

## К ВОПРОСУ ВЫХОДА АНТИСТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Л. КОЗМА

Институт Экспериментальной Физики Университета им. А. Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 15-ого ноября, 1965 г.)

Экспериментально исследовалось зависимость квантового выхода от длины волн возбуждающего света и от температуры трех производных фталимида и уранилового стекла. Полученные результаты согласуются раньше полученными данными, относящиеся к органическим красителям.

Исследования, продолжаемые в последние времена и дающие противоположенные друг другу результаты [1]—[5], требуют распространения исследований зависимости квантового выхода антистоксовой флуоресценции от длины волн возбуждающего света на системы, имеющие отклоняющиеся от органических красителей характеристики. Для объяснения экспериментально полученной зависимости от температуры функции  $\eta(\lambda)$ , выражающей зависимость квантового выхода от длины волн возбуждающего света [1]—[3], оказывается целесообразным исследовать такие системы, в которых не возникают второстепенные процессы (н. п. разложение димеров, изменение концентрации разных форм ионов, присутствующих в растворе, и т. д.) ведущие к увеличению выхода в области антистоксового возбуждения.

С этой целью мы исследовали антистоксовую флуоресценцию уранилового стекла и трех производных фталимида, растворенных в этаноле, с помощью методов, разработанных в [1], [6]. Подробно исследовали влияние температуры на функцию  $\eta(\lambda)$  и на спектры поглощения  $k(\lambda)$  и излучения  $f_q(\lambda)$ . В случае уранилового стекла изменение температуры не вызывал изменения состава системы. Использование фталимидов предметом исследований оправдывается тем, что их легко тщательно очистить, а с другой стороны в растворе находятся только однообразные нейтральные формы молекул.

На рис. 1а изображены спектры поглощения и люминесценции уранилового стекла, измеренные при температурах 263 и 363 °К. Результаты измерений показывают, что с повышением температуры на длинноволновой области коэффициент поглощения увеличивается, у более коротких волн полосатый характер спектров теряется, и в то же время число фотонов, которые выпускаются в области по длинным волнам второй полосы спектра люминесценции увеличивается. Эти опыты согласуются с результатами, полученными в растворе ураниловых соединений [7], и можно их объяснить изменением, вызванным увеличением температуры, распределения на колебательных уровнях.

Мы определили зависимость квантового выхода от длины волн возбуждающего света при четырех разных температурах, которую изобразили на рис. 1б относительными единицами. В стоксовой области спектра функция  $\eta(\lambda)$  постоянна и даже температура не изменяет ее хода, но в антистоксовой

области выход быстро падает с увеличением длины волн возбуждения. Такие же результаты получили Соломин [8] и Аленцев [9]. Под влиянием увеличения температуры в антистоксовой области  $\eta(\lambda)$  относительно увеличивается. По нашему мнению одинаковое изменение  $\eta(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  с увеличением темпе-

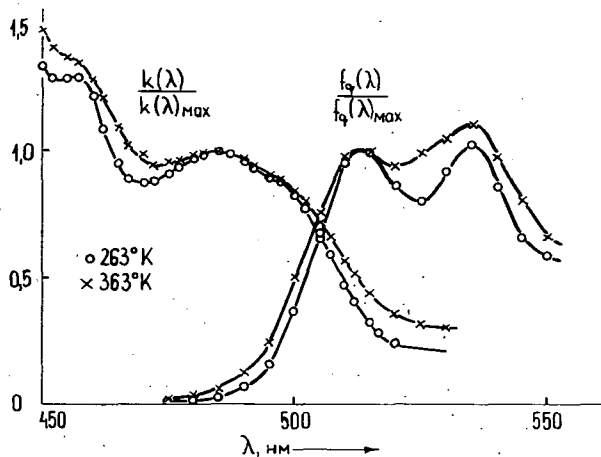


Рис. 1а

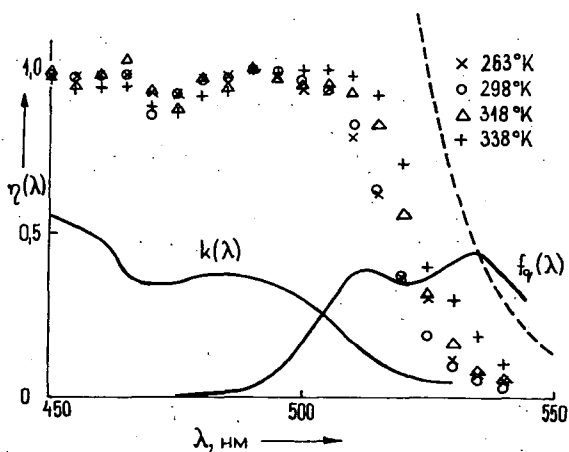


Рис. 1б

ратуры можно объяснить по данному нами раньше способу т. е. относительным увеличением активного поглощения. В системе не могут происходить второстепенные процессы. Замечаем, что уменьшение выхода длины волны 470 нм. связано с переходами на второе возбужденное состояние. Мы вычисляли функцию по формуле (6) работы [10], которую получили термодинамическим путем, над которой не может повышаться  $\eta(\lambda)$ . Эта функция, изоб-

ражена на рис. 1б (— — —) и вычислена по спектрам люминесценции, относящимся к температуре 298 °К, показывает, что и по структурным спектрам как и по сплошным спектрам [11] можно дать высший предел функции  $\eta(\lambda)$ .

Мы исследовали растворы 3-аминофталимида, 3-монометиламинофталимида и 3-диметиламино-N-метилфталимида в этиловом спирте при концентрации  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Результаты показывают, что в случае всех трех систем функция  $\eta(\lambda)$  быстро падает в антистоксовой области спектра. Вследствие слабого перекрытия спектров падение выхода наблюдается в той области спектров, где значение коэффициентов поглощения очень маленькое. Из этого следует, что при этих веществах падение выхода можно наблюдать только с помощью таких экспериментальных методов, которые довольно чувствительны при маленьких значениях коэффициентов поглощения. На рис. 2

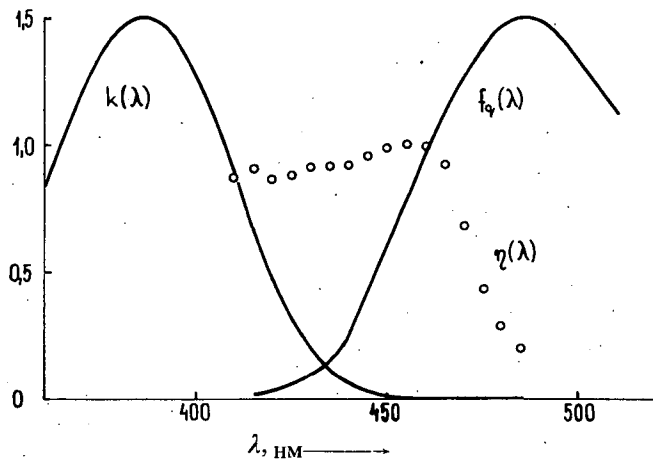


Рис. 2

представлены результаты, относящиеся к 3-аминофталимиду при температуре 298° К, которые практически совпадают с кривыми  $\eta(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  и  $f_q(\lambda)$ , полученными при температурах 263 и 338 °К. То же самое наблюдается у двух других исследованных производных фталимида. Значит, у этих систем температура не вызывает изменения ни спектра поглощения, ни функции выхода. Те же самые результаты мы получили раньше у растворов аурифосфина и флавофосфина [3].

По вышеупомянутому можно сказать, во-первых: антистоксовое падение квантового выхода обнаруживается и у систем большой чистоты, в которых люминесцируют нейтральные молекулы, также и у ионов  $UO_2^{2+}$ , находящихся в твердой среде. Во-вторых: изменение температуры вызывает подобное влияние в хода функции  $\eta(\lambda)$  и спектра  $k(\lambda)$ .

\* \* \*

Автор выражает благодарность профессору А. Будо за постоянное внимание к данной работе и профессору И. Кечкемети за полезные советы при проведении эксперимента и при обработке результатов.

## Литература

- [1] *Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged. **7**, 88 (1961).
- [2] *Kozma, L., J. Hevesi, R. Horvai*: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 79 (1964).
- [3] *Хевеши, Я., Л. Козма*: Опт. и спектр., **19**, 434 (1965).
- [4] *Гуринович, Г. П., Е. К. Круглик, А. Н. Севченко*: ДАН СССР, **167**, 1269 (1966).
- [5] *Севченко, А. Н., Е. К. Круглик*: Международная конференция по люминесценции. Будапешт, 1966.
- [6] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged **7**, 17 (1961).
- [7] *Володко, Л. В., А. Н. Севченко, Д. С. Умрейко*: Изв. АН СССР **24**, 749 (1960); Опт. и спектр. **17**, 356 (1964).
- [8] *Соломин, С. С.*: ДАН СССР, **31**, 741 (1941).
- [9] *Аленцев, М. Н.*: Канд. дисс., Тр. ФИАН СССР **5**, 500 (1951).
- [10] *Budó, A., I. Ketskeméty*: Acta Phys. Polon. **26**, 385 (1964).
- [11] *Budó, A., I. Ketskeméty*: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 77 (1965).

THE QUANTUM YIELD OF FLUORESCENCE  
IN THE ANTI-STOKES REGION

*L. Kozma*

The dependence of the quantum yield on the exciting wavelength and the temperature has been experimentally studied in three phtalimiden compounds and in uran glass. The results are in a good accordance with earlier experimental data referring to organic dyestuffs.