

ЖУРНАЛ
ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

ТОМ XXIX

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ЗАВИСИМОСТЬ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ФТАЛИМИДОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ И СОБСТВЕННОЙ УПРУГОСТИ ПАРОВ¹

В. А. Яковенко и Л. Г. Пикулик

Флуорометрическим методом изучалась средняя длительность флуоресценции τ фталимидов в широком интервале изменения собственных упругостей паров и давлений посторонних газов в зависимости от температуры и частоты возбуждающего света. На основе полученного экспериментального материала произведен расчет количественных характеристик наблюдаемых явлений: среднего количества колебательной энергии, передаваемой при столкновениях молекул ΔE_1^* и коэффициента аккомодации α .

Изучению спектрально-люминесцентных характеристик возбужденных молекул в газовой фазе посвящено большое число работ [1]. При исследовании разреженных паров влияние внешних воздействий на возбужденные молекулы сведено до минимума, благодаря чему процессы, протекающие в возбужденном состоянии, можно изучать практически в «чистом» виде. Вместе с тем путем добавления посторонних газов можно в известных пределах задавать различную степень внешнего влияния на флуоресцирующие молекулы.

В работах [2, 3] впервые было обнаружено явление стабилизации возбужденных молекул молекулами посторонних газов и исследованы количественные характеристики наблюдаемого явления. При дальнейшем изучении этого явления [4] на примере производных фталимидов было обнаружено наряду с усилением флуоресценции явление ослабления флуоресценции посторонними газами.

В указанных работах, а также и в более поздних [5, 6] изучение характеристик, описывающих явление передачи колебательной энергии при столкновениях, производилось путем исследования влияния различных посторонних газов на квантовый выход флуоресценции. При этом, ввиду отсутствия необходимых данных по длительности возбужденного состояния, требуемые для расчета значения τ определялись чаще всего по тушению флуоресценции или путем экстраполяции отдельных значений длительности возбужденного состояния по спектру возбуждения.

Настоящая работа посвящена изучению процессов передачи энергии при столкновениях молекул фталимидов с молекулами посторонних газов, а также при столкновениях возбужденных и невозбужденных молекул друг с другом на основе флуорометрического исследования временных характеристик флуоресценции.

Объектами исследования выбраны некоторые производные фталимидов, являющиеся типичными представителями сложных молекул. Спектры флуоресценции, квантовый выход и длительность возбужденного состояния этих соединений в газовой фазе изучены ранее в работах [1, 7-9] и др. Все исследованные соединения предварительно прошли зонную очистку, использованные при исследовании газы также подвергались тщательной

¹ Доклад на XVIII совещании по люминесценции в г. Киеве.

очистке. При измерении были предприняты все меры предосторожности, чтобы исключить влияние рассеяного света и при больших упругостях — влияние реабсорбции, для чего подбирались соответствующие светофильтры, а также применялся наиболее благоприятный вариант возбуждения и наблюдения флуоресценции. Для исключения влияния посторонних газов, адсорбированных на стенках, кювета при откачке подвергалась тренировке путем многократного нагрева с последующим охлаждением.

Рассмотрим экспериментальные результаты. На рис. 1, а изображена зависимость длительности возбужденного состояния у 3,6-диаминофталимида от частоты возбуждения при разных давлениях пентана. Как видно из этого рисунка, в области постоянных значений τ ($\lambda_{\text{в}}=480-420$ нм) пентан не оказывает никакого влияния на длительность возбужденного состояния. Для длин волн возбуждения меньших 420 нм наблюдается возрастание τ , т. е. имеет место процесс стабилизации. Этот процесс в исследованном интервале частот возбуждения продолжается до значения длительности возбужденного состояния, которое соответствует величине постоянства τ для $\lambda_{\text{в}}=480-420$ нм. Причем для различных частот возбуждения стабилизация заканчивается при разных давлениях пентана. Максимальное значение давления пентана при $t=265^\circ\text{C}$ было равно 826 мм рт. ст.

Иная зависимость $\tau=f(\nu_{\text{в}})$ при добавлении пентана наблюдается у 3,6-тетраметилдиаминофталимида (рис. 1, б). У этого соединения наряду с возрастанием τ на коротковолновом участке возбуждения наблюдается явление уменьшения длительности возбужденного состояния на длинноволновом участке возбуждения. Причем переход от возрастания к уменьшению происходит при определенной частоте возбуждения, равной $22\,940\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{\text{в}}=436$ нм). Положение ее не зависит от температуры и рода постороннего газа и совпадает со значением частоты инверсии, определенной в работе [4] по влиянию посторонних газов на квантовый выход флуоресценции.²

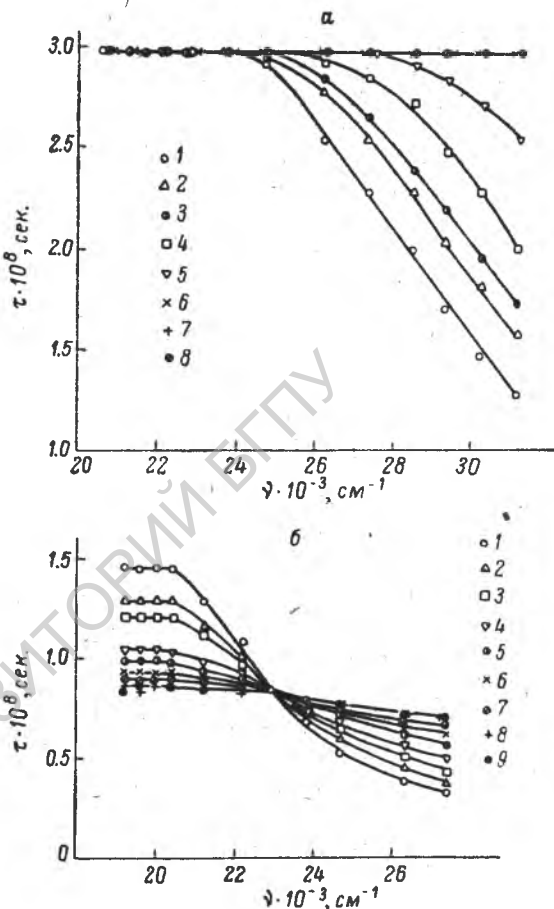


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего света при разных давлениях пентана.

а — 3,6-диаминофталиимид. Температура паров 265°C , упругость паров фталимида 0.25 мм рт. ст. Давление пентана в мм рт. ст.: 1 — 0, 2 — 12, 3 — 24, 4 — 46, 5 — 92, 6 — 138, 7 — 368, 8 — 826. б — 3,6-тетраметилдиаминофталиимид. Температура паров 245°C , упругость паров фталимида 0.3 мм рт. ст. Давление пентана в мм рт. ст.: 1 — 0, 2 — 10.5, 3 — 46, 4 — 88.5, 5 — 133, 6 — 177, 7 — 354, 8 — 537, 9 — 795.

² Нами определено значение частоты инверсии для этого соединения при исследовании влияния пентана и гелия на длительность возбужденного состояния.

Механизм обнаруженного явления такой же, как и в случае усиления и ослабления флуоресценции посторонними газами, и объясняется столкновениями между молекулами [2-5].

Известно, что в случае разреженных паров температурное равновесие молекул в возбужденном состоянии установиться не успевает. В результате этого при возбуждении частотой $\nu < \nu_{\text{инв}}$ молекулы в верхнем электронном состоянии попадают на уровень, расположенный ниже уровня, соответствующего среднему равновесному запасу колебательной энергии; при возбуждении частотой $\nu > \nu_{\text{инв}}$ молекулы будут иметь энергию, большую среднего значения. При столкновении с молекулами посторонних газов в первом случае происходит передача колебательной энергии от молекул посторонних газов к флуоресцирующим молекулам, в результате чего они увеличивают свой средний запас колебательной энергии. При этом растет вероятность безызлучательных переходов $d(E^*)$ и, следовательно, длительность возбужденного состояния падает. Средние вероятности излучательных переходов $A(E^*)$ для исследуемых веществ, как показано в работе [10], не изменяются. Во втором случае возбужденные молекулы в результате столкновений понижают свой средний запас колебательной энергии, что сопровождается уменьшением вероятности безызлучательных переходов и, следовательно, происходит возрастание длительности возбужденного состояния. При возбуждении частотой, равной частоте инверсии, средний запас колебательной энергии молекул будет соответствовать равновесному значению для данной температуры и посторонние газы в результате столкновений не могут изменить длительности возбужденного состояния.

Рассмотрим количественные характеристики указанного явления. Средние количества колебательной энергии $^3\Delta E^*$, передаваемой при столкновениях возбужденной молекулы с молекулой пентана, и коэффициент аккомодации α , рассчитанные по методу, описанному в [3, 5], даны в таблице. Здесь же представлены дефицит или избыток колебательной энергии возбужденной молекулы по сравнению с ее равновесным значением ΔE^* и эффективная энергия возбуждения для различных частот $E_{\text{эф}}$. В скобках приведены значения ΔE^* и α для соответствующих температур и частот возбуждения из работы [1].

Как видно из таблицы, в случае 3,6-диаминофталимида в основном наблюдается хорошее совпадение наших результатов с литературными данными. Небольшое отличие результатов, возможно, связано с использованием в расчетах несколько различающихся значений теплоемкостей пентана.⁴

В случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида положение иное. Если по литературным данным наблюдается значительное различие в передаваемых при столкновениях количествах и эффективности передачи энергии при $\nu_s > \nu_{\text{инв}}$ и $\nu_s < \nu_{\text{инв}}$, то по результатам наших исследований эффективность передачи энергии для обоих участков возбуждения различается не сильно.

Можно предполагать различные причины, вызывающие такие расхождения, например разные значения длительности возбужденного состояния, используемые при наших расчетах и в работе [10], а также то обстоятельство, что оценка τ по измерениям выхода на основе пропорциональности между этими величинами для паров не является достаточно строгой, как это показано теоретически [12] и экспериментально [9]. Примерно одинаковые количества передаваемой энергии, а также и эффективность ее передачи для частот возбуждения, равноудаленных от точки инверсии, следуют также из данных по зависимости длительности возбужденного состояния 3,6-тетраметилдиаминофталимида от собственной концентрации молекул.

³ Здесь и в дальнейшем используются обозначения, принятые в работе [1].

⁴ Нами использованы значения теплоемкостей пентана по данным [11].

Среднее количество колебательной энергии ΔE_i^* в см^{-1} , передаваемое при столкновении возбужденной молекулы с молекулами пентана и коэффициент accommodation α

3,6-Диаминифталимид

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_B = 380 \text{ нм}$ $E_{\text{эфф.}}^* = 26320 \text{ см}^{-1}$ $\Delta E^* = 4820 \text{ см}^{-1}$		365 27400 5900		350 28570 7070		330 30300 8800		320 31250 9750	
	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α
265	300	0.13	350 (300)	0.13 (0.12)	440	0.14	600 (500)	0.15 (0.15)	760	0.17
300	220	0.1	300	0.11	450	0.14	750	0.18	1050	0.23

3,6-Тетраметилдиаминифталимид

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_B = 520 \text{ нм}$ $E_{\text{эфф.}}^* = 20400 \text{ см}^{-1}$ $\Delta E^* = -2540 \text{ см}^{-1}$		430 20580 -2360		450 22220 -720		436 22940 0		420 23810 870		405 24680 1750		365 27400 4460	
	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α	ΔE_i^*	α
245 (243)	-615 (-135)	0.71 (0.18)	-436 (-100)	0.54 (0.13)	-110 0.45	0	—	195	0.66 500 (350)	0.84 (0.74)	1280 (1000)	0.85 (0.73)		
285	-540	0.61	-390	0.47	-140 0.55	0	—	160	0.52 440	0.72	1130	0.72		

Примечание. Значение частоты инверсии 3,6-диаминифталимидов $\nu_{\text{нв.}}$ $\approx 21500 \text{ см}^{-1}$, необходимой для определения ΔE^* , заимствовано из работы [1].

Таким образом, во всяком случае у 3,6-тетраметилдиаминофталимида, эффективность обмена энергии между молекулами в результате столкнове-

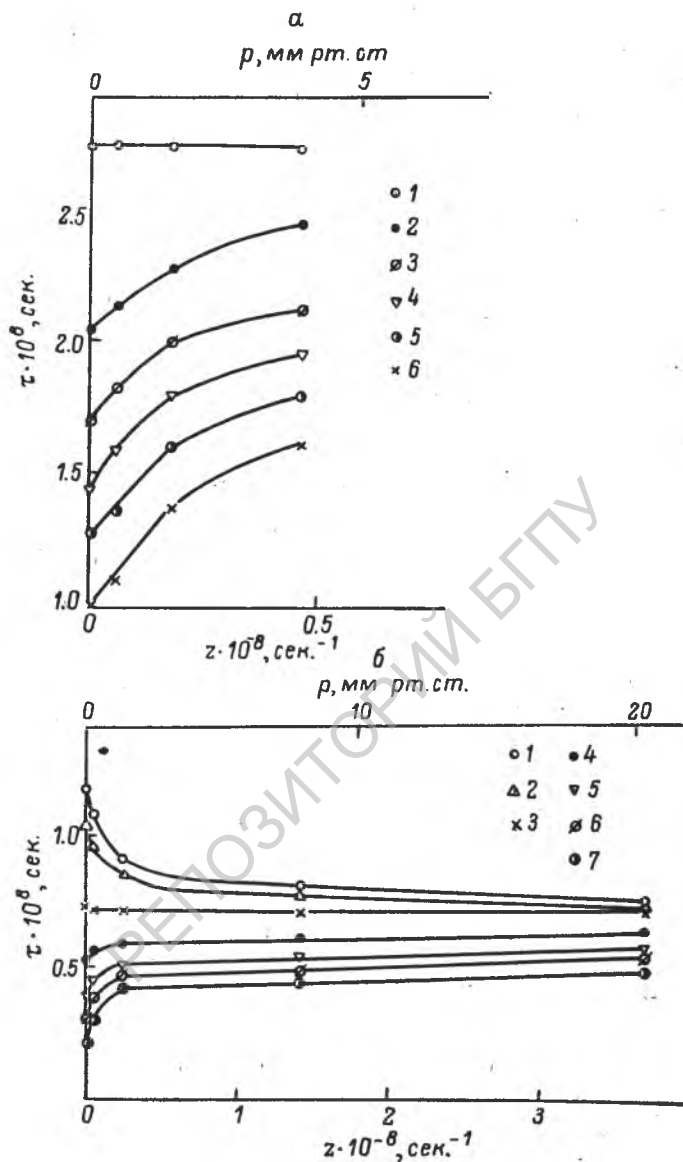


Рис. 2. Зависимость длительности возбужденного состояния от собственной уругости паров.

а — 3,6-диаминофталимид. Температура паров 300° С. 1 — $\lambda_v = 480-420$, 2 — 365, 3 — 350, 4 — 340, 5 — 330, 6 — 320 нм.
б — 3,6-тетраметилдиаминофталимид. Температура паров 285° С. 1 — $\lambda_v = 520-490$, 2 — 470, 3 — 436, 4 — 405, 6 — 365, 7 — 350 нм.

ния, как в случае ее дефицита у возбужденной молекулы, так и избытка не связана с направлением передачи энергии.

На рис. 2 изображена зависимость τ от числа столкновений между молекулами в секунду $^5 z$ при разных частотах возбуждения у исследованных

⁵ Расчет числа столкновений производился по известным газокинетическим формулам.

соединений.⁶ Вверху на графике указаны соответствующие упругости паров.

В случае 3,6-диаминофталимида (рис. 2, а) для длин волн возбуждения меньших 420 нм при постепенном увеличении собственной упругости паров наблюдается возрастание длительности возбужденного состояния, т. е. происходит процесс самостабилизации. У 3,6-тетраметилдиаминофталимида (рис. 2, б) при увеличении упругости паров также происходит самостабилизация возбужденных молекул. При этом наблюдается частота возбуждения, для которой τ не изменяется. Положение этой частоты совпадает с частотой инверсии. Следует отметить, что в случае самостабилизации, которая идет с большей эффективностью, чем стабилизация посторонними газами, полного «выравнивания» кривой зависимости $\tau = f(\nu_n)$ получить не удалось. Для получения полного «выравнивания», очевидно, необходимы исследования паров с более высокими упругостями, что практически затруднено как явлением реабсорбции, так и главным разложением вещества при больших температурах.

Детальное обсуждение результатов по зависимости длительности возбужденного состояния паров фталимидов от собственной концентрации молекул дано в работе [13].

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Зелинскому и И. И. Резниковой за предоставленные фталимиды.

Литература

- [1] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [2] Б. С. Непорент. ЖФХ, 13, 965, 1939.
- [3] Б. С. Непорент. ЖФХ, 24, 1219, 1950.
- [4] Н. А. Борисевич. ДАН СССР, 99, 695, 1954.
- [5] Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 1, 536, 1956.
- [6] Б. С. Непорент, С. О. Мирумянц. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 514, 1960.
- [7] Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Ключков. ДАН СССР, 92, 927, 1953.
- [8] Н. А. Борисевич, В. В. Зелинский, Б. С. Непорент. ДАН СССР, 94, 37, 1954.
- [9] Л. Г. Пикублик, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1496, 1968.
- [10] Н. А. Борисевич. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 562, 1963.
- [11] Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1963.
- [12] В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 19, 692, 1965.
- [13] В. А. Яковенко, Л. Г. Пикублик, М. Я. Костко. Ж. прикл. спектр., 10, 933, 1969.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1970 г.

⁶ Абсолютные значения длительности возбужденного состояния исследованных соединений, полученные в результате трех серий измерений, незначительно отличаются от значений, приведенных в работе [13].