Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ФИЗИКА

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ и В. П. КОЛОБКОВ

ОТНОШЕНИЯ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В РЯДУ ФТАЛИМИДОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 VIII 1954)

1. Ряд авторов ([1,2]) обратил внимание на возможность тушения флуоресценции органических молекул за счет повышенной вероятности перехода с лабильного (сингулетного) уровня S' на метастабильный (триплетный) ([3]) уровень T'. При этом вследствие большого времени жизни возбужденных молекул на T' безызлучательные переходы с T' на нормальный уровень S^0, менее вероятные, чем переходы с излучением $S' \rightarrow S^0$, получают возможность конкурировать с последними.

Для установления возможности такого механизма тушения флуоресценции соединений в растворах необходимо определить соотношение между вероятностью перехода с лабильного уровня на метастабильный r и вероятностью флуоресцентного перехода p.

2. При отсутствии тушения на S' и T' и наблюдении обеих полос фосфоресценции или при наличии тушения лишь на S' и наблюдении длинноволновой полосы отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции $B_{\text{к фос}}/B_{\text{к фл}}$ дают непосредственно значения r/p([4]). В других возможных случаях: тушение на T' или S' и T' при наблюдении коротковолновой и длинноволновой полос фосфоресценции, тушение на S' при наблюдении коротковолновой полосы,— $B_{\text{к фос}}/B_{\text{к фл}}$ не определяют значений r/p. Для определения r/p в этих случаях приходится прибегать к дополнительным опытным данным и побочным соображениям. Но и здесь измерение $B_{\text{к фос}}/B_{\text{к фл}}$ является неизбежным этапом для установления соотношений между вероятностями.

3. Нами были определены $B_{\text{к фос}}/B_{\text{к фл}}$ для твердых растворов ряда производных фталимида при —180°. Попытки обнаружения фосфоресценции этих соединений при комнатной температуре ни для одного из представителей исследуемого ряда ни в одном из использованных твердых растворителей (сахар, борная кислота, плексиглас, желатина, ацетилцеллюлоза, целлофан, клей УФ, поливиниловый спирт) не дали положительного результата. Измерения при — 180° показали наличие в излучении фталимидов лишь длинноволновой фосфоресценции (кроме указанных выше растворителей, использовались еще вода, метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирты; глицерин, эфир, ацетон, бензол, нормальный гексан, пропил бромистый, четыреххлористый углерод).

4. Для определения $B_{\text{к фос}}/B_{\text{к фл}}$ был использован двухдисковый фосфороскоп, теория которого дана С. И. Вавиловым ([5]). Возбуждение люминесценции производилось ртутной линией λ 365 мμ лампы СВДШ-250-3, питаемой постоянным током. В качестве приемника излучения был избран фотоэлектрический умножитель ФЭУ-17, а для

приема слабых излучений — комбинация ФЭУ-17 с усилителем постоянного тока. Диск фосфороскопа со стороны возбуждения имел 2 выреза по 150° каждый, второй диск — 2 выреза по 20°, т. е. отношение величин прорезей дисков равно 7,5, скорость вращения дисков 1400 об/мин. При расположении середины прорезей второго диска против середин прорезей первого диска снимался отсчет, соответствующий суммарному излучению $\alpha_{с.\,и}$; при расположении середин прорезей второго диска против середин сплошных спектров первого диска — отсчет, соответствующий фосфоресценции $\alpha_{фос}$. При этом наблюдение фосфоресценции соответствовало моменту времени 0,0012 сек. после прекращения возбуждения. Специальный опыт показал, что изменение момента наблюдения фосфоресценции с 0,0012 на 0,0108 сек. после прекращения возбуждения приводит к незначительному ослаблению интенсивности фосфоресценции (1—3% от интенсивности при 0,0012 сек.). Поэтому можно считать, что наблюдаемое состояние мало отличается от состояния при стационарном возбуждении. К такому же результату привели вычисления, насколько наблюдаемая интенсивность фосфоресценции отличается от интенсивности при стационарном возбуждении. Подобные расчеты основывались на установленном нами экспоненциальном законе затухания фосфоресценции фталимидов и измеренных τ фосфоресценции*.

Для перевода $\alpha_{фос}/\alpha_{с.\,и}$ в отношения соответствующих энергетических выходов $B_{э\,фос}/B_{э\,с.\,и}$ вводилась поправка на различную чувствительность приемника излучения в разных областях спектра. Для последующего перевода $B_{э\,фос}/B_{э\,с.\,и}$ в отношения квантовых выходов фосфоресценции и суммарного излучения $B_{к\,фос}/B_{к\,с.\,и}$ была введена поправка на среднюю величину кванта в соответствующих излучениях.

5. 1) Значения $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$ и $B_{к\,фос}/B_{к\,с.\,и}$ растворов производных фталимида в этиловом и бутиловом спиртах приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$ пяти соединений в более широком ряду растворителей. В таблицах даны абсолютные выходы флуоресценции соответствующих растворов $B_к$ при 20°, полученные В. В. Зелинским и Л. Г. Пикуликом.

Рассмотрение таблиц показывает, что у производных фталимида существуют самые различные соотношения между $B_к$ и $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$. Значительная часть соединений обладает, наряду с малыми $B_к$, ничтожно малыми $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$ (вещества I и XVI, IV — VI, XIX — XXIII). Вещества II и XVII, III и XVIII имеют малые $B_{к\,фл}$ и одного порядка с ними выходы фосфоресценции. Большими выходами флуоресценции и необнаружимой или очень малой фосфоресценцией обладают вещества VII, XXVI, IX и XXVIII, XI и XXX, XII и XXXI, XIII и XXXI; XXXIII в воде, эфире, ацетоне, бензоле, *н*-гексане, четыреххлористом углероде; XXXIV в воде и четыреххлористом углероде. Большие $B_{к\,фл}$ и того же порядка $B_{к\,фос}$ имеют вещества VIII и XXVII в эфире, бензоле, *н*-гексане; XIV и XXXIII, XV и XXXIV в ряде растворителей; X и XXIX в спиртах. Выходы фосфоресценции, превосходящие выходы флуоресценции при больших значениях последних, имеют вещества XXVIII в ряде растворителей и XXV и VIII, исследованные только в спиртах.

Как видно, одно и то же вещество в разных растворителях может иметь различное соотношение между $B_к$ и $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$. Обнаруживается резкая зависимость $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$ и соотношений между $B_к$ и $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$

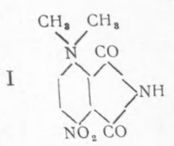
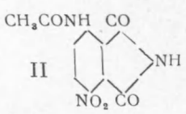
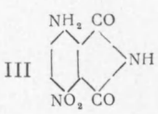
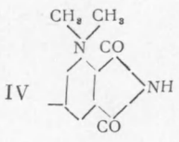
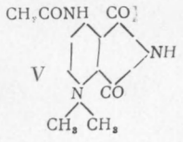
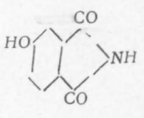
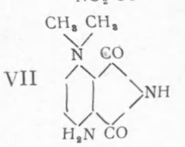
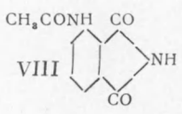
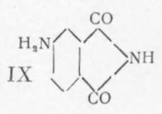
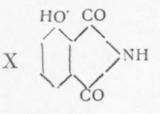
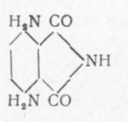
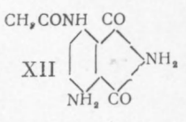
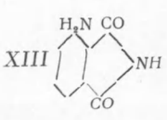
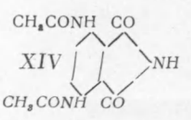
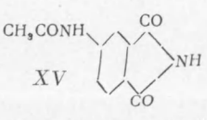
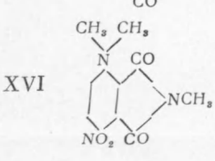
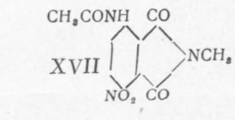
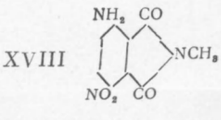
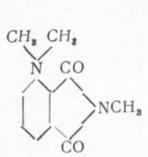
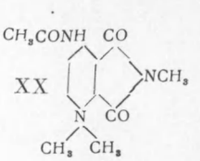
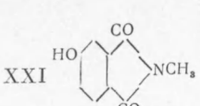
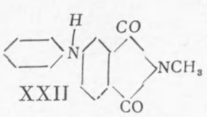
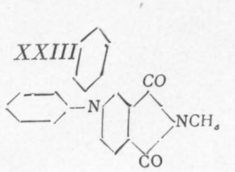
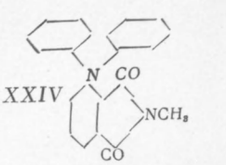
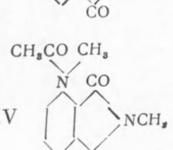
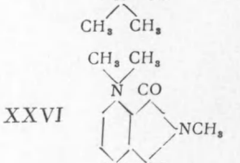
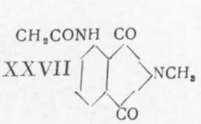
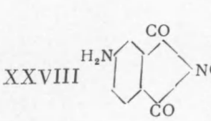
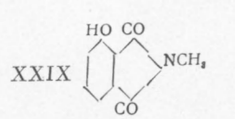
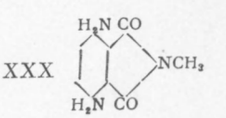
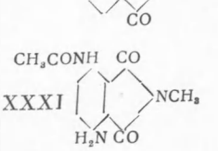
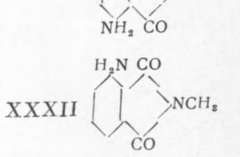
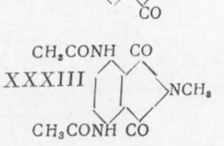
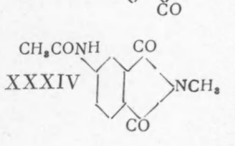
---

* $\tau_{изм}$ вычислялись из кривых затухания фосфоресценции растворов фталимидов в этиловом спирте, полученных методом временной развертки на установке Б. Я. Свешникова. $\tau_{изм}$ для некоторых соединений приведены в графе «вещество» табл. 1 в скобках.

Таблица 1

№№ формул	Вещество	Этиловый спирт			Бутиловый спирт			№№ формул	Вещество	Этиловый спирт			Бутиловый спирт		
		$B_К$, %	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ с.\ и}$	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ фл}$	$B_К$	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ с.\ и}$	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ фл}$			$B_К$, %	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ с.\ и}$	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ фл}$	$B_К$, %	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ с.\ и}$	$\frac{B_К\ фос}{B_К\ ф.\ л}$
I	3-диметиламино-6-нитрофталимид	0,0*	0,01 0,001	0,01 0,001	0,0*	0,01 0,001	0,01 0,001	XVI	3-диметиламино-6-нитро-N-метилфталимид	0,0*	0,01 0,001	0,01 0,001	0,0*	0,01 0,001	0,01 0,001
II	3-ацетиламино-6-нитрофталимид	0,0*	0,61	1,56	0,0*	0,13	0,15	XVII	3-ацетиламино-6-нитро-N-метилфталимид (0,70)	0,0*	0,27	0,37	0,0*	0,14	0,16
III	3-амино-6-нитрофталимид	0*	0,50	1,00	0*	0,19	0,24	XVIII	3-амино-6-нитро-N-метилфталимид	0*	0,27	0,37	0*	0,33	0,49
IV	3-диметиламинофталимид	0*	0,0	0,0	0*	0,0	0,0	XIX	3-диметиламино-N-метилфталимид	0*	0,0	0,0	0*	0,0	0,0
V	3-ацетиламино-6-диметиламинофталимид	0*	0,01 0,001 0,01	0,01 0,001 0,01	0*	0,01 0,001 0,01	0,01 0,001 0,01	XX	3-ацетиламино-6-диметиламино-N-метилфталимид	0*	0,01 0,001	0,01 0,001	0*	0,01 0,001	0,01 0,001
VI	4-оксифталимид		0,001	0,001		0,001	0,001	XXI	4-оксиметил-N-фталимид	1*	0,01 0,001	0,01 0,001	1*	0,01 0,001	0,01 0,001
								XXII	4-монофениламино-N-метилфталимид	1*	0,02	0,02	1*	0,02	0,02
								XXIII	4-дифениламино-N-метилфталимид	1*	0,02	0,02	1*	0,02	0,02
								XXIV	3-дифениламино-N-метилфталимид	3*	0,08	0,08		0,10	0,11
								XXV	3-монометилацетиламино-N-метилфталимид (0,70)	9*	0,91	10,1	12*	0,76	3,18
VII	3-диметиламино-6-аминофталимид		0,00	0,00		0,00	0,00	XXVI	3-диметиламино-6-амино-N-метилфталимид	10	0,00	0,00	10	0,00	0,00
VIII	3-ацетиламинофталимид		0,75	3,00		0,62	1,62	XXVII	3-ацетиламино-N-метилфталимид (1,02)	14*	0,75	3,00	11	0,78	3,50
IX	4-аминофталимид	17,5*	0,000	0,000		0,000	0,000	XXVIII	4-амино-N-метилфталимид	18*	0,000	0,000	22*	0,000	0,000
X	3-оксифталимид	25*	0,12	0,13	8*	0,26	0,33	XXIX	3-окси-N-метилфталимид (0,90)	37*	0,09	0,10	8*	0,08	0,08
XI	3,6-диаминофталимид	60*	0,000	0,000		0,000	0,000	XXX	3,6-диамино-N-метилфталимид	44	0,000	0,000	43	0,000	0,000
XII	3-ацетиламино-6-аминофталимид		0,000	0,000		0,000	0,000	XXXI	3-ацетиламино-6-амино-N-метилфталимид	61	0,000	0,000	55	0,000	0,000
XIII	3-аминофталимид	60	0,000	0,000		0,000	0,000	XXXII	3-амино-N-метилфталимид	63	0,000	0,000	61	0,000	0,000
XIV	3,6-диацетиламинофталимид	69*	0,22	0,28		0,22	0,28	XXXIII	3,6-диацетил-амино-N-метилфталимид (0,80)	65	0,24	0,32		0,21	0,27
XV	4-ацетиламинофталимид	78*	0,26	0,35		0,28	0,39	XXXIV	4-ацетиламино-N-метилфталимид (1,30)	85*	0,11	0,12		0,11	0,12

* Звездочкой отмечены значения $B_К$, измеренные нами.

от растворителя. Например $B_{к\ фос}/B_{к\ фл}$ у XXVII изменяется в пределах 0,01—17,5.

2) Сопоставление $B_к$ и $B_{к\ фос}/B_{к\ фл}$ показывает, что для некоторых соединений (XXV, VIII и XXVII, XIV и XXXIII, XV и XXXIV) снижение $B_к$ против 100% происходит в значительной степени именно за счет переходов с S' на T'. Например, для вещества XXV $B_к = 9\%$. Так как для этого соединения $B_{к\ фос} : B_{к\ фл} = 10{,}1$, то выход фосфоресценции равен 90%. Таким образом, выход суммарного излучения этого соединения в этиловом спирте при —180° близок к 100%. Это указывает на то, что низкий выход флуоресценции для раствора вещества XXV в этиловом спирте при +20° целиком обусловлен безызлучательными переходами с T' на S^0. Близость значения $B_{к\ с.\ и}$ к 100% у XXV в этиловом спирте при —180° свидетельствует о том, что при этих условиях отсутствует тушение как на S', так и на T'. Поэтому $B_{к\ фос}/B_{к\ фл}$ непосредственно дает значение r/p. В данном случае $r/p = 10$. Приведенный пример показывает, что вероятность перехода с лабильного уровня на метастабильный может превышать вероятность флуоресцентного перехода.

Таблица 2*

№№ п.п.	Вещество	Растворитель											
		Вода	Метиловый спирт	Этиловый спирт	Изопропиловый спирт	Бутиловый спирт	Изобутиловый спирт	Эфир	Ацетон	Бензол	н-гексан	Пропилбромистый углерод	Четыреххлористый углерод
XXIV	3-дифениламино-N-метилфталимид	0,06	0,11	0,08 / 3	0,13	0,11	0,14	0,12	0,08	0,11			0,08
XXVII	3-ацетиламино-N-метилфталимид	0,01 / 25	2,00 / 18	3,00 / 15	3,02 / 17	3,50 / 11	4,56 / 19	0,72	2,08	0,33	0,37	17,5	0,07
XXXII	3-амино-N-метилфталимид	0,001 / 47	0,000 / 58	0,000 / 63	0,001 / 61	0,000 / 61	0,000 / 68	0,001	0,001		0,001		0,000
XXXIII	3,6-диацетиламино-N-метилфталимид	0,004 / 70	0,16 / 62	0,32 / 65	0,25 / 63	0,27	0,25 / 80	0,01	0,03	0,00	0,01	0,11	0,000
XXXIV	4-ацетиламино-N-метилфталимид	0,01 / 77	0,10 / 98	0,12 / 85	0,15 / 90	0,12	0,14 / 84	0,05	0,09	0,10	0,06	0,17	0,000

* Над чертой приведены $B_{к\ (фос)}/B_{к\ фл}$, под чертой $B_к$.

3) Низкий выход фосфоресценции не является доказательством того, что r мало. Он может быть обусловлен большим температурным тушением на T'. Однако можно показать, что лишь небольшая доля возбужденных молекул теряет энергию путем безызлучательных переходов с T' на S^0.

Для производных фталимида $\tau_{изм}$ лежат в пределах одного порядка (0,7—1,3 сек.). Близость значений $\tau_{изм}$ для разных соединений либо предполагает близость значений $\tau_{ист}$ и одинаковое тушение на T', либо, при различном тушении на T', предполагает различные $\tau_{ист}$. Для веществ, у которых отсутствует тушение на T', $\tau_{ист}$ должны быть равны $\tau_{изм}$. Одинаковость $\tau_{изм}$ веществ с низкими $B_{к\,с.\,и}$ и $\tau_{изм}$ веществ с $B_{к\,с.\,и}$, приближающимися к 100%, при предположении близости $\tau_{ист}$ для различных веществ приводит к выводу об отсутствии сильного тушения на T' у обеих групп соединений при $-180°$. Второе предположение отвергается вычислением $\tau_{ист}$ по $\tau_{изм}$, которое приводит к неправдоподобно большим $\tau_{ист}$ для многих соединений.

6. Выводы. 1) В излучении исследованных производных фталимида коротковолновая фосфоресценция не была обнаружена ни при каких условиях.

2) Отношения $B_{к\,фос}/B_{к\,фл}$ имеют широкий диапазон значений и очень сильно зависят от среды.

3) Имеются случаи, когда тушение флуоресценции происходит, в основном, за счет большой вероятности перехода с S' на T'.

4) Как правило, внутримолекулярное тушение флуоресценции производных фталимида происходит не за счет перехода возбужденных молекул с S' на T'.

5) В общем случае внутримолекулярное тушение флуоресценции происходит на S'. При этом тушащие процессы на S' могут быть очень быстрыми по сравнению с излучательными переходами с S' на S^0.

6) Квантовые выходы флуоресценции являются результатом наложения различных внутримолекулярных процессов, параметры которых — независимые переменные.

Привлекая выходы люминесценции к изучению строения соединений, нужно учитывать каждый процесс в отдельности. В частности, необходимо учитывать значение вероятности перехода с лабильного уровня на метастабильный.

Авторы выражают глубокую благодарность руководителю работы акад. А. Н. Теренину за неизменный интерес к настоящей теме и доктору физ.-мат. наук Б. Я. Свешникову за ценные указания по методике измерений.

Поступило
15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951, стр. 354. [2] E. H. Gilmore, G. E. Gibson, D. S. McClure, Chem. Phys., **20**, № 5, 829 (1952). [3] А. Н. Теренин, Acta Physicochim. URSS, **18**, 220 (1943). [4] Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, **18**, 10, 879 (1948). [5] С. И. Вавилов, ДАН, **27**, 112 (1940).