

## ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

И. ХАМОРИ, Э. ФАРКАШ и Л. КОЗМА

Институт экспериментальной физики университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 28 октября 1979 г.)

Экспериментально определен квантовый выход люминесценции нескольких ксантовых и акридиновых красителей. Зная время затухания люминесценции определялись вероятности излучательных и безызлучательных переходов молекул. Эти данные сравниваются с результатами расчетов полученных основе на формул Форстера и Стриклера-Берга.

Для определения вероятности излучательных и безызлучательных внутримолекулярных процессов разработано несколько методов, которые можно разделить на две группы. Во-первых, исследуются процессы, происходящие с возбужденного состояния, так, например,  $S_1 \rightarrow S_2$  и  $T_1 \rightarrow T_2$  поглощения или фотохимические процессы. Во-вторых, экспериментально измеряется квантовый выход ( $\Phi$ ) и время затухания ( $\tau_M$ ) флуоресценции на основе которых определяется по соотношению  $\tau_0 = \frac{\tau_M}{\Phi}$  естественное время затухания флуоресценции  $\tau_0$ , обратное значение которого равно вероятностям излучающих переходов. Так как  $\Phi$  и  $\tau_M$  трудно определить экспериментально, из феноменологической теории люминесценции выведены соотношения, с помощью которых можно определить значение  $\tau_0$  на основе спектров поглощения и люминесценции. Цель настоящей работы, используя точные экспериментальные данные, исследовать справедливость применимости разных методов определения  $k$  и показать связь хода раичитанных данных с другими параметрами исследованных растворов.

Показано, что в том случае если не отличается атомная конфигурация молекул в основном и возбужденном состояниях, то  $\tau_0$  определяется по формулам Форстера [1]:

$$\tau_{01} = [1,067 \cdot 10^{-40} n^2 \int_0^{\infty} v^{-1} (2v_0 - v)^3 \varepsilon(v) dv]^{-1}, \quad (1)$$

или Стриклера-Берга [2]:

$$\tau_{02} = [1,067 \cdot 10^{-40} n^2 \langle v_f^{-3} \rangle^{-1} \int_0^{\infty} v^{-1} \varepsilon(v) dv]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon(v)$ -молярный коэффициент поглощения,  $f_q(v)$  — квантовый спектр люми-

несценции,  $n$  — показатель преломления раствора,  $\nu_0$  — частота электронного перехода и  $\langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} = \int_0^{\infty} [\nu^{-3} f_q(\nu) d\nu]^{-1} \cdot f_q(\nu) d\nu$ .

Результаты ранее опубликованных исследований [3, 4, 5, 6] показывают, что значения  $\tau_{0i}$ , полученные по соотношениям (1) или (2), в большинстве случаев близки друг к другу и меньше чем значения  $\tau_0$ , вычисленные из  $\Phi$  и  $\tau_M$ . В исследованных случаях отношение  $\tau_0/\tau_{0i}$  меняется от 0,9 до 2. В случае нескольких групп люминофоров (например, бром производные флуоресцеина [5], производные антрацена [7] и дифенилен полиены [9]) проводили детальные исследования для определения влияния структуры молекул на вероятности внутримолекулярных переходов и на отношение  $\tau_0/\tau_{0i}$ . Полученные результаты показывают, что изменение структуры молекул меньше меняет отношение  $\tau/\tau_{0i}$  чем зеркальную симметрию спектров. Значение  $\tau_0/\tau_{0i}$  может быть равным единице и в том случае, когда зеркальная симметрия спектров не выполняется из-за ротационного уширения спектров. У дифенил полиенов наблюдали, что  $\tau_0/\tau_{0i}$  пропорционально увеличивается с разницей средних частот спектров поглощения и люминесценции.

Нами исследовалась вышеописанная проблема для нескольких растворов органических соединений, состав которых представлен в таблице 1.

Спектры поглощения измеряли на спектрофлуориметра OPTON PMQ 3. При малых концентрациях родамина 6Ж применяли в [13] описанный метод используя сферическую кювету. Спектры люминесценции при малых концентрациях растворов измерялись на спектрофотометре PERKIN ELMER MPF 44A, применяя перпендикулярное наблюдение, а при больших концентрациях использовали прибор, описанный в [10], у которого осуществлено антипараллельное наблюдение. В каждом случае проводили расчеты для учета влияния реабсорбции, и осуществляли такие экспериментальные условия, что влиянием вторичной флуоресценции мы могли пренебрегать. Квантовый выход растворов измерялся методом Вавилова описанным в работе [10] прибором. Применялись такие толщины слоев исследованных растворов, что влияние вторичной люминесценции не играло роли. Независимость значения квантового выхода от концентрации растворов проверяли относительным методом, применяя эталоном водный раствор кининсульфата. Спектр квантового выхода определялся на спектрофотометре PERKIN ELMER, применяя квантовым счетчиком родамин Б и метилен синий, растворенные в этиленгликоле. Красители флуоресцеин, родамин 6Ж (фирма MERCK) очищались методом описанным в [11], а красители родамин 6Ж (фирма NEN) и крезил фиолетовый (фирма EASTMAN) исследовали без очистки. Из акридиновых красителей трипафлавин (3,6-диамино-10-метилакридинхлорид) фирмы HOECHST и 3,6-диаминоакридин фирмы MERCK оказались однородными при тонкослойной хроматографии.

В качестве растворителей применялись этанол, метанол спектроскопической чистоты и вода, с добавкой  $\text{NaOH} \cdot 10^{-2}$  моль/л концентрации. Концентрация растворов менялась в пределах  $10^{-7} - 10^{-4}$  моль/л.

Результаты наших измерений представлены на рисунках 1—4. Спектры поглощения, люминесценции и квантового выхода, а также значения абсолютного квантового выхода оказались независимыми от концентрации в исследованном интервале. У растворов родамин 6Ж и акридиновых красителей кван-

Таблица I

Вещество и растворитель	$\Phi$	$\tau_M$ (нс)	$\nu_{II}$ ( $10^{14} \text{ c}^{-1}$ )	$\nu_{II}$ ( $10^{14} \text{ c}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $10^{14} \text{ c}^{-1}$ )	$\nu_0$ ( $10^{14} \text{ c}^{-1}$ )	$\tau_0$ (нс)	$\tau_{01}$ (нс)	$\tau_{02}$ (нс)	$\tau_0/\tau_{02}$	$k_T$ ( $10^8 \text{ c}^{-1}$ )
Родулин оранжевый этанол	0,44	4,38	6,38	5,60	0,40	5,94	10,0	8,11	8,06	1,24	1,28
Трипфлавин этанол	0,64	5,12	6,76	5,89	0,43	6,30	8,0	4,72	4,74	1,69	0,70
9-Аминоакридин этанол	0,79	18,5	7,49	6,63	0,44	7,04	23,4	13,83	14,02	1,67	0,11
3,6 Диаминоакридин этанол	0,50	5,47	6,85	5,84	0,51	6,33	10,9	4,40	4,43	2,46	0,91
Флуоресцеин $10^{-2}$ NaOH вода	0,92	3,97	6,53	5,77	0,38	5,95	4,32	4,60	4,38	0,99	0,202
Родамин 6Ж* этанол	0,98	3,80	5,79	5,28	0,25	5,44	3,88	4,17	4,17	0,93	0,053
Родамин 6Ж* метанол	0,91	3,80	5,81	5,31	0,25	5,56	4,18	4,92	4,39	0,95	0,237
Родамин 6Ж** этанол	0,94	2,90	5,81	5,29	0,26	5,55	3,09	3,77	3,49	0,89	0,207
Крезил фиолетовый этанол	0,54	2,95	5,11	4,59	0,26	4,85	5,46	6,06	5,84	0,94	1,56

фирма: \*MERCK \*\*NEN

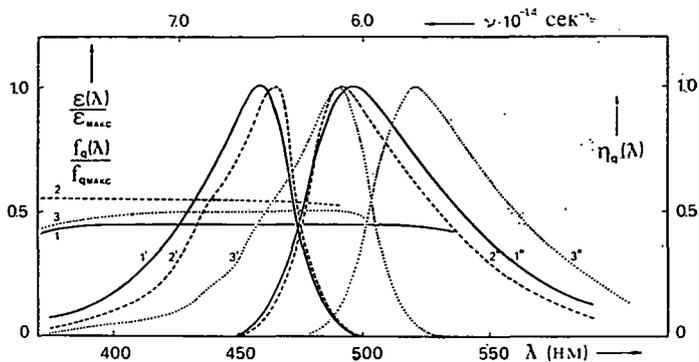


Рис. 1. Спектры поглощения (—), люминесценции (---), и квантового выхода без штриха; 3,6-диаминоакридин (1), триафлавин (2), родулин оранжевый (3). Растворитель этанол.

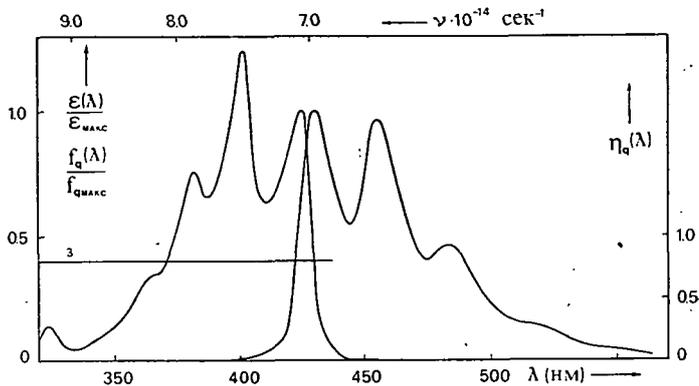


Рис. 2. Спектры поглощения (1), люминесценции (2), квантового выхода (3) раствора 9-аминоакридина. Растворитель этанол.

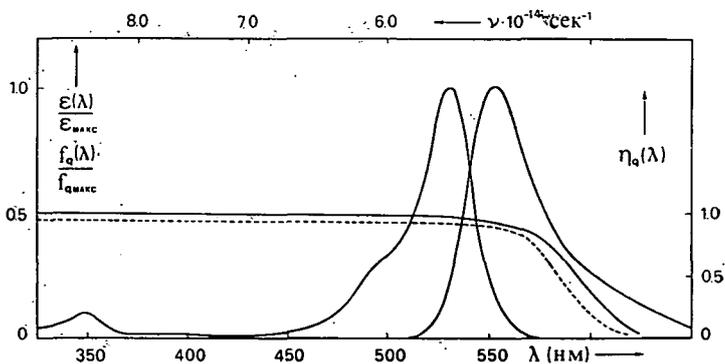


Рис. 3. Спектры поглощения, люминесценции и квантового выхода роданина 6Ж; (—) фирма MERCK, (---) фирма NEN PILOT 559 P. Растворитель этанол.

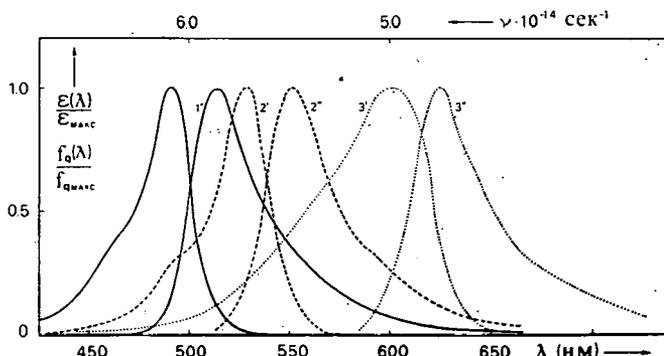


Рис. 4. Спектры поглощения (—), люминесценции (---); флуоресцеина в воде +  $10^{-2}$  моль/л NaOH, родамин 6Ж в метаноле (2), крезилфиолетовый в этаноле (3).

товый выход оказался независимым от длины волны возбуждающего света до места максимума спектра люминесценции. Спектр квантового выхода обоих родаминовых красителей измеряли и при возбуждении в антистоксовой области. Из рисунка 3. видно, что квантовый выход красителя фирмы NEN быстрее падает с ростом длины волны возбуждающего света чем очищенного вещества фирмы MERCK, спектр поглощения которого быстрее падает в этой области. Измерения проводились при концентрациях  $5 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л, поэтому спад выхода не могут вызывать димеры. Анализ экспериментальных результатов показывает, что поглощение фотопродуктов, возникающих в растворе очищенных красителей не вызывает падение выхода.

Измеренные и вычисленные результаты представлены в таблице 1. Время затухания люминесценции экспериментально определено в работе [12]. Из таблицы видно, что у ксантеновых красителей и у крезилового фиолетового значения  $\tau_{01}$  и  $\tau_{02}$ , вычисленные по формулам (1) и (2) хорошо совпадают с рассчитанными результатами из измеренных значений длительности люминесценции и выхода. У акридиновых красителей отношение  $\tau_0/\tau_{02}$ , характеризующее отклонение определенных разными методами значений, пропорционально расстоянию максимумов спектров поглощения и люминесценции. Это показано другими авторами для ретинолполиених соединений. На основе нашего материала нельзя детально рассмотреть связь между изменением отношения  $\tau_0/\tau_{01}$  и зеркальной симметрией, так как в исследованных нами случаях зеркальная симметрия выполняется всего лишь между максимумами спектров поглощения и люминесценции. Особенно интересно было бы провести исследование на основе экспериментальных результатов  $\tau$  и  $\Phi$ , полученных при возбуждении в антистоксовой области, однако из-за экспериментальных трудностей соответствующие данные по  $\tau$  отсутствуют.

На основе определенных нами с большой точностью экспериментальных данных можно установить, что соотношения Форстера и Стриклера—Берга дают практически одинаковые результаты для значения  $\tau_0$ . Изменение структуры молекул не вызывает никаких регулярных изменений в спектрах и в значениях  $\Phi$  и  $\tau_M$ , тем не менее зависимость отношение  $\tau_0/\tau_{02}$  от стоксового сдвига оказывается регулярным, а именно, получается линейный ход.

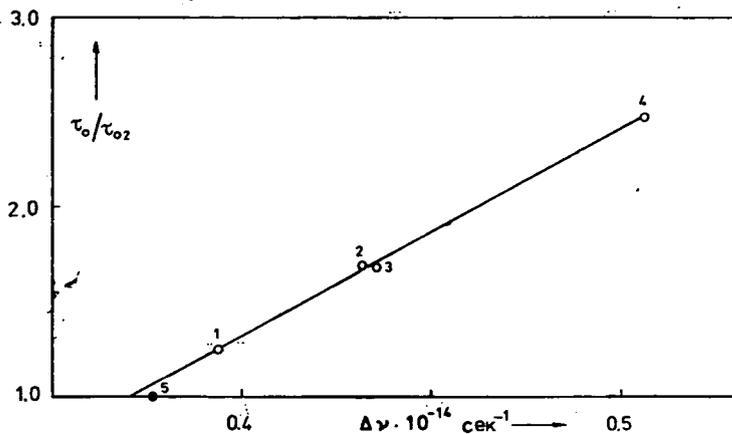


Рис. 5. Зависимость отношения  $\tau_0/\tau_{02}$  от значения антистоксового сдвига  $\Delta\nu$ .

( $\Delta\nu = \frac{1}{2} (\bar{\nu}_\pi - \bar{\nu}_\text{л})$ ), где  $\bar{\nu}_\pi$  и  $\bar{\nu}_\text{л}$  средняя частота спектров поглощения и люминесценции). (1) — родулин оранжевый в этаноле, (2) — трифлавин в этаноле, (3) — 9-аминоакридин в этаноле, (4) — 3,6-диаминоакридин в этаноле, (5) — флуоресцеин в воде.

Авторы выражают благодарность профессору И. Кечкемети за постоянный интерес к их работе и сотрудникам М. Хилберт и К. Сюч за помощь в экспериментальной работе.

#### Литература

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vanderhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.
- [2] Strickler, S. J., R. A. Berg: J. Chem. Phys. 37, 814 (1962).
- [3] Birks, J. B., D. J. Dyson: Proc. Roy. Soc. A 275, 135 (1963).
- [4] Ware, W. R., B. A. Baldwin: J. Chem. Phys. 40, 1703 (1964).
- [5] Seybold, P. G., M. Gouterman, J. Callis: Photochem. Photobiol. 9, 229 (1969).
- [6] Berlman, J. B.: Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules Acad. Press N. Y. 1965.
- [7] Birks, J. B.: Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley N. Y. 1970.
- [8] Birks, J. B., D. J. S. Birch: Chem. Phys. Lett. 31, 608 (1975).
- [9] Dalle, J. P., B. Rosenberg: Photochem. Photobiol. 12, 151 (1970).
- [10] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 17 (1961).
- [11] Варга, З.: Дисс. Сегед 1978. Домби, Й.; Канд. дисс. Сегед 1967.
- [12] Szűcs, K., B. Rácz, B. Németh, L. Kozma, I. Sánta, M. Hilbert: Acta Phys. et Chem. 24, 437 (1978).
- [13] Ketskeméty, I., L. Kozma: Acta Phys. Hung. 29, 331 (1970).

#### STUDY ON INTRAMOLECULAR TRANSITIONS OF ORGANIC DYE SOLUTIONS

I. Hámori, É. Farkas and L. Kozma

We measured the absolute quantum yield of fluorescence of some xanthene and acridine dyes, experimentally. The radiative and non-radiative transitional probabilities were calculated from the fluorescence lifetime and quantum yield. The results are compared with quantities calculated by application of Strickler—Berg and Förster equations.