

**ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

ТОМ X, № 6

отдельный оттиск

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»

МИНСК 1980

УДК 535.37

В. А. Яковенко, Л. Г. Пикулик, М. Я. Костко

ЗАВИСИМОСТЬ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПАРОВ ФТАЛИМИДОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ

Изучение основных характеристик флуоресценции молекул в газовой фазе обычно проводится в разреженных парах (см., например, [1]). Критерием разреженности паров является отсутствие столкновений между молекулами за время жизни возбужденного состояния. При этом в отличие от растворов, где за время жизни возбужденного состояния происходит быстрый обмен колебательной энергией между флуоресцирующими молекулами и молекулами растворителя, в разреженных парах молекулы за время жизни возбужденного состояния сохраняют приобретенный при поглощении света избыток колебательной энергии вплоть до акта испускания. В результате этого возникает зависимость безызлучательной дезактивации возбужденных молекул от частоты возбуждающего кванта. С ростом безызлучательной дезактивации происходит уменьшение длительности возбужденного состояния τ и квантового выхода флуоресценции γ . При этом, как показано нами в работе [2], за исключением некоторого систематического отклонения, лежащего в пределах ошибки измерений, наблюдается пропорциональное изменение квантового выхода и длительности возбужденного состояния в зависимости от температуры и частоты возбуждающего света.

Существенный интерес представляет изучение временных характеристик флуоресценции паров сложных молекул при больших давлениях для решения задачи по исследованию свойств молекул при постепенном переходе от разреженного пара к раствору. В настоящей работе изучается влияние на длительность возбужденного состояния собственной концентрации паров. В качестве объектов исследования использованы некоторые фталимиды, спектры и квантовый выход которых изучены ранее [1, 3, 4, 6]. Измерение длительности возбужденного состояния производилось на фазовом флуорометре Института физики АН БССР. Методика измерений описана в работе [2]. Все исследованные соединения предварительно прошли зонную очистку. Для исключения влияния посторонних газов, адсорбированных на стенках, кювета при откачке подвергалась тренировке путем многократного нагрева с последующим охлаждением. Для обрезания рассеянного света и уменьшения влияния реабсорбции, которое может возникнуть на коротковолновом крае полосы люминесценции, перед фотоумножителем, регистрирующим люминесценцию, устанавливались соответствующие светофильтры.

На рис. 1 представлена зависимость длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего света у 3,6-тетраметилдиаминофталимида при разных упругостях паров. Концентрация молекул в исследуемом случае изменялась в широких пределах (почти в 1000 раз). Зна-

чения собственной упругости паров при разных температурах, необходимые для расчета концентрации молекул, взяты из работы [5]. Длительность возбужденного состояния у этого вещества до давления порядка $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. не зависит в пределах ошибки измерений от собственной упругости паров.

Но, как видно из рисунка, уже при таких сравнительно небольших упругостях, как 0,28 мм рт. ст., длительность возбужденного состояния начинает зависеть от собственной упругости паров. При этом на длинно-

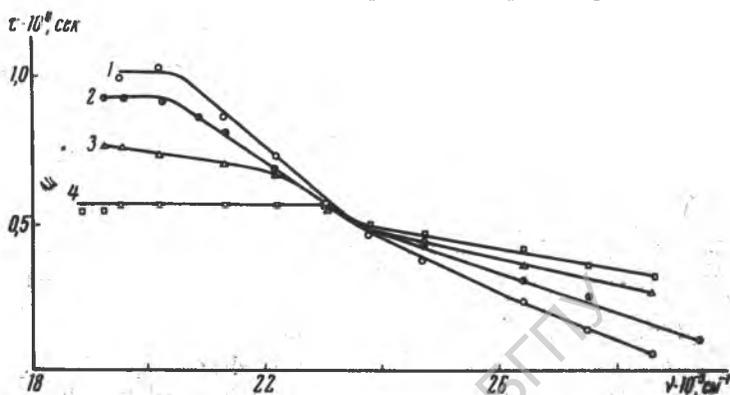


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего света $\tau = f(\nu_{\text{в}})$ у 3,6-тетраметилдиаминофталимида при упругостях (мм рт. ст.):

1 — 3,7 · 10; 2 — 0,28; 3 — 1,3; 4 — 31,7. Температура паров 285 °С

волновом участке возбуждения флуоресценции длительность возбужденного состояния уменьшается, на коротковолновом возрастает. Эффект усиливается по мере увеличения концентрации паров¹, т. е. наблюдается тенденция к выравниванию кривой зависимости $\tau = f(\nu_{\text{в}})$ относительно некоторой области частот возбуждения. Таким образом, в спектре возбуждения наблюдается небольшая область в районе $\lambda_{\text{в}} = 436$ нм, в которой происходит переход от уменьшения к возрастанию τ . Положение соответствующей частоты в спектре возбуждения не изменяется от температуры и совпадает с частотой инверсии, наблюдаемой при исследовании влияния посторонних газов на выход флуоресценции [1, 6].

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

Явление возрастания τ связано с передачей возбужденной молекулой части избытка колебательной энергии невозбужденной молекуле при столкновении, в результате чего уменьшается вероятность безызлучательных переходов. Уменьшение τ при увеличении концентрации паров — результат передачи энергии невозбужденными молекулами, запас колебательной энергии которых при возбуждении оказался меньше равновесного запаса колебательной энергии при данной температуре. При этом, очевидно, растет вероятность безызлучательных переходов и длительность возбужденного состояния падает.

Сходная кинетика процесса наблюдается и при изучении влияния посторонних газов на длительность возбужденного состояния. В этом

¹ Исследования при более высоких концентрациях молекул не производились, так как это связано с дальнейшим нагреванием паров, в результате чего возможно разложение вещества.

случае происходят столкновения возбужденных молекул с молекулами постороннего газа.

На рис. 2 изображена зависимость $\tau = f(\nu_B)$ при различных давлениях гелия. Как видно из рисунка, при изменении давления гелия до 65 мм рт. ст. τ в пределах ошибки опыта не зависит от давления. При дальнейшем увеличении давления гелия на длинноволновом участке возбуждения τ возрастает, а на коротковолновом падает. Обнаруживаемая при этом частота инверсии совпадает с определяемой по изменению собст-

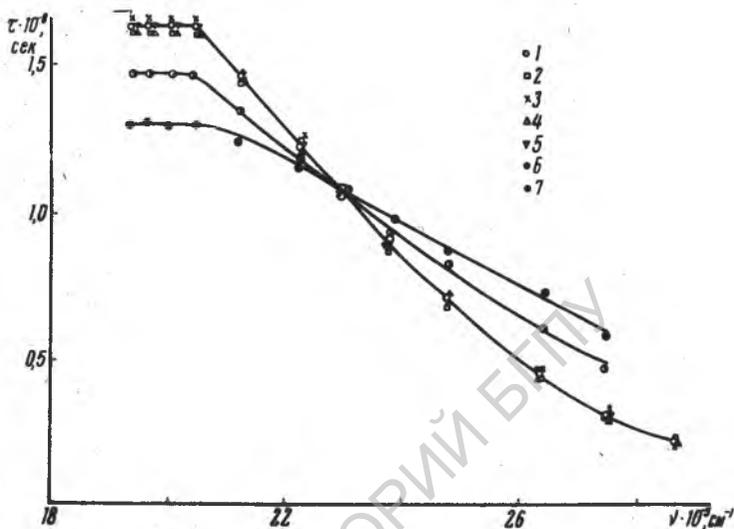


Рис. 2. Зависимость $\tau = f(\nu_B)$ у 3,6-тетраметилдиаминофталимида при давлении гелия (мм рт. ст.):

1 — без гелия; 2—0,67; 3—8,2; 4—31; 5—65; 6—163; 7—327. Температура паров 205 °С. Упругость паров $5,3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

венной упругости паров в предыдущих опытах. Следует указать, что в первом случае (при исследовании зависимости $\tau = f(\nu_B)$ при разных собственных упругостях) точка инверсии проявляется при гораздо более низких давлениях, чем при изучении влияния гелия. Это обстоятельство легко объясняется различной величиной колебательных теплоемкостей 3,6-тетраметилдиаминофталимида и гелия.

Зависимость $\tau = f(\nu_B)$ от собственной упругости паров у 3,6-диаминофталимида отличается от такой же зависимости у 3,6-тетраметилдиаминофталимида. У этого соединения (рис. 3) в значительной области длинноволнового возбуждения при собственных упругостях до 1,5 мм рт. ст. наблюдается независимость длительности флуоресценции по спектру возбуждения, на коротковолновом участке возбуждения наблюдается возрастание длительности флуоресценции. Такая же кинетика процесса наблюдается при влиянии посторонних газов на длительность флуоресценции этого соединения. При дальнейшем повышении собственной упругости паров от 1,5 до 3,9 мм рт. ст. в длинноволновой области возбуждения наблюдается незначительное падение длительности. У этого соединения точки инверсии не наблюдается. Это согласуется с данными работы [6] по влиянию посторонних газов на квантовый выход.

У 3-диметиламино-6-аминофталимида зависимость τ от концентрации начинается еще при более низких концентрациях, чем у двух предыдущих соединений. Эта зависимость начинает проявляться уже при собственной упругости паров, равной 0,021 мм рт. ст.

В таблице приведены значения собственных упругостей паров исследованных веществ p и граничные концентрации молекул c , при которых начинается проявление зависимости τ от концентрации, а также значения длительности возбужденного состояния τ , соответствующее некото-

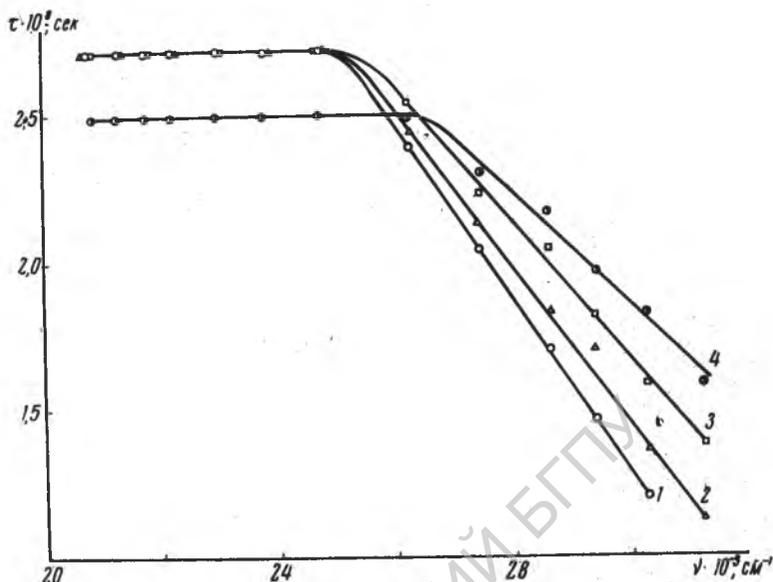


Рис. 3. Зависимость $\tau=f(\nu)$ у 3,6-диаминофталимида при упругостях (мм рт. ст.):

1— $2,3 \cdot 10^{-2}$; 2—0,5; 3—1,5; 4—3,9. Температура паров 300 °С

Граничные концентрации молекул и длительности возбужденного состояния фталимидов в зависимости от температуры и длины волны возбуждающего света

Вещество	Температура паров, °С	Давление паров p , мм рт. ст.	Концентрация $c \cdot 10^{19}$, см ⁻³	Время жизни возбужденного состояния $\tau \cdot 10^9$, сек	Время между столкновениями $\tau_{ст} \cdot 10^9$, сек	$\lambda_{в}$, нм
3,6-Тетраметилдиаминофталимид	245	0,30	4,57	7,7	4,94	436
	285	0,21	4,57	5,8	4,75	436
3,6-Диаминофталимид	265	0,5	9,4	28	1,47	405—480
	300	0,21	7,45	26,5	6	405—480
3-Диметиламино-6-аминофталимид	255	0,021	0,48	13,3	20	436

* Время между столкновениями рассчитано по известным газокинетическим формулам. Радиус молекулы оценен на основании структурной модели и для 3,6-тетраметилдиаминофталимида принят равным 5 Å, 3,6-диаминофталимида—4 Å, 3-диметиламино-6-аминофталимида—4,5 Å.

рому среднему участку спектра возбуждения, и среднее время между двумя столкновениями молекул $\tau_{ст}$.

Как видно из таблицы, зависимость τ от концентрации начинает проявляться уже при условии, когда $\tau_{ст}$ достаточно велико по сравнению с τ , т. е. процесс усиления и ослабления флуоресценции заведомо осуществляется без соударений между молекулами. Это обстоятельство позволяет утверждать, что взаимодействия между исследованными молекулами начинают проявляться при более низких концентрациях, чем это следовало бы ожидать из расчета по газокинетическим формулам. При этом расчеты показывают, что расстояния между молекулами достаточно велики. Можно, например, предположить, что в данном случае проявляются межмолекулярные взаимодействия, обнаруженные для некоторых фталимидов в работах [7, 8]. Однако, по-видимому, следует прежде всего обратить внимание на следующее очевидное обстоятельство.

В формулу расчета числа столкновений между молекулами входит средняя скорость молекул газа. В действительности же некоторая часть молекул газа будет иметь скорости, большие среднего значения. За счет этих более быстрых молекул возможно осуществление столкновений, приводящих к наблюдаемым эффектам. Как показывает расчет на основе распределения Максвелла газовых молекул по скоростям, часть молекул, лежащих в интервале скоростей $V_{ср} \leq V \leq \infty$, достаточно велика и составляет около 43% от общего их числа. Кроме того, существует также некоторая вероятность столкновений возбужденных молекул с невозбужденными, находящимися в момент возбуждения достаточно близко друг относительно друга.

Результаты по зависимости длительности возбужденного состояния сложных молекул в газовой фазе от собственной концентрации говорят о необходимости уточнения критерия разреженности паров. Как следует из наших измерений, разреженными парами при изучении флуоресценции следует считать пары с упругостями примерно в 10 раз меньшими, чем это следует на основании расчета по известным газокинетическим формулам.

Полученный нами экспериментальный материал по зависимости $\tau = f(v_{в})$ при разных температурах для разреженных паров позволяет рассмотреть вопрос об эквивалентности термического и оптического способов изменения энергии возбужденных молекул. Этот вопрос был впервые рассмотрен в работе [9]. Предложенный в этой работе метод предполагает использование данных по длительности возбужденного состояния. Однако ввиду отсутствия данных по τ из непосредственных флуорометрических измерений были использованы результаты, полученные косвенным методом по тушению флуоресценции паров посторонними веществами. В дальнейшем проводились подобные оценки эквивалентности термического и оптического способов изменения энергии возбужденных молекул исходя из данных по зависимости квантового выхода флуоресценции от температуры и частоты возбуждающего света [1]. Имеющийся в нашем распоряжении экспериментальный материал позволяет произвести эту проверку на основе прямых экспериментальных измерений.

На рис. 4 изображена зависимость величины $1/\tau = A(E^*) + d(E^*)$ от энергии возбуждающего кванта для 3,6-тетраметилдиаминофталимида при разных температурах. По оси абсцисс отложена частота поглощенного кванта для температуры паров 205 °С. Для более высоких температур (245, 285, 335 °С) к частоте возбуждающего кванта прибавлена соответственно величина 1160, 2320, 3770 $см^{-1}$. Как видно из рисунка, большинство точек хорошо укладывается на одну общую кривую, что свидетельствует об эквивалентности оптического и термического спосо-

бов изменения колебательной энергии молекулы. При этом рассчитанное значение колебательной теплоемкости паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида оказалось равным $29 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Полученное значение хорошо согласуется с литературными данными [1]. Колебательная теплоемкость этого соединения, определяемая различными методами, имеет величину 25, 30, $32,3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$.

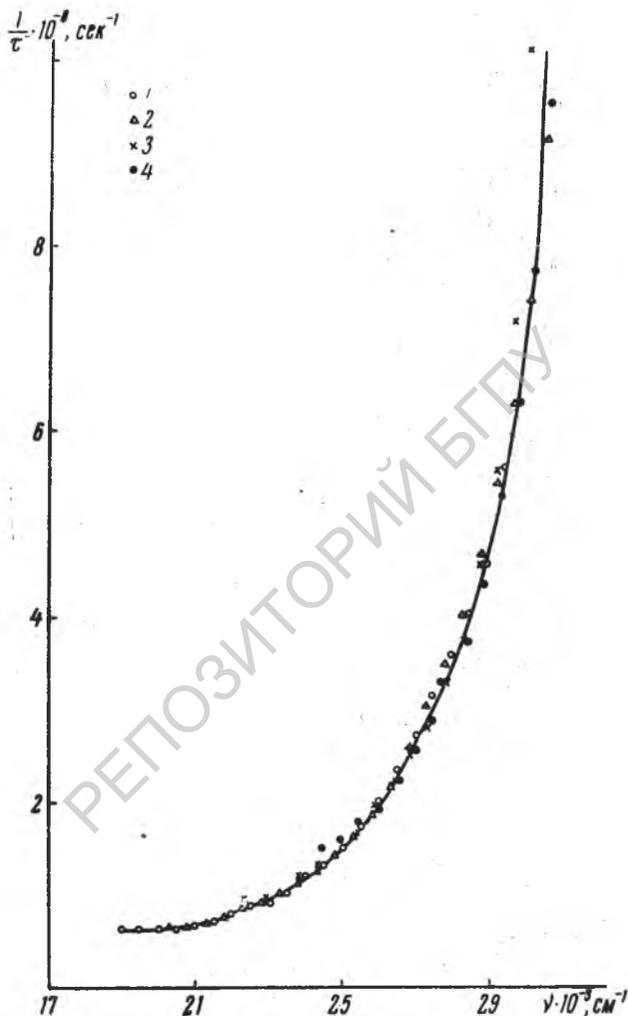


Рис. 4. Зависимость $1/\tau = A(E^*) + d(E^*)$ для разреженных паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида от частоты возбуждающего света. Упругость паров $(1,2-5,3) \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ Температура паров, $^{\circ}\text{C}$:

1—205; 2—245; 3—285; 4—335

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Зелинскому за предоставленные фталимиды.

Литература

1. Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
2. Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1496, 1968.

3. Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Клочков. ДАН СССР, **92**, 5, 1953.
4. Н. А. Борисевич, В. В. Зелинский, Б. С. Непорент. ДАН СССР, **94**, 1, 1954; Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., **21**, 36, 1966.
5. В. П. Клочков. ЖФХ, **30**, 12, 1956.
6. Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., **4**, 536, 1956.
7. Б. С. Непорент, В. П. Клочков. ДАН СССР, **114**, 524, 1957.
8. В. П. Клочков. Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 516, 1960.
9. Б. С. Непорент. ЖФХ, **21**, 1111, 1947.

Поступило в редакцию 28 ноября 1968 г.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ