

**ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

ТОМ VI, № 6

Отдельный оттиск

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»

МИНСК 1967

2

3

УДК 535.372

М. Я. Костко, Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко

О СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

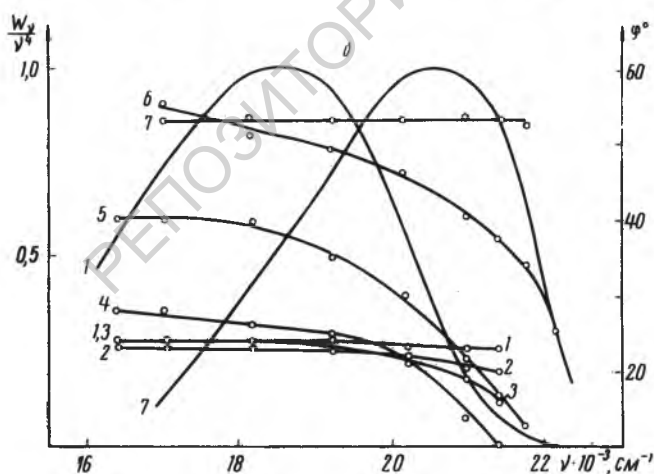
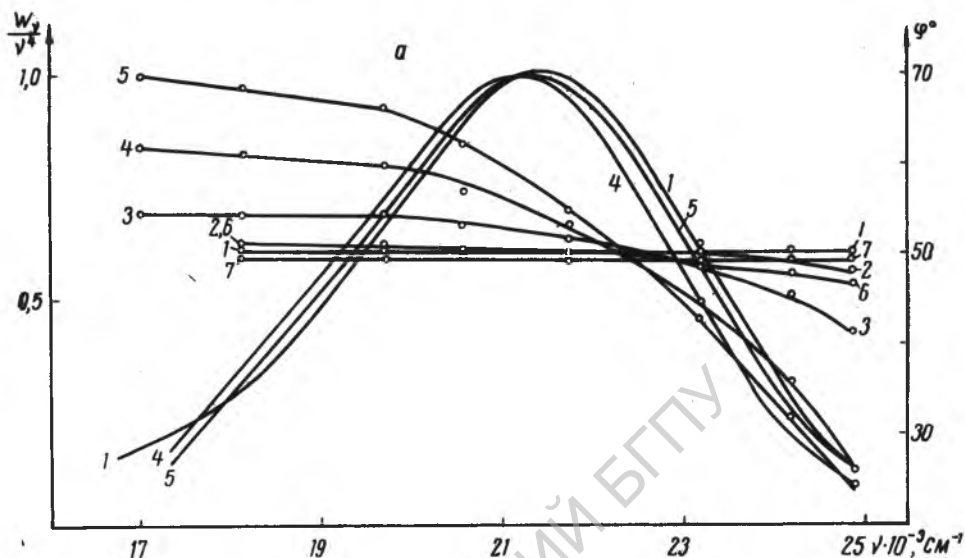
Известно, что постоянство длительности возбужденного состояния по спектру флуоресценции и экспоненциальность затухания свечения связаны с относительно быстрым перераспределением энергии в молекуле после поглощения света. Дополнительным условием к этому является установление до испускания равновесного состояния флуоресцирующей молекулы со средой. Если же время перевода молекулы во флуоресцентное состояние по каким-то причинам соизмеримо с длительностью возбужденного состояния, то возможны отступления от указанных закономерностей.

Спектральная зависимость длительности возбужденного состояния флуоресценции τ впервые обнаружена у производных антрацена [1]. Позже в работах [2, 3] описано проявление указанного явления у некоторых фталимидов и у антраценов [3]. Наряду с различными причинами, приводящими к появлению зависимости τ от частоты флуоресценции $\nu_{\text{фл}}$, в работе [3] отмечается возникновение этой зависимости, связанное с ориентационным взаимодействием. Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию проявления зависимости $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$, возникающей при охлаждении флуоресцирующих растворов фталимидов в дипольных стеклующихся растворителях. Первые шаги в этом направлении сделаны также в работе [2]. Измерения длительности возбужденного состояния проводились на фазовом флуорометре Института физики АН БССР, приспособленном для измерений флуорометрической фазы по спектру испускания. В регистрирующую часть флуорометра был встроен монохроматор УМ-2. Измерение температурной зависимости длительности проводилось в прозрачном дьюаре с охлаждаемой кюветой. Контроль температуры осуществлялся термопарой, вводимой непосредственно в раствор. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$ подбиралась по интенсивности свечения.

При обсуждении экспериментального материала фактически анализируется не τ , а ϕ — флуорометрическая фаза — непосредственный результат измерений на флуорометре. Для экспоненциального затухания флуоресценции $\tau = \text{tg}\phi / 2\pi f$, где f — частота модуляции света, равная для нашего модулятора 12 мГц. Качественно изменения τ и ϕ соответствуют друг другу, поэтому без особой оговоренности эти величины будут употребляться как эквивалентные.

По наблюдаемым закономерностям изменения флуорометрической фазы в спектрах испускания при разных температурах исследованные вещества можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся соединения, у которых ранее была установлена независимость квантового выхода [4] и средней длительности свечения всей полосы флуоресценции от температуры [5]. У второй группы веществ наблюдается температурная зависимость квантового выхода и средней длительности свечения [2]. Пропорциональное изменение обеих величин говорит о тушении 2-го рода по С. И. Вавилову.

На рисунке (а) представлена типичная картина изменения флуориметрической фазы по спектру испускания, характерная для веществ первой группы¹. При комнатной температуре наблюдается постоянство длительности свечения по спектру флуоресценции. Понижение температуры вначале вызывает уменьшение τ в коротковолновой части спектра, а за-



Зависимость φ ($\nu_{\text{фл}}$) у 4-ацетиламино-N-метилфталимида в изобутаноле (а) и у 3-моно-метиламино-N-метилфталимида в этаноле (б) при температурах (°С):

а— 1—20; 2—2; 3—30; 4—40; 5—60; 6—120; 7— 140, -160; б— 1—20; 2— -40; 3— -60; 4— -90; 5— -120; 6— -140; 7— -185

тем, усиливая эту тенденцию, вызывает возрастание длительности флуоресценции длинноволнового участка. Дальнейшее охлаждение раствора существенно нового ничего не вносит — наблюдается продолжение увеличения τ длинноволновой части и одновременное уменьшение τ коротковолновой части спектра. С некоторых температур процесс начинает идти

¹ В качестве иллюстрации в статье представлены данные по наиболее сильному проявлению зависимости $\varphi=f(\nu_{\text{фл}})$. Вопрос о влиянии растворителя на характер $\varphi=f(\nu_{\text{фл}})$ требует отдельного рассмотрения.

в обратном направлении, и при достаточно низких температурах опять наблюдается постоянство длительности свечения по спектру испускания. Причем существенно, что значения τ при крайних температурах (комнатной и низкой) практически равны друг другу. В рассмотренном случае изменение флуорометрической фазы (как возрастание, так и уменьшение) происходит относительно определенной частоты спектра флуоресценции. Длительность флуоресценции, соответствующая этой частоте, при разных температурах практически остается неизменной.

Основной характер кинетики температурного изменения спектра флуорометрической фазы у соединений второй группы такой же, как и у первой (см. рисунок, б). Однако в этом случае в спектре флуоресценции нет такой частоты, при которой ϕ остается неизменной при разных температурах. Значения τ при крайних температурах (комнатной и низкой) различны.

Как уже отмечалось вначале, возникновение зависимости $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$ может быть связано с релаксационными эффектами ориентационного взаимодействия, проявляющимися в дипольных стеклюющихся растворителях [1—3]. Полученный нами экспериментальный материал дает возможность высказать дополнительные соображения о механизме явления. Обычно ориентационное взаимодействие между флуоресцирующей молекулой и средой оценивается средним эффектом влияния растворителя на молекулу за время жизни возбужденного состояния. (В результате этого влияния наблюдается смещение спектра флуоресценции в длинноволновую сторону). Однако очевидно, что мгновенные взаимодействия в растворе могут отклоняться от среднего как в большую, так и в меньшую сторону. Можно считать, как это отмечается в монографии [7], что существуют флуктуационные взаимодействия². В частности, можно допустить, что ближайшее окружение флуоресцирующей молекулы изменяется во времени и имеется два крайних предела флуктуационных взаимодействий³ относительно равновесного состояния. Такими пределами, вероятно, будут максимальное мгновенное влияние растворителя на флуоресцирующую молекулу (при соответствующих взаиморасположениях всех молекул) и «противоположное» ему минимальное мгновенное влияние. Скорость перехода между этими пределами, естественно, будет определяться тепловым движением. Необходимо сделать еще одно предположение, а именно: при максимальном мгновенном влиянии растворителя испускается более длинноволновый спектр, чем при минимальном мгновенном. Это фактически соответствует общим закономерностям флуоресценции растворов — усиление межмолекулярных взаимодействий, как правило, вызывает длинноволновое смещение спектра флуоресценции.

Указанные предположения позволяют объяснить изменение ϕ по спектру флуоресценции. Действительно, если в растворе время пульсации флуктуации (или перехода от максимального взаимодействия к минимальному) мало в сравнении с длительностью возбужденного состояния, то молекулы, испускающие разные частоты, до перехода на основной уровень в среднем одинаковое время «проживут» в различных состояниях взаимодействия. По этой причине затухание свечения разных частот в спектре будет одинаковым. Понижение температуры уменьшает тепловое движение молекул и время перехода от минимального взаимодействия к максимальному увеличивается. Если это время будет соизмеримо с длительностью возбужденного состояния, то создаются условия для возникновения зависимости $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$. Этот процесс можно представить следую-

² В данном случае, по-видимому, следует рассматривать флуктуации ориентации.

³ Указанные соображения являются простейшими представлениями о процессе, требующими дальнейшего развития.

щим образом. После поглощения молекулой света вначале происходит быстрый сброс избытка колебательной энергии среде и понижение возбужденного уровня ориентационным взаимодействием [5, 6]. Причем в начальный момент число возбужденных молекул, находящихся в минимальном взаимодействии со средой, вероятно, будет большим, так как реакция растворителя на возникшее неравновесное состояние только начинается. Спектр флуоресценции высвечивающихся в этот момент молекул, как указывалось выше, будет относительно более коротковолновым. Состояние молекул растворителя вокруг оставшихся возбужденных молекул будет непрерывно изменяться. Чем дольше «проживут» молекулы в возбужденном состоянии, тем вероятнее осуществится большая степень взаимодействия со средой⁴ (переход от минимального взаимодействия к максимальному), и, следовательно, произойдет испускание более длинноволнового спектра флуоресценции. Таким образом, одновременно с процессом излучения света осуществляется как бы «перекачка» возбужденных молекул из одних состояний взаимодействия со средой в другие. Эта «перекачка» в одном направлении, если обратный процесс не успевает произойти, уменьшает число возбужденных молекул, которые бы испускали кванты коротковолнового края спектра, и увеличивает число молекул, высвечивающихся на длинноволновом участке спектра флуоресценции. Такой характер процесса является как бы «тушением» для первой части молекул, поэтому длительность свечения их уменьшается. (Затухание свечения коротковолновых центров экспоненциально). Для молекул, испускающих кванты длинноволнового участка спектра, добавление молекул за счет «перекачки» удлиняет свечение, τ возрастает и затухание становится неэкспоненциальным [3].

Следует отметить, что в общем случае (с точки зрения проявления флукуационных взаимодействий) даже при наличии постоянства τ по спектру наблюдаемый спектр флуоресценции определяется молекулами, находящимися в различных мгновенных состояниях взаимодействия со средой. Последнее обстоятельство, очевидно, является одной из причин расширения спектральной полосы. Понижение температуры ослабляет влияние флуктуации, и полоса флуоресценции может только сужаться. Если же считать, что при постоянстве τ по спектру все молекулы находятся в равновесном состоянии со средой, т. е. существуют только центры одного типа, то не представляется возможным объяснить указанную температурную зависимость полуширины спектра. Действительно, при некоторых температурах (когда $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$) спектр флуоресценции раствора будет определяться молекулами, находящимися в равновесном состоянии со средой, а также и в неравновесном, т. е. в системе как бы возникают дополнительные центры свечения. Указанное обстоятельство, естественно, должно привести к расширению спектральной полосы. Однако эксперимент подобного явления не обнаруживает. Спектры флуоресценции растворов фталимидов в дипольных стекляющихся растворителях при понижении температуры только сужаются [5].

Отдельно следует остановиться на характеристичной частоте в спектре флуоресценции, для которой соответствующее значение ϕ остается практически неизменным при уменьшении или возрастании ϕ для других частот в спектре. Назовем эту частоту частотой инверсии $\nu_{\text{фл}}^{\text{ин}}$, она проявляется в тех случаях, когда квантовый выход и средняя длительность возбужденного состояния всей полосы флуоресценции не зависят

⁴ Разумеется, это правомочно только до наступления новой фазы процесса флуктуации, когда уже осуществляется обратный переход от максимального взаимодействия к минимальному.

от температуры, и однозначно выявляется до наступления значительных температурных смещений спектра флуоресценции. Как видно из рисунка, все кривые $\varphi(\nu_{\text{фл}})$ при разных температурах пересекаются примерно в одной точке⁵, которой соответствует частота, лежащая за максимумом полосы флуоресценции на ее коротковолновом крае. Проведенные измерения показали, что указанная точка пересечения зависимостей $\varphi(\nu_{\text{фл}})$ не является случайной. Во всех исследованных для этой цели случаях частота инверсии находилась примерно в одном и том же месте спектра флуоресценции.

Интересно отметить, что обнаруженная частота инверсии в спектре флуоресценции примерно соответствует значению предполагаемой частоты электронного перехода полосы флуоресценции, определяемой на основе анализа структуры электронно-колебательных полос [5, 8]. Для окончательного решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Следует еще остановиться на методической стороне флуорометрии, связанной с проявлением зависимости $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$. Измерение длительности свечения τ всей полосы флуоресценции (как это наиболее распространено) может быть сопряжено с ошибками в случае существования зависимости $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$ и наличия изменения спектральной чувствительности фотоумножителя в пределах полосы флуоресценции. В этом случае с фотоумножителя принимаются фототоки, не пропорциональные истинной интенсивности соответствующей частоты в спектре. Знание $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$ позволяет рассчитать τ , не искаженное спектральной чувствительностью прибора. Требуемый для τ расчет φ производится векторным сложением отдельных компонентов векторов, каждый из которых по абсолютному значению пропорционален интенсивности в спектре флуоресценции данной частоты, а его угол определяется значением флуорометрической фазы φ . Угол суммарного вектора и есть φ . Принимая во внимание спектральную чувствительность фотоумножителя, можно оценить также среднюю длительность свечения, которую регистрирует прибор.

В работе [2] измерялась температурная зависимость средней длительности свечения всей полосы флуоресценции для тех случаев, когда наблюдается зависимость $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$. Предварительные расчеты τ по $\varphi(\nu_{\text{фл}})$, измеренным при разных температурах, показали соответствие расчетных и экспериментальных значений средних длительностей свечения. Тем самым основные результаты и выводы работы [2] сохраняют силу.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Зелинскому за предоставленные фталимиды.

Литература

1. А. С. Черкасов. ДАН СССР, 139, 658, 1961.
2. Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, М. Я. Костко. ЖПС, 2, 160, 1965.
3. Т. В. Веселова, Л. А. Лиморева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 19, 78, 1965.
4. В. В. Зелинский, В. П. Колобков. ДАН СССР, 106, 1042, 1956.
5. Л. Ф. Гладченко. Канд. дисс. Минск, 1964.
6. Л. Г. Пикулик. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 572, 1960; Л. Г. Пикулик, Ф. Ф. Дрейцер. ДАН БССР, 5, 57, 1961.
7. П. Прингсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция. ИЛ, 1951, стр. 240.
8. Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко. Сб. «Взаимодействие неравновесного излучения с веществом». Изд. «Наука и техника», Минск, 1965, стр. 142.

Поступило в редакцию 9 ноября 1966 г.

⁵ Это наблюдается и в результатах работы [3], где указанное обстоятельство не анализируется.