

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИВЫХ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ  
РЕЗОНАНСНОМ ТУШЕНИИ МЕТОДОМ ОДНОФОТОННОГО СЧЕТА

М. П. Галанин, Ш. Д. Хан-Магомедова, Э. А. Чижикова

УДК 535.371

Методом однофотонного счета измерены кривые затухания флуоресценции глицериновых и спиртовых растворов при резонансном тушении. Показано, что в соответствии с теорией, в глицериновых растворах наблюдается неэкспоненциальное затухание, а в спиртовых растворах - быстрая экспоненциализация.

При тушении люминесценции растворов затухание люминесценции во многих случаях становится неэкспоненциальным, и поэтому кинетика тушения не может быть характеризована определенной константой скорости. Эта неэкспоненциальность затухания косвенно может быть обнаружена по различию зависимостей выхода и средней длительности люминесценции от концентрации тушителя /1/. Прямые измерения неэкспоненциальных кривых затухания в области нескольких десятков наносекунд при тушении люминесценции растворов были осуществлены в /2/. Такие измерения легко удадутся также в случае более длительной люминесценции редкоземельных ионов (см. например /3/).

В настоящей работе мы показываем, что статистический метод однофотонного счета /4,5,6/ дает возможность измерить неэкспоненциальность затухания в области до нескольких наносекунд.

Как известно, затухание флуоресценции при резонансном тушении в вязких растворах следует формуле Ферстера /7/.

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - 2q\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (1)$$

Здесь  $\tau_0$  - константа затухания непотушенного раствора, а  $q$  пропорционально концентрации тушителя  $N$  (молекул/см<sup>3</sup>) /1/

$$q = 3,14R_0^3 N, \quad (2)$$

где  $R_0$  - ферстеровское характеристическое расстояние переноса, определяемое перекрытием спектров люминесценции молекул-доноров и поглощения молекул-акцепторов энергии.

Если аппроксимировать закон затухания (I) в каждый момент времени при помощи экспоненты  $e^{-t/\tau}$ , то  $\tau$  этой экспоненты будет зависеть от времени следующим образом:

$$\tau(t) = \frac{\tau_0}{1 + q/\sqrt{\tau_0/t}} \quad (3)$$

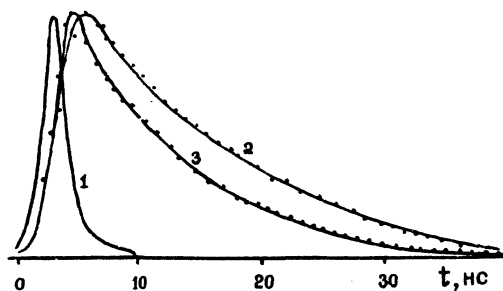
В случае маловязких растворов происходит экспоненциализация затухания, и после некоторого нестационарного периода затухание люминесценции следует по экспоненте. Уравнения, описывавшие нестационарный период тушения, решаются только численными методами /8/, а  $\tau$  экспоненты определяется из следующего соотношения /9,10/:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + 4\pi \cdot 0,676\tau_0^{-1/4} D^{3/4} R_0^{3/2} N, \quad (4)$$

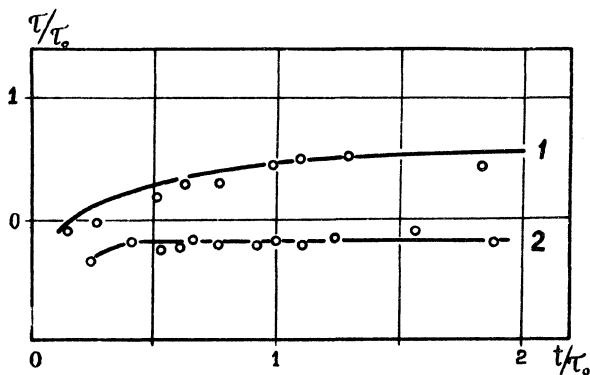
где  $D$  - сумма коэффициентов диффузии молекул доноров и акцепторов.

Объектами эксперимента были две системы: в качестве доноров были взяты хинин-сульфат ( $\tau_0 = 17$  нсек) и 3-аминофталимид ( $\tau_0 = 9$  нсек), в качестве акцептора в обоих случаях - хризондин. Были исследованы растворы в глицерине и в этиловом спирте.

В методе однофотонного счета экспериментальная кривая является сверткой закона затухания при мгновенном возбуждении с аппаратной функцией, определяющейся в основном длительностью возбуждающего импульса. Поэтому применялись два метода обработки экспериментальных данных. Первый метод аналогичен методу "каталога кривых" /5,6/. Экспериментальные данные аппроксимировались сверткой возбуждающего импульса с функцией (I), у которой варьировались параметры. Все вычисления производились на ЭВМ Wang -'2200. Подбиралась расчетная кривая, наилучшим образом совпадающая с экспериментом. На рис. I показан пример такой аппроксимации в случае глицеринового раствора 3-аминофталимида. Сплошные кривые - свертки возбуждающего импульса с экспонентой  $\tau_0 = 9$  нсек в случае непотушенного раствора и с функцией (I) при  $\tau_0 = 9$  нсек и



Р и с.1. Сплошные кривые - свертки, вычисленные и начерченные на ЭВМ Wang-2200. 1 - возбуждающий импульс; 2 - экспонента  $\tau_0 = 9$  нсек; 3 - закон затухания (1) с  $q = 0,4$ . Точки - экспериментальные



Р и с.2. Зависимость  $\tau/t$  для глицеринового (1) и спиртового (2) растворов. Сплошная кривая 1 вычислена по ф-ле (3) при  $q = 0,4$

$q = 0,4$  (это значение удовлетворительно согласуется с определенным из спектров при данной концентрации тушителя).

Второй метод применялся на достаточно далеких участках кривой затухания, где можно пренебречь конечной длительностью возбуждающего импульса. Экспериментальные точки аппроксимировались на отдельных участках кривой по методу наименьших квадратов

(при помощи стандартной программы Wang-2200) и определялась зависимость  $\tau(t)$ . На рис.2 показаны обработанные по этому методу кривые затухания для глицеринового и спиртового растворов хинин-сульфата, потушенного кризодином. Сплошная кривая I вычислена по формуле (3) при  $q = 0,4$ . Как видно, она достаточно хорошо соответствует экспериментальным точкам. В случае спиртового раствора (кривая 2) наблюдается быстрый выход на экспоненту ( $\tau/t$  постоянно). Сравнивая  $\tau$  этой экспоненты с формулой (4), можно найти  $D$ , так как остальные величины известны. Полученное из наих экспериментальных данных значение  $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  согласуется с тем, что можно ожидать, учитывая вязкость раствора и величину молекул /II/.

Поступила в редакцию  
2 апреля 1976 г.

#### Л и т е р а т у р а

- I М. Д. Галанин, Труды ФИАН, 12, 3 (1960).
2. J. B. Birks, S. Georghion. J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.) I, ser. 2, 958 (1968).
3. D. K. Воронко, Т. Г. Мамедов, В. В. Осико, М. И. Тимолецкнн, И. А. Чербаков. ЖЭТФ, 65, 1141. (1973).
4. L. M. Bolinger, G. E. Thomas. Rev. Sci. Instr., 32, 1044 (1961).
5. Th. Binkert, H. P. Tschanz, O. Jenni, P. E. Zinsli. J. Luminescence, 2, 187 (1972).
6. M. D. Galanin, M. J. Demchuk, Sh. D. Khan-Magometova, A. F. Cherniavski, Z. A. Chizhikova. J. Luminescence, 9, 459(1975).
7. Th. Förster. Ann. d. Phys., 2, 55 (1948).
8. М. М. Агрест, С. Ф. Килин, М. М. Рикенглас, И. М. Розман. Опт. и спект., 27, 946 (1969).
9. Н. Н. Туницкий, X. С. Богдасарьян. Опт. и спектр., 15, 100 (1963).
10. M. Yokota, O. Tanimoto. Journ. Phys. Soc. Japan, 22, 779(1967).
- II. М. М. Агрест, Е. А. Андреешев, С. Ф. Килин, М. М. Рикенглас, И. М. Розман. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 625 (1970).