Math-Net.Ru
Общероссийский математический портал

В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Связь отношений квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции с положением спектра флуоресценции,
Докл. АН СССР, 1958, том 119, номер 5, 922–925

https://www.mathnet.ru/dan22939

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
https://www.mathnet.ru/rus/agreement

Параметры загрузки:
IP: 18.97.9.169
11 декабря 2025 г., 13:15:11

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 119, № 5

ФИЗИКА

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ и В. П. КОЛОБКОВ

СВЯЗЬ ОТНОШЕНИЙ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ С ПОЛОЖЕНИЕМ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 XI 1957)

В работах ([1,2]) было высказано предположение, что вероятность перехода в метастабильное состояние зависит от положения спектра флуоресценции. Казалось бы, что это предположение можно легко проверить, измерив изменение выходов фосфоресценции при низких температурах у веществ, положение спектра флуоресценции и выход флуоресценции у которых достаточно меняются при переходе от растворителя к растворителю. Однако в действительности эта простая программа оказывается невыполнимой. Прежде всего, при низкой температуре, когда отсутствует температурное тушение фосфоресценции и когда изменение выхода фосфоресценции действительно характеризует изменение вероятности перехода в метастабильное состояние, большинство растворов закристаллизовывается, образуя непрозрачную массу. Следовательно, измерение выходов фосфоресценции при низкой температуре в большинстве сред исключается.

Далее, данные упомянутых работ, позволившие предположить существование зависимости вероятности перехода в метастабильное состояние от положения спектра флуоресценции, были получены при использовании в качестве объектов исследования аминопроизводных фталимида. Естественно было бы использовать эти соединения и для изучения связи выхода фосфоресценции с положением спектра флуоресценции. Однако зависимость положения спектра флуоресценции от растворителя, наблюдающаяся у этой группы веществ при 20° ([3]), оказывается при —196° совершенно нарушенной ([4]). Прежде всего, во всех средах, застывающих при понижении температуры в виде прозрачной стеклообразной массы и, следовательно, пригодных для определения выходов фосфоресценции, спектры флуоресценции у многих производных аминофталимида занимают почти одно и то же положение. Тем самым снимается вопрос о зависимости выхода от положения спектра как раз в тех средах, где возможны были бы измерения выхода фосфоресценции. Следовательно, в качестве объектов исследования остаются, в основном, снегообразные среды. В снегообразных средах нельзя определять выходы фосфоресценции, но можно, с определенным приближением, определять отношения выходов фосфоресценции и флуоресценции: $q_{фос}/q_{фл}$ их изменение при отсутствии дезактивации на метастабильном уровне характеризует изменение вероятности перехода в метастабильное состояние ([5], [6]). Уменьшение изменения спектров в зависимости от растворителя. не позволяет получить данные об $q_{фос}/q_{фл}$ у 3- и 4-амино-N-метилфталимидов, для которых была показана связь между выходом флуоресценции и положением спектра флуоресценции. Пригодными для исследования зависимости $q_{фос}/q_{фл}$ от положения спектра флуоресценции оказалось лишь ограниченное число объектов.

$q_{фос}/q_{фл}$ были исследованы у некоторых производных фталимида. $q_{фос}/q_{фл}$ определялись по методике, описанной в работе ([7]), за тем исключением, что интенсивность фосфоресценции относилась не к интенсивности флуорес-

ценции эталонного раствора с известным абсолютным выходом, а к интенсивности суммарного излучения самого фосфоресцирующего раствора. Спектр флуоресценции получался из нормированного спектра суммарного излучения путем вычитания из него нормированного спектра фосфоресценции, уменьшенного в q_c и $/q_{фос}$ раз.

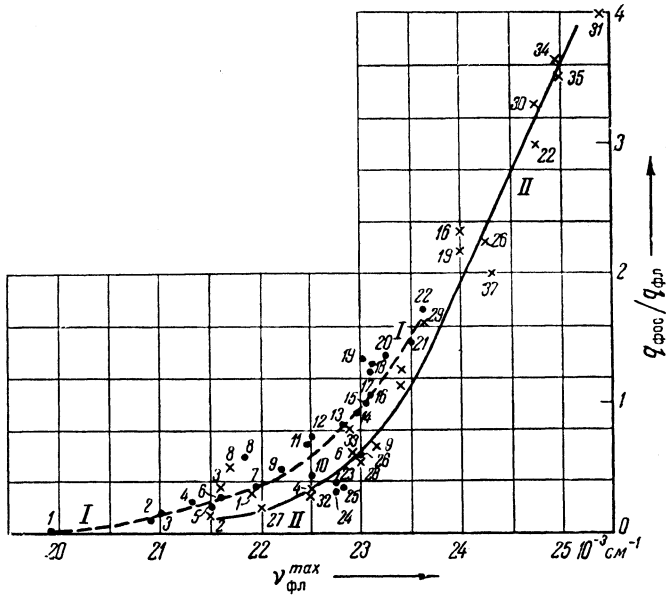

Рис. 1. Нумерация растворителей (ст.— среды, образующие при — 196° стеклообразную массу): *1* — кристаллическое состояние, *2* — вода, *3* — бензол, *4* — четыреххлористый углерод, *5* — ментол, *6* — α-хлор-нафталин, *7* — уксусная кислота, *8* — анизол, *9* — нитрометан, *10* — диоксан, *11* — триэтиламин (ст.), *12* — формамид, *13* — пропилацетат (ст.), *14* — этилацетат, *15* — *о*-муравьиный эфир, *16* — ацетон, *17* — третичный бутиловый спирт (ст.), *18* — уксусный ангидрид (ст.), *19* — метиловый спирт, *20* — глицерин (ст.), *21* — хлороформ, *22* — этиловый спирт (ст.), *23* — диизопропиловый эфир, *24* — диизобутиловый эфир, *25* — диизоамиловый эфир (ст.), *26* — толуол (ст.), *27* — изооктан, *28* — псевдокумол, *29* — *м*-ксилол, *30* — пиридин, *31* — бутиловый спирт (ст.), *32* — *н*-гексан, *33* — *о*-ксилол, *34* — изобутиловый спирт (ст.), *35* — изопропиловый спирт (ст.), *36* — клей № 235 (ст.), *37* — диэтиловый эфир

Результаты измерений $q_{фос}/q_{фл}$ для производных фталимида представлены на рис. 1—3 в сопоставлении с частотами максимумов соответствующих спектров флуоресценции. Точность определения положения точек, характеризующих связь между $q_{фос}/q_{фл}$ и $\nu_{фл}^{max}$, сильно различается в зависимости от величины $q_{фос}/q_{фл}$. Наибольшая точность достигается в случае $q_{фос}/q_{фл}$ порядка 0,2—1. В случае очень малых $q_{фос}/q_{фл}$ падает достоверность определения интенсивности фосфоресценции. При слишком больших $q_{фос}/q_{фл}$ точность определения положения точек понижается из-за уменьшения точности определения $\nu_{фл}^{max}$ и формы спектров флуоресценции. В общем, значения $q_{фос}/q_{фл}$, приводимые в настоящей работе, более точны, чем в работах ([5],[8]), где, как указано в статье ([5]), определение части величин $q_{фос}/q_{фл}$ было произведено по отношению показаний регистрирующего прибора на спектрально неразложенные потоки фосфоресценции и суммарного излучения.

На рис. 1 изображены $q_{фос}/q_{фл}$ в зависимости от $\nu_{фл}^{max}$ при —196° у 3-метилацетиламино-6-ацетиламино-N-метилфталимида в 26 средах, различных по своей химической природе (*I*). Как видно, у этого вещества $\nu_{фл}^{max}$ в разных средах очень сильно отличаются: $\nu_{фл}^{max}$ в этиловом спирте при —196° равна 23500 см$^{-1}$, а в кристаллическом виде 19900 см$^{-1}$. Изменяются в широких пределах и $q_{фос}/q_{фл}$ — от 0,04 в кристаллическом со-

стоянии 0,12 в воде до 1,75 в этиловом спирте. Все точки, полученные для данного вещества, группируются вдоль одной кривой, причем большинство из них хорошо укладывается на эту кривую. Более других выпадают точки в простых эфирах и толуоле (заниженные значения $q_{фос}/q_{фл}$) и в анизоле, где $q_{фос}/q_{фл}$ несколько выше, чем следовало бы по кривой. Однако даже эти выпадающие из кривой точки не нарушают общей закономерности, занимая среднее положение по $\nu_{фл}^{max}$ и по величине $q_{фос}/q_{фл}$. Ход кривой показывает, что с увеличением $\nu_{фл}^{max}$ значение $q_{фос}/q_{фл}$ возрастает. На том же рис. 1 изображена зависимость $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ при —196° у 3-ацетиламино-N-метилфталимида в 23 растворителях (*II*). Кривые *I* и *II* имеют одинаковый характер и почти повторяют друг друга.

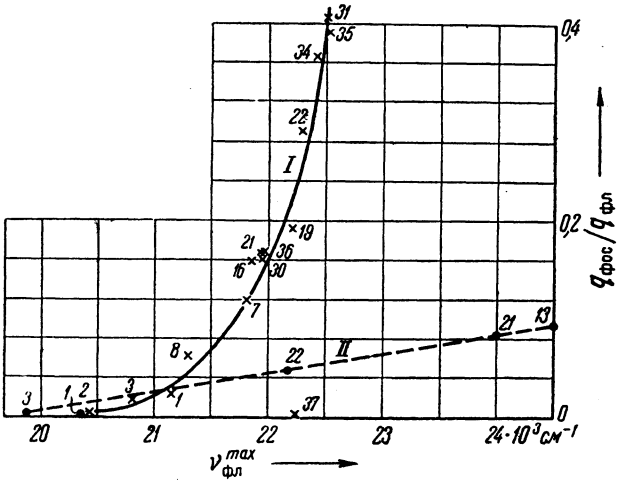

Рис. 2. Нумерация растворителей та же, что на рис. 1

На рис. 2 представлены зависимости $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$ при —196° у 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида (*I*) и 4-гидрокси-N-метилфталимида (*II*). У этих соединений максимальные $q_{фос}/q_{фл}$ имеют небольшие значения (0,4 и 0,10 соответственно).

Особенно интересными объектами для исследования оказались 3-гидрокси-N-метилфталимид (см. рис. 3; *I*) и 3-гидроксифталимид (*II*), у которых при —196° $\nu_{фл}^{max}$ колеблются от 17000 см$^{-1}$ в воде до 26300 см$^{-1}$ в хлороформе, а $q_{фос}/q_{фл}$ — от 0,00 в воде до 10 в хлороформе. В этом случае для удобства по оси ординат нанесены $q_{фос}/q_{с.и.}$ Большинство точек хорошо охватывается кривой, общей для обоих аналогов.

Казалось бы, что приведенные данные убедительно подтверждают предположение о том, что вероятность перехода в метастабильное состояние возрастает со смещением спектра флуоресценции в коротковолновую сторону *. Однако против предложенного выше материала могут быть выдвинуты возражения чисто экспериментального характера.

Как указывалось в работе ([4]), у многих аминопроизводных фталимида при —196° в стеклообразных средах максимумы спектров флуоресценции занимают одно и то же положение — при наибольших частотах для данного вещества. С другой стороны, максимумы спектров в кристаллическом состоянии занимают положения при наименьших частотах по сравнению с их положением в большинстве других сред. Поскольку при замораживании многие среды закристаллизовываются, может возникнуть законное предположение, что наблюдающийся эффект связи между $q_{фос}/q_{фл}$ и $\nu_{фл}^{max}$ объясняется тем, что бóльшая или меньшая часть растворенного флуоресцирующего вещества при кристаллизации растворителя тоже кристаллизуется. Тогда наложением спектров выпавшего вещества и частично оставшегося стеклообразного раствора можно было бы получить, в зависимости от относительного количества той или иной компоненты, различные промежуточные положения спектров. С другой стороны, и отноше-

* Объем статьи не позволяет рассмотреть аналогичные зависимости $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$, наблюдающиеся у соединений из других химических классов.

ние $q_{фос}/q_{фл}$ зависело бы от относительного количества выпавшего в кристаллическом виде флуоресцирующего вещества и оставшегося в растворе. Такой распад раствора симулировал бы зависимость $q_{фос}/q_{фл}$ от $\nu_{фл}^{max}$. Однако в работе авторов ([4]) показано, что сдвиг спектров в некоторых снегообразных средах к меньшим частотам, по-видимому, не может быть отнесен за счет выпадения флуоресцирующего вещества в кристаллическом виде. Прежде всего, против этого говорят случаи, когда в снегообразной среде спектр сдвинут в длинноволновую сторону больше, чем у вещества в кристаллическом виде. Далее, в случае промежуточных положений спектров спектры должны были бы расширяться, а то и становиться двугорбыми, так как спектры в кристаллическом виде и в стеклообразных средах иногда очень сильно различаются. На самом деле этого не наблюдается. Наконец, в случае правильности этого предположения спектры в снегообразных средах очень сильно зависили бы от способа охлаждения и от концентрации вещества. В большинстве же случаев $q_{фос}/q_{фл}$ и спектры флуоресценции определялись при двух концентрациях, отличающихся в 10—100 раз (в пределах 10^{-5}—10^{-7} г/см³). Зависели бы спектры также и от того, использовано ли производное N-метилфталимида или его безметильный аналог, поскольку их растворимости сильно различаются, а спектры флуоресценции у аналогичных метильных и безметильных производных фталимида в кристаллическом виде сильно смещены относительно друг друга. Несмотря на то, что предлагаемый материал получен в значительной степени на закристаллизованных системах, и в случае стеклообразных систем, в отношении которых нельзя выдвинуть никаких возражений, получены те же результаты, что и со снегообразными, и при этом все они укладываются в одну закономерность.

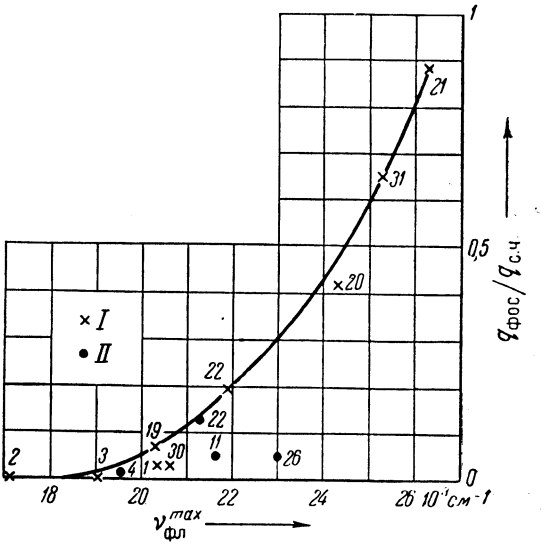

Рис. 3. Нумерация растворителей та же, что на рис. 1

Таким образом, приведенные данные показывают, что в большинстве сред отношения $q_{фос}/q_{фл}$ совсем не зависят от природы среды или ее состояния, но полностью определяются положением спектра излучения. По-видимому, следует считать, что связь между $q_{фос}/q_{фл}$ и положением спектра флуоресценции действительно существует, что указывает на соответствующее изменение вероятности перехода в метастабильное состояние с изменением положения полосы флуоресценции.

Поступило
4 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Оптика и спектроскопия, 1, 161 (1956). [2] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Н. А. Кондараки, ДАН, 117, № 3 (1957). [3] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Оптика и спектроскопия, 2, 402 (1957). [4] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Оптика и спектроскопия (в печати). [5] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, ДАН, 101, 241 (1955). [6] Б. Я. Свешников, Диссертация, ФИАН, 1951. [7] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Оптика и спектроскопия, 1, 560 (1956). [8] В. В. Зелинский, Н. П. Емец, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 507 (1956).