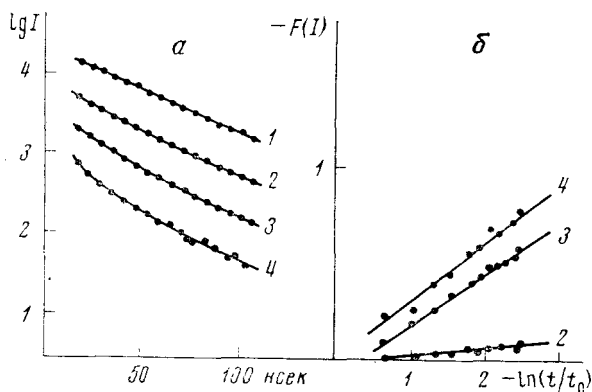


Рис. 2. Кинетика затухания флуоресценции антролят-аниона в присутствии SCl_4 в этаноле, 77°K . Концентрация тушителя $[Q]$: 1 — $[Q]=0$; 2 — $[Q]=1.05 \text{ M}$; 3 — $[Q]=3.15 \text{ M}$; 4 — $[Q]=4.2 \text{ M}$

(х.ч.) сушился хлористым кальцием. Антролят-анион получался из спиртового раствора антрона (дважды перекристаллизованного) добавлением небольшого количества КОН. Растворы готовились непосредственно перед измерениями. Затухание флуоресценции флуорофоров в отсутствие тушителя было чисто экспоненциальным. Обезгаживание не влияло на кинетику флуоресценции.

Исследованные системы приведены в табл. 1. При тушении флуоресценции нафталина нитрат-анионом (табл. 1) наблюдалось сильное уменьшение интенсивности флуоресценции, однако форма кривой затухания флуоресценции оставалась без изменений. Это соответствует модели статического тушения. Аналогичные случаи описывались, например, при тушении флуоресценции нафталина и нафтонитрила аминами ⁽⁷⁾ и в некоторых других системах ⁽¹⁾. Динамическое тушение флуоресценции в твердой

фазе наблюдалось в системах №№ 2—8 (табл. 1), рис. 1, 2. В этих случаях в присутствии тушителей происходило ускорение затухания флуоресценции при малых значениях t , а при больших значениях t время затухания было близким к времени жизни молекул в данной среде в отсутствие тушителя. Ранее нами было показано, что аналогичные кинетические кривые флуоресценции нафталина в присутствии CCl_4 в спиртовом растворе

Таблица 1

Тушение флуоресценции в твердых растворах при 77° К

№	Система, растворитель	$1/k_0$, нсек.	$ Q $, М	t_0 , нсек.	β	$\beta/ Q $
1	Нафталин+ NO_3^-	250	2	16	0	0
2	Нафталин+ CCl_4	250	3	16	0	0
			2		0,2	0,1
			2,5		0,4	0,16
3	1,2-Бензантрацен+ CCl_4	55	3	4	0,7	0,23
			2,1		0,25	0,12
			2,6		0,3	0,12
4	Пирен+ CCl_4	415	3,15	16	0,35	0,11
			2,5		0,1	0,04
			3		0,15	0,05
5	Нафталин+этилнитрат	250	1	16	0,7	0,7
			2		1,3	0,65
			3		1,5	0,5
6	Нафталин+ CCl_4	150	1	16	0,2	0,2
			2		0,6	0,3
			3		0,75	0,25
6а	Нафталин+ CCl_4	150	1	40	0,2	0,2
			2		0,5	0,25
			3		0,8	0,27
7	Антролят-ион+ CCl_4	43	1,05	4	0,05	0,05
			3,15		0,25	0,08
			4,2		0,3	0,07
8	Антролят-ион+этил- нитрат	43	1,2	4	0,15	0,12
			2,4		0,3	0,12
			3,6		0,8	0,22

Примечания. I. Системы №№ 1—5 и 7, 8 растворитель этанол, №№ 6, 6а—толуол. II. Точность определения параметра $\beta \pm 40\%$.

плохо аппроксимируются суммой двух экспонент, но хорошо описываются уравнением (1) ⁽³⁾. Для определения параметров уравнения (1) необходимо обрабатывать кинетические данные на ЭЦВМ, подбирая параметры a и v . Линеаризация непосредственно уравнения (1) невозможна, поскольку мы не знаем сколько-нибудь точно величину I_0 (поскольку возбуждающая вспышка имеет конечную длительность). Однако можно линеаризовать приближенную форму уравнения (1) аналогично ⁽⁸⁾

$$\frac{I(t)}{I(t_0)} = \frac{(t)^{-1/2} \pi a^2 N \ln^2(vt_0)}{(t_0)} \cdot e^{-h_0(t-t_0)}, \quad (2)$$

или в виде, удобном для обработки экспериментальных данных *

$$F(I) = -\beta \ln(t/t_0), \quad (3)$$

где

$$F(I) = \ln \frac{I(t)}{I(t_0)} + k_0(t-t_0); \quad \beta = \frac{\pi a^3}{2} \ln^2(vt_0).$$

Подобные зависимости $F(I)$ от $\ln(t/t_0)$ приведены на рис. 16, 26.

* В данном случае t_0 может быть выбрано любое, а не обязательно $t=0$, как в уравнении (1). В табл. 1 для сравнения приведены результаты обработки кинетических кривых затухания флуоресценции нафталина в присутствии CCl_4 в толуоле (№ 6 и 6а) при различных выбранных значениях t_0 .

Обращает на себя внимание, что линейные участки зависимостей в координатах уравнения (3) не идут в нуль. Это зависит либо от методики (влияние «хвоста» возбуждающей вспышки), либо от отклонения распределения молекул тушителя от равномерного, особенно существенного при небольших расстояниях между донором и акцептором (п. следовательно, при малых t). Влияние возбуждающей вспышки, хотя его нельзя полностью игнорировать, не может быть слишком большим, так как при тех же временах, при которых бралось значение $I(t_0)$, затухание флуоресценции флуорофора в отсутствие тушителя уже было вполне экспоненциальным. Значения параметров β и другие данные, относящиеся к изученным системам, приведены в табл. 1. Параметр β при равномерном распределении должен линейно зависеть от концентрации тушителя $[Q]$. Значения $\beta/[Q]$, приведенные в табл. 1, в общем мало зависят от концентрации тушителя. Интересно, что значения $\beta/[Q]$ для разных систем не слишком отличаются друг от друга. Из двух параметров, определяющих скорость туннельного переноса электрона, a и v , параметр затухания волновой функции a не должен сильно зависеть от свойств системы, а v может меняться в широких пределах, поскольку зависит от взаимного расположения уровней донора и акцептора. Близость значений $\beta/[Q]$ для различных изученных систем может быть связана с экспериментальными ограничениями, накладываемыми на такие системы*. Образование комплекса не исключает возможности туннельного переноса электрона в самих комплексах, однако мы не будем в этом случае наблюдать дисперсию по константам тушения, которая и является здесь свидетельством существования туннельного механизма. Оценка пределов изменения параметра β , при которых можно наблюдать динамическое тушение флуоресценции данным методом, дает $0,03 \leq \beta \leq 20$ и $0,01 \leq \beta/[Q] \leq 20 \text{ М}^{-1}$. В изученных системах величина $\beta/[Q]$ изменяется в гораздо более узких пределах, которые, очевидно, определяются природой данных систем.

Таким образом, при тушении флуоресценции в твердых растворах может наблюдаться как статическое тушение, так и динамические процессы, протекающие, вероятно, по туннельному механизму.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967, стр. 455. ² F. Perrin, Ann. Phys., v. 17, 283 (1932). ³ Р. Ф. Хайрутдинов, Н. А. Садовский и др., ДАН, т. 220, № 4, 888 (1975). ⁴ Г. В. Вселюбская, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Журн. прикл. спектроскоп., т. 22, в. 2, 240 (1975). ⁵ T. Förster, Disc. Farad. Soc., v. 27, 1 (1959). ⁶ М. Г. Кузьмин, Н. А. Садовский, Хим. высоких энергий, т. 9, № 4 (1975). ⁷ Г. В. Вселюбская, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Журн. прикл. спектроскоп., т. 20, 639 (1974). ⁸ В. Н. Пармон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замаев, ФТТ, т. 16, 2572 (1974).

* Время жизни флуорофора должно быть достаточно велико, так как мы можем наблюдать динамический процесс только более быстрый, чем собственное затухание флуоресценции. Флуорофор и тушитель не должны образовывать комплекса в основном состоянии, но взаимодействовать в возбужденном. Тушитель должен смешиваться с растворителем и давать при замораживании стекло вплоть до концентраций 1–3 М, так как только при таких концентрациях сравнительно медленный процесс туннельного переноса электрона способен конкурировать с флуоресценцией.