

## ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ 77 К

М.Д. Галанин, З.А. Чижикова

*Измерены времена затухания  $\tau$  флуоресценции растворов ряда красителей при 293 и 77 К. Обсуждается соотношение между  $\tau$  и квантовым выходом и зависимость вероятности излучательного перехода от температуры.*

Время затухания люминесценции или время жизни  $\tau$  возбужденного состояния молекул определяется вероятностями излучательного  $p$  и безызлучательного  $q$  электронных переходов

$$1/\tau = p + q. \quad (1)$$

Соответственно квантовый выход  $Y$  люминесценции равен

$$Y = p/(p + q). \quad (2)$$

Согласно так называемой "основной модели" молекулы /1,2/ вероятность излучательного перехода в первом приближении не зависит от температуры. Однако даже в рамках "основной модели" возможно изменение  $p$  вследствие температурного изменения взаимодействия молекулы с растворителем /3/.

Вероятность безызлучательного перехода  $q$  обычно резко зависит от температуры, так как имеется некоторая энергия активации безызлучательного перехода:

$$q(T) = pA \exp(-E/kT).$$

Для люминесцирующих молекул характерны большие величины  $E$  порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Предэкспоненциальный множитель  $A$  имеет порядок величины  $10^2 - 10^3$ . При таких значениях можно ожидать, что уже при температуре жидкого азота вероятность безызлучательного перехода практически равна нулю. Тот факт, что "внутренняя конверсия" не происходит уже при сравнительно небольшом понижении температуры, отмечался, например, в /4/. Следовательно, измерение  $\tau$  при 77 К может дать непосредственно вероятность излучательного перехода при этой температуре. При этом предполагается, что отсутствуют туннельные безызлучательные переходы и "интеркомбинационная конверсия" в триплетное состояние, которые могут происходить без энергии активации.

Квантовый выход флуоресценции растворов измеряется обычно при комнатной температуре. Его измерение в замороженных растворах связано с определенными трудностями (например, с появлением дополнительного рассеяния). Для определения вероятности излучательного перехода при комнатной температуре можно воспользоваться значениями квантового выхода и  $\tau$ . Если вероятности излучательного перехода при комнатной и азотной температурах одинаковы, то должно выполняться соотношение, следующее из (1) и (2) при  $q(77) = 0$ :

$$Y(293) = \tau(293)/\tau(77). \quad (3)$$

Выполнение этого соотношения можно рассматривать как подтверждение выводов, следующих из "основной модели", и отсутствия сильного изменения взаимодействия молекулы с растворителем при изменении температуры.

Для проверки этих соображений были измерены величины  $\tau$  для растворов некоторых люминесцирующих веществ при 293 и 77 К. Использовалась установка /5/ для измерения  $\tau$  статистическим однофотонным методом. Результаты обрабатывались на ЭВМ по методу наименьших квадратов (см., напр., /6/) в

предположении экспоненциального затухания. Точность данных оценивается как  $\pm 0,1$  нс. Результаты приведены в табл. 1, где указаны также значения квантового выхода по данным работ /7–11/.

Результаты в таблице объединены в три группы: в первой – вещества с квантовым выходом, близким к единице уже при 293 К, во второй – вещества с выходом меньшим единицы, в третьей – примеры "аномальных" случаев.

Таблица 1

Длительность люминесценции при азотной и комнатной температурах

Вещество*	Растворитель	с, м/л	$\lambda$ , нм	$\tau$ , нс		$\frac{\tau(293)}{\tau(77)}$	Литерат. данные
				293	77		
Родамин 6Ж Флуоресцеин	Этанол	$10^{-5}$	570	4,0	4,1	0,98	0,97 /7/
	Этанол + NaOH	$10^{-5}$	520	3,8	4,1	0,93	0,90 /7/ 0,92 /8/
РОРОР	Этанол	$10^{-3}$	440	1,1	1,1	1,0	0,93** /10/
РВД	Этанол	$3 \cdot 10^{-4}$	400	1,1	1,1	1,0	0,83 – " –
ВРО	Толуол	$4 \cdot 10^{-4}$	420	1,2	1,2	1,0	–
9,10–ДФА Родамин С (В) Кумарин–1	Толуол	$10^{-3}$	430	5,4	6,5	0,83	0,70 /7/
	Этанол	$2 \cdot 10^{-5}$	560	3,0	3,7	0,81	0,70 /9/
	Этанол	$3 \cdot 10^{-4}$	430	2,7	3,6	0,75	0,70 /11/
Кумарин–4 ДФГ	Этанол + NaOH	$3 \cdot 10^{-4}$	440	3,8–4,3	3,3	1,23	–
	Толуол	$10^{-4}$	460	4,6	2,8	1,64	–

\* Используются обозначения: 9,10-ДФА – 9,10-дифенилантрацен, ДФГ – 1,6-дифенилгекса триен; для кумаринов см. /11/; прочие обозначения общепринятые (см. /10, 11/).

\*\* В циклогексане.

Для веществ первой группы  $\tau(293)$  и  $\tau(77)$  оказались очень близки, что согласуется с тем, что квантовый выход при комнатной температуре близок к единице. Вместе с тем подтверждается и соотношение (3), т.е. независимость вероятности излучательного перехода от температуры. Эти вещества особенно подходят, как вещества – эталоны квантового выхода и  $\tau$ .

Во второй группе соотношение (3) также приближенно выполняется, хотя отклонения несколько больше, чем можно ожидать из ошибок измерений. Отметим, что в случае 9, 10–ДФА отличие квантового выхода от единицы при комнатной температуре обусловлено не внутренней конверсией, а тушением растворенным кислородом. Очевидно, что оно уменьшается при замораживании раствора.

Наконец, в третьей группе приведены два примера, когда  $\tau$  уменьшается при замораживании раствора. В случае кумарина-4 известно, что в жидком растворе происходят протолитические реакции с возбужденными молекулами. Поэтому затухание люминесценции при комнатной температуре неэкспоненциально. При понижении температуры протолитическая реакция замораживается.

Случай ДФГ в толуоле был исследован ранее в /12/. Как было установлено, понижение температуры приводит к сближению излучательного перехода с другим сильным электронным переходом. Примешивание последнего приводит к увеличению вероятности излучательного перехода и к соответствующему уменьшению  $\tau$ .

Таким образом, измерение  $\tau$  и сопоставление с квантовым выходом дает возможность сделать следующее заключение: вероятность излучательного перехода в большинстве случаев практически от температуры не зависит. Но есть случаи сильной температурной зависимости. Они могут быть связаны как с откло-

нениями от "основной модели" (пример с ДФГ), так и с взаимодействием с растворителем и требуют исследования в каждом конкретном случае.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В. УФН, 116, 193 (1975).
2. Осадько И.С. УФН, 128, 31 (1979).
3. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Наука, Л., 1972.
4. Клочкив В.П., Коротков С.М. Опт. и спектр., сб., № 1, 53 (1963).
5. Галанин М.Д. и др. Journ. Luminescence, 9, 459 (1975).
6. Grinvald A., Steinberg I.Z. Anal. Biochem., 59, 583 (1974).
7. Галанин М.Д. и др. Опт. и спектр., 53, 683 (1982).
8. Arbeloa I.L. Journ. Photochem., 14, 97 (1980).
9. Kubin R.F., Fletcher A.N. Journ. Luminescence, 27, 455 (1982).
10. Berlman I.B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules, Acad. Press, N.Y.—London, 1965.
11. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений, под. ред. Степанова Б.И., Институт физики АН БССР, Минск, 1977.
12. Никитина А.Н., Тер-Саркисян Г.С. Опт. и спектр., 24, 473 (1968).

Поступила в редакцию 30 июня 1986 г.