

## ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ТУШЕНИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

В. И. ТОМИН, А. Н. РУБИНОВ И В. Ф. ВОРОНИН

Институт физики АН БССР г. Минск

(Поступило в редакцию 2 мая 1972 г.)

Обнаружено смещение спектра флуоресценции и нарушение универсального соотношения Степанова при тушении возбужденного состояния красителей в полярных растворах. Экспериментально эффект наблюдался как при внесении в раствор тушащих веществ, так и при интенсивной дезактивации возбужденного уровня за счёт вынужденного испускания в поле мощной световой волны. Наблюдаемые закономерности объясняются возникновением неоднородного уширения спектров вследствие ориентационных взаимодействий молекул раствора. Подтверждением этого вывода служит наблюдавшаяся в работе зависимость спектра люминесценции от частоты возбуждающего света.

Спектры флуоресценции растворов органических красителей, согласно классическим представлениям [1], не изменяются при тушении возбужденного состояния. В данной работе показано, что в полярных растворах красителей процесс тушения возбужденного состояния может сопровождаться изменением спектральных характеристик излучения.

Известно, что спектры флуоресценции некоторых сложных молекул в полярных растворителях существенно смещаются в область коротких волн при понижении температуры среды [2, 3, 5, 7]. Иногда величина такого смещения достигает трех-четырёх тысяч обратных сантиметров (например, в этанольном растворе 4-амино-*N*-метилфталимида при охлаждении от комнатной температуры до азотной сдвиг спектра происходит на  $3500 \text{ см}^{-1}$  [3]). Это явление объясняется в ряде работ [2, 3, 5, 7] на основе представлений о взаимодействии красителя с растворителем, учитывающих ориентационную релаксацию молекул среды. Согласно этим представлениям, температурное смещение спектров связано с зависимостью от температуры времени ориентационной релаксации среды  $\tau_p$ . При комнатной температуре в жидких растворах красителя, как правило, выполняется неравенство

$$\frac{\tau_p}{\tau^*} \ll 1, \quad (1)$$

где  $\tau^*$ -время жизни флуоресцентного уровня красителя. Это означает, что за время возбужденного состояния успевает произойти полная переориентация молекул растворителя, окружающих молекулу растворенного вещества, в соответствии с изменением её дипольного момента. Такая переориентация

вызывает смещение электронного уровня возбужденной молекулы в область меньших энергий. Понижение температуры среды сопровождается резким возрастанием времени  $\tau_p$  и изменением знака неравенства (1) на обратный. В этом случае пространственное расположение молекул растворителя за время  $\tau^*$  не успевает нарушиться и электронный уровень не смещается. Вследствие этого положение спектров флуоресценции при комнатной и низкой температурах оказывается различным.

В работах [4] показано, что нарушение неравенства (1) приводит, кроме смещения спектра флуоресценции, к нарушению универсального соотношения Степанова между спектрами поглощения и флуоресценции, а также к появлению зависимости спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света (явление батохромной люминесценции). Согласно [4], все эти явления взаимосвязаны и могут быть объяснены при моделировании полярного раствора красителя схемой электронных уровней элементарной ячейки раствора с учетом ориентационных подуровней. Для качественного рассмотрения спектроскопических свойств достаточно учитывать лишь по два ориентационных подуровня в каждом электронном состоянии, хотя в действительности имеется некоторый континуум таких подуровней (рис. 1). При этом считается, что элементарные ячейки раствора могут находиться на любых ориентационных подуровнях электронного состояния, причем в случае, когда время жизни электронного уровня значительно больше времени релаксации по ориентационным подуровням, распределение ячеек по ним имеет равновесный характер (т. е. подчиняется закону Больцмана). При малых интенсивностях возбуждения время

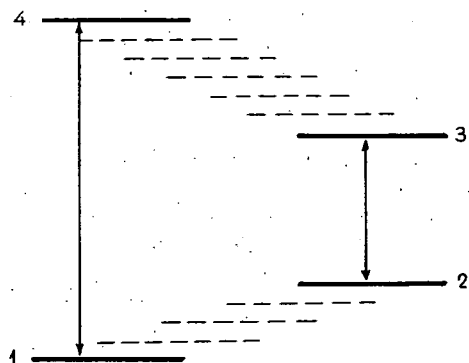


Рис. 1. Схема энергетических уровней элементарной ячейки полярного раствора

жизни основного электронного состояния чрезвычайно велико и распределение по ориентационным подуровням этого состояния следует считать равновесным для всех жидких растворов. В возбужденном электронном состоянии равновесие может устанавливаться или не устанавливаться в зависимости от выполнимости условия (1). В соответствии с этой моделью спектры поглощения и люминесценции во всех случаях представляют собой сумму переходов со всех ориентационных подуровней исходного электронного состояния. При выполнении условия (1) спектры можно считать однородно уширенными, так как вследствие быстрого перемешивания ячеек по ориентационным подуровням все ячейки принимают равное участие во всех наблюдаемых переходах.<sup>1</sup> Нарушение условия (1) приводит к неоднородному характеру уширения спектра флуоресценции, что и

<sup>1</sup> В рассматриваемой модели электронные переходы сопровождаются изменением колебательной энергии и энергии ориентационного взаимодействия элементарной ячейки, вследствие чего такие переходы следует рассматривать как электронно-колебательно-ориентационные.

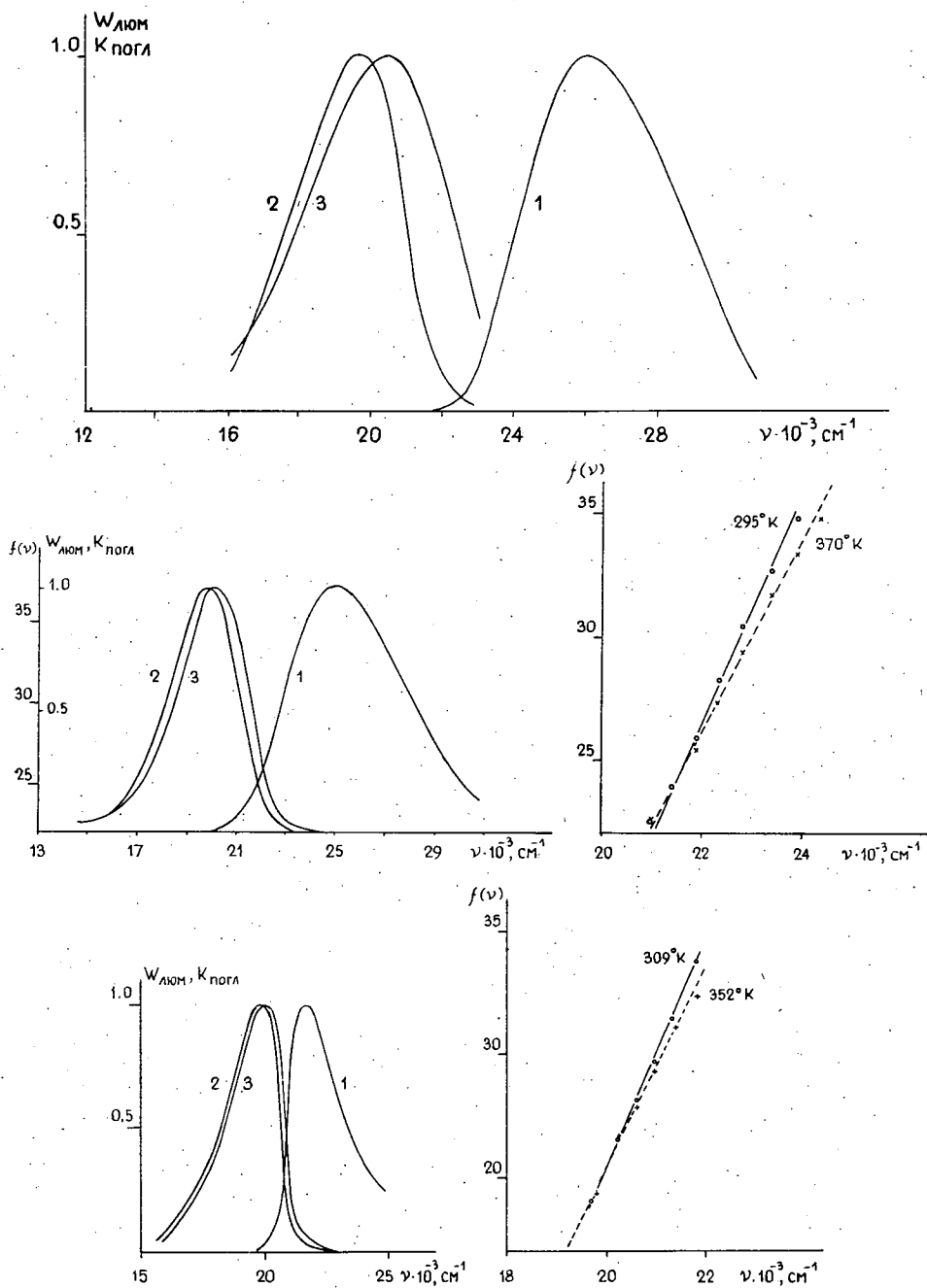


Рис. 2. Спектры поглощения (1), обычной флуоресценции (2) и потушенной флуоресценции (3), 3-аминофталимида в воде (а), глицерине (б) и акридинового жёлтого в глицерине (в). В правой части рисунков 2б и 2в построены функции  $f(\nu) = 3 \ln \nu - \ln \frac{w(\nu)}{k(\nu)}$  для непотушенных (сплошная кривая) и потушенных растворов (пунктир) соответствующих красителей. Концентрация йодистого калия в водных растворах  $\sim 2.6$  м/литр, а в глицериновых  $\sim 1$  м/литр.

является причиной нарушения универсального соотношения Стенапова и появления зависимости спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света.

Из [2] следует, что описанные явления должны наблюдаться независимо от способа нарушения неравенства (1). В частности, следует ожидать, что указанные закономерности будут проявляться не только при увеличении параметра  $\tau_p$ , но и при сокращении времени жизни возбужденного электронного состояния  $\tau^*$ , если оно приведет к нарушению неравенства (1). На практике значительное сокращение  $\tau^*$  может быть достигнуто путем добавления в раствор подходящего тушителя или под действием интенсивного светового облучения в результате вынужденных переходов. В данной работе проведены экспериментальные исследования по проверке этих выводов.

При исследовании тушения возбужденного состояния посторонними примесями. В качестве объектов служили глицериновые растворы 3-аминофталимида и акридинового желтого с концентрацией  $\sim 10^{-4}$  м/литр. Как показала проверка при таких концентрациях в этих красителях еще не наблюдается комплексообразования. Тушение люминесценции осуществлялось йодистым калием. Для обоих исследованных красителей зафиксировано смещение максимума спектра люминесценции в коротковолновую область при добавлении в раствор этого тушителя. Величина смещения увеличивается с ростом концентрации йодистого калия. Спектры поглощения при этом не изменяются.

На рисунках 2а, б и в приведены спектры поглощения (1), а также спектр обычной люминесценции (2) и люминесценции сильно потушенных растворов (3) для исследованных красителей. Как видно из рисунков, наибольшее смещение спектра люминесценции ( $\Delta\nu \sim 900 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается для 3-аминофталимида в воде (бидистиллят).

В глицериновом растворе 3-аминофталимида смещение спектра люминесценции меньше (из-за меньшей растворимости йодистого калия в глицерине) и составляет  $300 \text{ см}^{-1}$ . Такое смещение наблюдалось при уменьшении времени жизни возбужденного состояния 3-аминофталимида в 18 раз (от  $1,4 \cdot 10^{-8}$  сек до  $7,3 \cdot 10^{-10}$  сек).<sup>2</sup> Так как время ориентационной релаксации среды при этом оставалось неизменным ( $\tau_p \approx 10^{-9}$  сек), то во столько же раз изменялось отношение  $\tau^*/\tau_p$ .

Сопоставим смещение спектра флуоресценции, происходящее вследствие тушения возбужденного состояния, с температурным смещением того же спектра. Для этого воспользуемся зависимостью максимума полосы флуоресценции аналогичного раствора от отношения  $\tau^*/\tau_p$ , полученной при варьировании этого отношения за счёт температурного изменения времени ориентационной релаксации среды  $\tau_p$  в работе [7]. Согласно этой работе, изменение  $\tau^*/\tau_p$  в 18 раз должно приводить к смещению полосы люминесценции 3-аминофталимида на  $315 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с полученным нами экспериментальным значением  $\Delta\nu \approx 300 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, изменение времени жизни возбужденного состояния  $\tau^*$  влияет на спектры флуоресценции так же, как и изменение температуры среды, если это соответствует одинаковому изменению их отношения  $\tau^*/\tau_p$ .

<sup>2</sup> Изменение времени жизни возбужденного состояния определялось по относительным измерениям квантового выхода флуоресценции.

При добавлении йодистого калия в глицериновые растворы 3-аминофталимида и акридинового желтого помимо смещения спектров флуоресценции зафиксировано также нарушение универсального соотношения Степанова. При экспериментальной проверке использовалась логарифмическая форма универсального соотношения

$$f(\nu) = 3 \ln \nu - \ln \frac{w(\nu)}{k(\nu)} = \frac{h\nu}{kT} \quad (2)$$

На рисунках 2б и в построены функции  $f(\nu)$ , полученные на основе экспериментальных измерений спектров люминесценции  $w(\nu)$  и поглощения  $k(\nu)$ . Для непотушенных растворов красителей в некотором интервале частот функция  $f(\nu)$  представляет собой прямую с наклоном приблизительно соответствующим температуре опыта (для 3-аминофталимида  $T^* = 295^\circ\text{K}$ , для акридинового желтого  $T^* = 309^\circ\text{K}$ , температура опыта  $T$  равна  $293^\circ\text{K}$ ). Добавление тушителя приводит к нарушению универсального соотношения, которое проявляется в изменении угла наклона функции  $f(\nu)$ . Температура, вычисленная в случае потушенных растворов оказалась равной  $370^\circ\text{K}$  для 3-аминофталимида и  $350^\circ\text{K}$  для акридинового желтого.

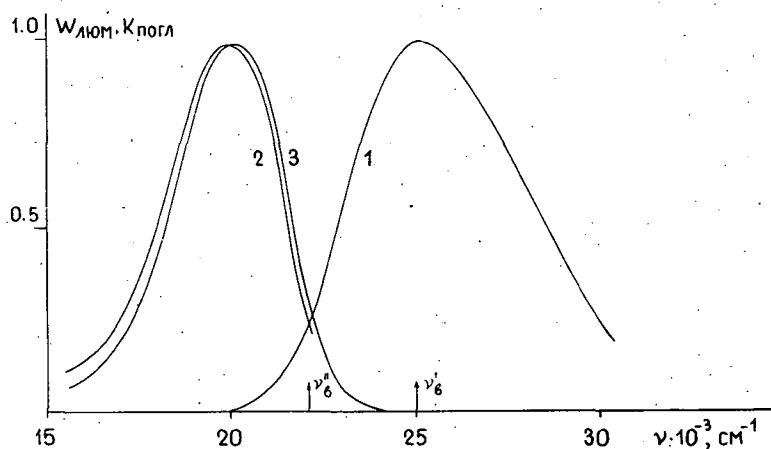


Рис. 3. Спектры поглощения (1), флуоресценции при возбуждении частотой 25 000 (3) и батохромной флуоресценции (2) потушенного глицеринового раствора 3-аминофталимида (концентрация йодистого калия  $\sim 1$  м/литр). Частота возбуждения батохромной флуоресценции  $22\,200\text{ см}^{-1}$ .

Одновременно со смещением спектров флуоресценции и нарушением универсального соотношения при внесении тушителя наблюдалась зависимость спектра люминесценции от частоты возбуждающего света. На рисунке 3 приведены спектры люминесценции и поглощения глицеринового раствора 3-аминофталимида при различных частотах возбуждения. Возбуждение люминесценции осуществлялось через дифракционный монохроматор. Спектральная ширина линии возбуждающего света составляла 10 нм. Из рисунка видно, что

уменьшение частоты возбуждения от  $25\,000\text{ см}^{-1}$  до  $22\,000\text{ см}^{-1}$  сопровождается смещением спектра люминесценции в длинноволновую область на  $250\text{ см}^{-1}$ . В непотушенном растворе этот эффект отсутствует.

Сокращение времени жизни возбужденного состояния может быть также осуществлено при тушении возбужденного состояния интенсивным световым потоком за счет вынужденных неоптических переходов [8]. Мы реализовали такое тушение возбужденного состояния в глицериновом растворе 4-амино-*N*-метилфталимида при облучении его светом основной частоты рубинового лазера ( $\nu = 14\,400\text{ см}^{-1}$ ). В этом опыте для возбуждения флуоресценции использовалась вторая гармоника излучения рубина ( $\nu = 28\,800\text{ см}^{-1}$ ). На рисунке

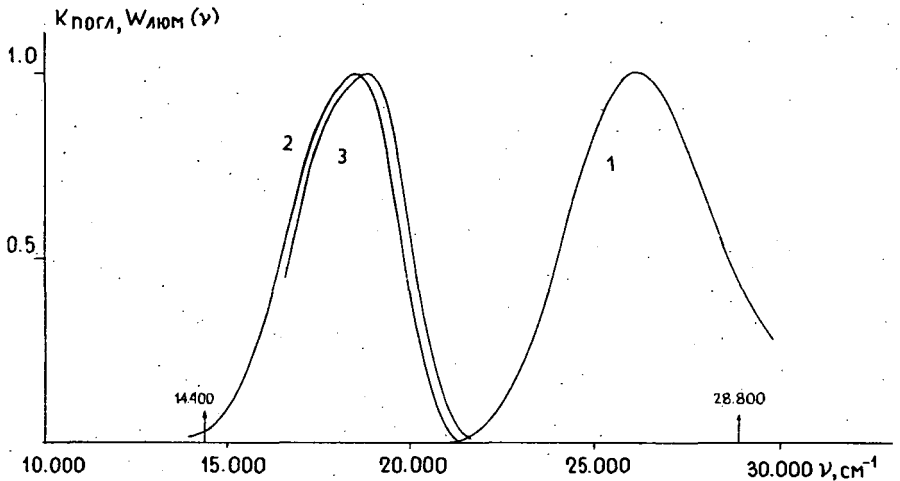


Рис. 4. Спектры поглощения (1), флуоресценции при возбуждении второй гармоникой рубина (2) и флуоресценции при одновременном возбуждении второй гармоникой и основной частотой рубина (3) глицеринового раствора 4-амино-*N*-метилфталимида.

4 приведены спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, 3) раствора, полученные при отсутствии основной частоты рубина (2) и при одновременном воздействии на раствор излучением второй гармоникой и основной частотой рубинового лазера (3). При плотности излучения на основной частоте  $\sim 10^4 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$  квантовый выход раствора красителя уменьшался в 2.5 раза (от 0,07 до 0,03), что соответствует сокращению времени жизни возбужденного состояния от  $4.3 \cdot 10^{-9}$  сек до  $1.7 \cdot 10^{-9}$  сек.<sup>3</sup> При этом спектр флуоресценции раствора 4-амино-*N*-метилфталимида (в этом случае спектр регистрировался с помощью спектрографа ИСП-22) сместился в коротковолновую область на  $400\text{ см}^{-1}$ .

<sup>3</sup> Величина падения квантового выхода примерно соответствует расчёту выполненному в предположении, что тушение происходит в результате вынужденных оптических переходов между возбужденным и основным синглетными состояниями (значение коэффициента Эйнштейна на частоте рубина  $14\,400\text{ см}^{-1}$  для 4-амино-*N*-метилфталимида равно примерно  $4 \cdot 10^4 \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ ).

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. А. Живнову за помощь в эксперименте и Л. И. Молотовой за оформление рисунков.

#### Литература

- [1] Галанин, М. Д.: Труды ФИАН т. 5, (1950).  
Вавилов, С. И.: Собр. соч. т. 2. Микроструктура света.
- [2] Бахшиев, Н. Г.: Опт. и спектр. 16, 821, (1964); 20, 783 (1966).
- [3] Пикулик, Л. Г.: Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 572 (1960).
- [4] Рубинов, А. Н. и В. И.: Томин, Опт. и спектр. 29, 1082 (1970), 30, 859 (1971); 32, 424 (1972).
- [5] Бахшиев, Н. Г., Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская: Изв. АН СССР, сер. физ. 32, 1360 (1968).
- [6] Кобеко, П. П., Е. В. Кувшинский, Н. И. Шмыкин: ЖТФ 8, 715 (1938).
- [7] Черкасов, А. С. и Г. И. Драгнева: Опт. и спектр. 10, 466 (1961).
- [8] Галанин, М. Д., Б. П. Курсанов, З. А. Чижикова: Письма в ЖЭТФ 9, 502 (1969).

#### CHANGE IN FLUORESCENCE SPECTRA OF POLAR DYE SOLUTIONS IN CASE OF QUENCHING OF EXCITED STATES

*V. I. Tomin, A. N. Rubinov and V. F. Voronin*

In case of quenching of the excited states in polar dye solutions, a shift of the fluorescence spectra and unvalidity of Stepanov universal relation was found. Experimentally this effect was observed both on addition of quencher to the solution and on intensive desactivation of the excited state, by virtue of stimulated emission in presence of a strong light field. The effects observed can be explained by inhomogeneous broadening of the spectra due to orientation interactions between the molecules of the solution.