

**ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

ТОМ XII, № 4

Отдельный оттиск

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»

МИНСК 1970

УДК 585.37

*Л. Г. Пикулик, А. Н. Севченко, В. А. Яковенко,
М. Я. Костко*

ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ МОЛЕКУЛ

Исследование флуоресценции сложных молекул в газовой фазе позволяет изучать спектральные характеристики как свободных молекул, так и молекул, испытывающих различную степень внешнего воздействия при добавлении посторонних газов (см., например, монографию Н. А. Борисевича [1]). Изучение влияния посторонних газов на флуоресценцию паров имеет существенное значение в выяснении механизма передачи колебательной энергии при столкновениях молекул и позволяет исследовать изменение свойств флуоресцирующих молекул при постепенном переходе от разреженных паров вплоть до жидкого состояния.

В работе [2] Б. С. Непорентом было обнаружено явление усиления флуоресценции паров анилина при добавлении к ним посторонних газов. При этом было показано, что указанное явление связано с процессом уменьшения вероятности безызлучательных переходов вследствие отдачи возбужденными молекулами избытка колебательной энергии посторонним частицам, т. е. происходит процесс стабилизации возбужденных молекул. В результате дальнейшего изучения этого явления в работе [3] на примере паров β -нафтиламина было определено среднее количество колебательной энергии, передаваемой молекуле постороннего газа, и в качестве меры эффективности передачи энергии введен коэффициент аккомодации α , характеризующий степень приближения распределения энергии между сталкивающимися частицами к тепловому равновесию.

Н. А. Борисевич в работе [4] при изучении влияния посторонних газов на флуоресценцию паров производных фталимида обнаружил наряду с усилением флуоресценции эффект ее ослабления. Это явление объяснено как результат передачи посторонними частицами колебательной энергии возбужденным молекулам. При этом для некоторых производных фталимида была обнаружена частота возбуждающего излучения ν_B , названная частотой инверсии, для которой происходит переход от ослабления к усилению флуоресценции. Дальнейшие работы в этом направлении [5, 6] посвящены изучению кинетики и количественных характеристик явления в зависимости от различных посторонних газов.

В указанных выше работах изучение процессов обмена колебательной энергии возбужденных молекул с молекулами посторонних газов производилось путем исследования зависимости квантового выхода флуоресценции γ от частоты возбуждающего излучения и числа столкновений возбужденной молекулы с молекулами посторонних газов в секунду z . При расчете количественных характеристик явления требовалось знание длительности возбужденного состояния для различных частот возбуждающего света. Ввиду отсутствия непосредственных флуоромет-

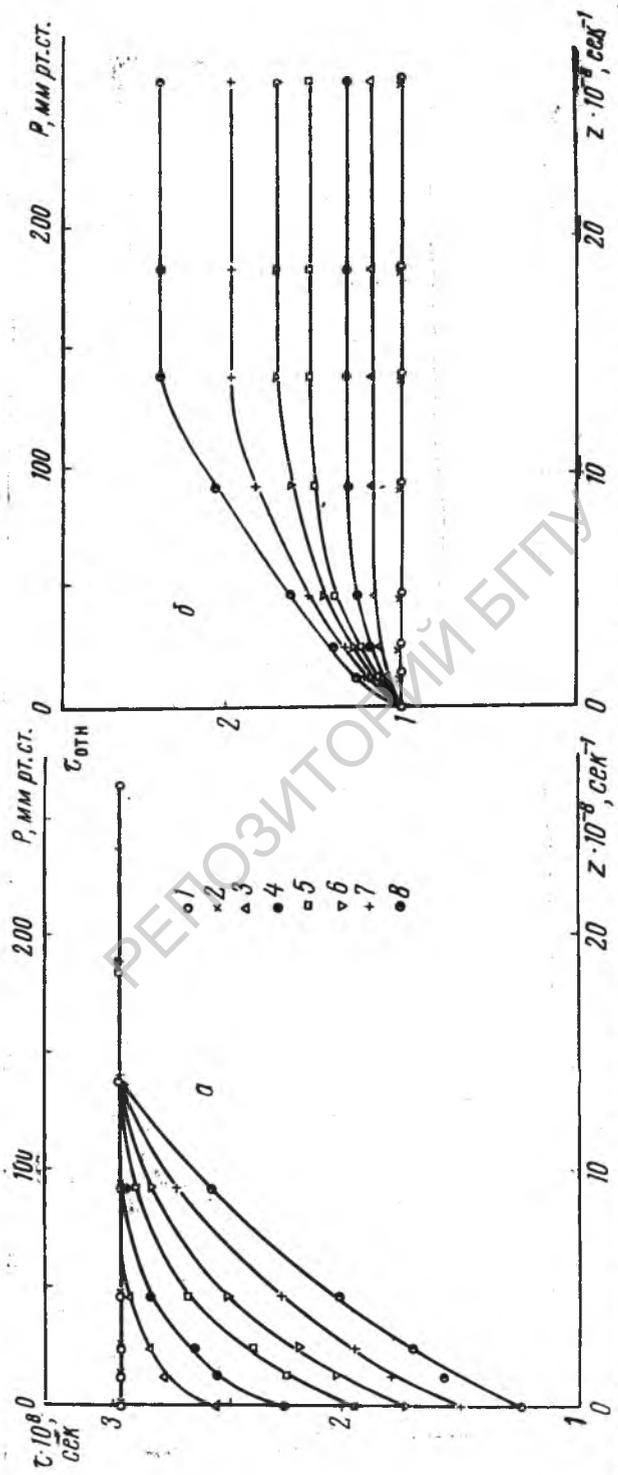


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния паров 3,6-диаминофталимида (а) и относительное изменение длительности возбужденного состояния (б) от давления пентана (температура паров 265°С, упругость 0,25 мм рт. ст.): 1— $\lambda_B = 480 \text{ нм}$; 2—420; 3—380; 4—365; 5—350; 6—340; 7—330; 8—320

рических измерений по спектру возбуждения необходимые для расчета значения длительности определялись косвенным путем: или по тушению флуоресценции посторонними газами, или экстраполяцией отдельных значений τ исходя из пропорциональности между γ и τ .

Настоящая работа посвящена изучению действия посторонних газов на длительность возбужденного состояния паров фталимидов, спектры, квантовый выход и длительность возбужденного состояния которых как в газовой, так и в конденсированной фазах изучались ранее [4—11]. Полученный нами экспериментальный материал по зависимости $\tau = f(\nu_{\text{в}})$ и $\tau = f(z)$ позволяет изучать количественные характеристики процессов передачи колебательной энергии на основе непосредственных флуорометрических измерений τ без привлечения дополнительных данных.

Методика измерений описана в работе [10]. С учетом относительно невысокой интенсивности свечения паров неоднократно производилась проверка воспроизводимости результатов опыта. Перед каждым экспериментом проводилось контрольное измерение τ флуоресценции эталонного раствора (3-аминофталимида в воде). Длительность возбужденного состояния паров антрацена, по данным исследований [12], для $\lambda_{\text{в}} = 365\text{--}313$ нм и температуры $200\text{--}300$ °C равна $5,7 \cdot 10^{-9}$ сек, а длительность, измеренная на нашем флуорометре, равна $5,9 \cdot 10^{-9}$ сек. Для исключения влияния термодиффузии, которая может возникнуть при градиенте температур внутри исследуемого объема с веществом, при измерении τ в присутствии посторонних газов использовалась ампула без отростка. При этом для каждой серии измерений готовились идентичные ампулы со строго определенной концентрацией флуоресцирующего вещества. Все исследованные фталимиды предварительно подвергались зонной очистке.

Рассмотрим результаты, полученные при исследовании длительности возбужденного состояния 3,6-диаминофталимида в зависимости от давления пентана. На рис. 1, а изображена зависимость τ от числа столкновений в секунду молекул фталимида с молекулами пентана для различных длин волн возбуждающего излучения¹.

Сверху на графике указаны соответствующие давления пентана. Как видно из рисунка, в области постоянных значений длительности возбужденного состояния (480—420 нм) пентан не оказывает никакого влияния на длительность, но, начиная с длин волн возбуждающего излучения, меньших 420 нм, наблюдается возрастание τ , т. е. имеет место процесс стабилизации возбужденных молекул. Характерно, что относительное изменение τ возрастает по мере увеличения частоты возбуждающего излучения, что иллюстрируется данными рис. 1, б, на котором изображена зависимость $\tau_{\text{отн}} = f(z)$ ($\tau_{\text{отн}} = \tau/\tau_0$, где τ — длительность возбужденного состояния при соответствующем давлении пентана, τ_0 — при отсутствии пентана). Процесс стабилизации продолжается до значения длительности возбужденного состояния, которое соответствует величине постоянства τ для $\lambda_{\text{в}} = 480\text{--}420$ нм. Причем для различных длин волн возбуждающего излучения он заканчивается при разных давлениях пентана. Например, для $\lambda_{\text{в}} = 380$ нм процесс стабилизации заканчивается при давлении пентана 60 мм рт. ст., для $\lambda_{\text{в}} = 320$ нм — при давлении пентана 140 мм рт. ст. При дальнейшем увеличении давления выше указанных значений в исследованном диапазоне частот возбуждения величина длительности не изменяется. Максимальное значение давлений пентана

¹ Расчет числа столкновений в секунду производился по известным газокинетическим формулам. Радиусы фталимидов оценены на основании структурных моделей молекул. Для 3,6-тетраметилдиаминофталимида радиус принят равным 5 Å, 3,6-диаминофталимида — 4 Å, радиус молекулы пентана, по литературным данным, равен 2,25 Å.

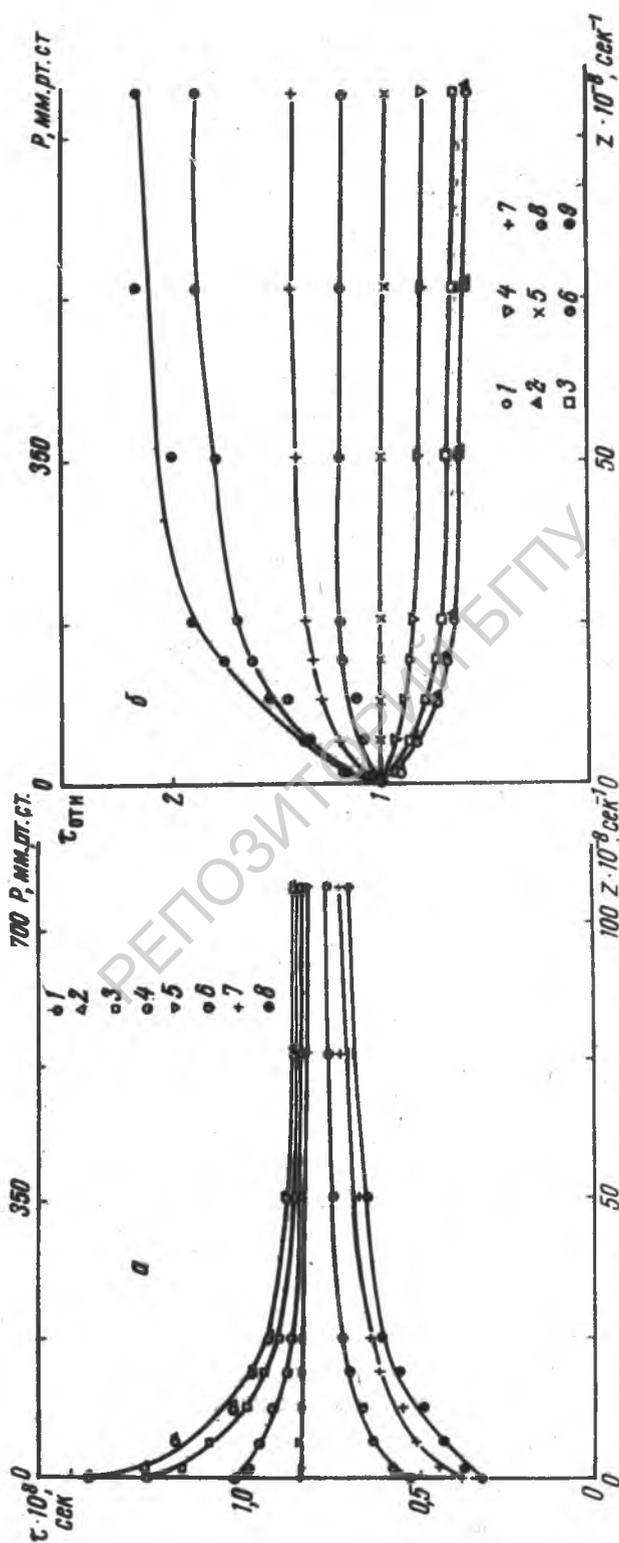


Рис. 2. Зависимость длительности возбужденного состояния паров 3,6-тетраметиламинофторида (а) и относительное изменение длительности возбужденного состояния (б) от давления пентана (температура паров 245°С, уругость 0,3 мм рт. ст.):

а) 1- $\lambda_B = 520 \text{ н.м.}$; 2-490; 3-470; 4-450; 5-436; 6-405; 7-380; 8-365; б) 1- $\lambda_B = 520 \text{ н.м.}$; 2-490; 3-470; 4-450; 5-436; 6-420; 7-405; 8-380; 9-365

для $t=265^\circ\text{C}$ составляло 826 мм рт. ст. Аналогичная зависимость $\tau=f(z)$ наблюдается и для других температур паров.

Иная зависимость $\tau=f(z)$ наблюдается у 3,6-тетраметилдиаминофталмида (рис. 2). Как видно из рисунка, для этого соединения наряду с возрастанием τ на коротковолновом участке возбуждения наблюдается уменьшение длительности возбужденного состояния на длинноволновом участке спектра поглощения, которое усиливается по мере уменьшения энергии возбуждающего кванта. Причем переход от возрастания к уменьшению длительности происходит при определенной частоте возбуждения, равной 22940 см^{-1} ($\lambda_b=436\text{ нм}$). Положение этой частоты, впервые обнаруженной по влиянию посторонних газов на квантовый выход флуоресценции паров и названной в работе [4] частотой инверсии $\nu_{\text{инв}}$, не зависит от температуры и рода постороннего газа.

В результате процесса стабилизации возбужденных молекул молекулами посторонних газов происходит «выравнивание» кривой зависимости $\tau=f(\nu_b)$ относительно значения τ , соответствующего частоте инверсии. Наиболее быстро процесс «выравнивания» происходит при небольших давлениях пентана. При возрастании давления процесс замедляется, и при давлении порядка 500 мм рт. ст. изменения в пределах ошибки измерений малозаметны.

Механизм обнаруженного явления изменения τ такой же, как и в случае усиления и ослабления флуоресценции посторонними газами, и объясняется столкновениями между молекулами. Явление возрастания τ при увеличении давления посторонних газов связано с передачей возбужденными молекулами избытка колебательной энергии молекулам посторонних газов при столкновении, в результате чего уменьшается вероятность безызлучательных переходов. Уменьшение длительности возбужденного состояния — результат передачи энергии молекулами посторонних газов флуоресцирующим молекулам, запас колебательной энергии которых при возбуждении оказался меньше равновесного запаса при данной температуре. При этом, естественно, растет вероятность безызлучательных переходов и длительность возбужденного состояния падает.

Полученный экспериментальный материал в основном согласуется с результатами исследований работ [4, 5].

Остановимся на некоторых количественных характеристиках данного явления. Численное значение коэффициента аккомодации α , как это уточнено в работе [5], определяется отношением фактически передаваемого количества энергии при столкновениях к вычисленному в предположении, что при столкновении устанавливается тепловое равновесие², т. е.

$$\alpha = \frac{\Delta E_1^*}{\Delta E_{1\text{выч}}^*} = \frac{(C_{\text{кол}} + C') \Delta E_1^*}{C' \Delta E^*},$$

где $C_{\text{кол}}$ и C' — теплоемкости паров исследуемых молекул и постороннего газа; ΔE^* — дефицит или избыток колебательной энергии возбужденной молекулы по сравнению с ее равновесным значением; ΔE_1^* — количество энергии, передаваемой при столкновении исследуемой молекулы с молекулой посторонних газов.

При этом рассматривается передача энергии молекуле как целому без учета процесса перераспределения энергии между различными степенями

² Здесь и в дальнейшем используются обозначения и терминология, принятые в работе [1].

свободы. Роль степеней свободы молекул — участников столкновения в процессе передачи энергии обсуждается в работах [6].

Среднее количество колебательной энергии ΔE_1^* , теряемой возбужденной молекулой при столкновении с молекулой посторонних газов (в случае избытка ее по сравнению с равновесным значением) или приобретаемой (в случае дефицита по сравнению с равновесным значением), и коэффициент аккомодации α для исследованных соединений приведены в таблице. Необходимые для расчета зависимости длительности возбужденного состояния от частоты возбуждения $\tau = f(\nu_B)$ приведены на рис. 3. Эффективная энергия возбуждения для различных частот $E_{\text{эф}}^*$, которая, особенно в случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида, имеет значительные отличия от энергии возбуждающего кванта на длинноволновом участке поглощения, определена на основании результатов работы [13]. Значения колебательных теплоемкостей паров фталимидов и пентана для соответствующих температур взяты из работ [1, 14, 15].

Отрицательные значения ΔE_1^* и ΔE^* в таблице означают дефицит колебательной энергии возбужденной молекулы относительно уровня, отвечающего тепловому равновесию молекул фталимида с окружающей средой, и, таким образом, указывают направление передачи энергии от молекулы постороннего газа к возбужденной молекуле; положительные значения — избыток колебательной энергии и, следовательно, обратное направление передачи энергии. В скобках даны значения ΔE_1^* и α для соответствующих температур и возбуждающего излучения из работы [1], которые получены по изучению влияния посторонних газов на квантовый выход флуоресценции.

На рис. 4 изображена зависимость среднего количества колебательной энергии ΔE_1^* , теряемой или приобретаемой при столкновении молекул, от частоты возбуждающего излучения у исследуемых соединений. Внизу на графике указаны также значения энергий ΔE^* .

Из результатов таблицы и графиков следует, что чем выше избыток или дефицит колебательной энергии ΔE^* возбужденной молекулы по сравнению с ее равновесным значением, тем большее количество ее ΔE_1^* теряется в результате акта столкновения с молекулой постороннего газа. Из таблицы также видно, что чем выше избыток энергии возбужденной молекулы, тем эффективнее он теряется при столкновениях, на что указывает возрастание в основном коэффициента аккомодации α .

Перейдем к сопоставлению полученных нами средних количеств колебательной энергии ΔE_1^* , передаваемых при столкновениях возбужденной молекулы с молекулами пентана, и коэффициентов аккомодации α с литературными данными.

Как видно из таблицы, в случае 3,6-диаминофталимида наблюдается хорошее совпадение наших результатов с данными, приведенными в работе [1]. В случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида обнаруживается некоторое отличие результатов, которое наиболее выражено на длинноволновом участке возбуждения (520 — 490 нм). Если, по литературным данным, наблюдается значительное отличие в величине колебательной энергии ΔE_1^* и эффективности передачи этой энергии в результате столкновения при возбуждении частотой $\nu_B > \nu_{\text{нвв}}$ и $\nu_B < \nu_{\text{нвв}}$, то по результатам наших исследований эффективность передачи энергии на обоих участках возбуждения различается не сильно.

Причиной таких расхождений, по-видимому, является различие значений теплоемкостей пентана, длительности возбужденного состояния τ ,

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

3,6-Дицинофталмид

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_B = 380 \text{ нм}$		365		350		330		320	
	$E_{\text{эф}}^* = 26520 \text{ см}^{-1}$	$\Delta E_I^* = 4820 \text{ см}^{-1}$	α	ΔE_I^*	α	ΔE_I^*	α	ΔE_I^*	α	ΔE_I^*
265	300	350 (300)	0,13 (0,12)	440	0,14	600 (500)	0,15 (0,15)	760	0,17	

3,6-Тетраметилдицинофталмид

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_B = 520 \text{ нм}$		450		436		420		405		365	
	$E_{\text{эф}}^* = 20400 \text{ см}^{-1}$	$\Delta E_I^* = -2540 \text{ см}^{-1}$	α	ΔE_I^*	α	ΔE_I^*	α	ΔE_I^*	α	ΔE_I^*	α	ΔE_I^*
245 (243)	-615 (-135)	0,71 (0,18)	-436 (-100)	0,45	0	195	0,66	500 (350)	0,84 (0,74)	1280 (1000)	0,85 (0,73)	

используемых в расчетах, а также не совсем строгая пропорциональность между γ и τ , как это отмечалось в работах [1, 11].

Примерно одинаковая эффективность обмена энергией при столкновениях как в случае ее передачи от возбужденных молекул к невозбужденным, так и при обратном протекании процесса вытекает из экспериментальных данных по самостабилизации паров, представленных в работе [14].

Следует отметить, что указанные особенности процесса обмена колебательной энергии между молекулами, по-видимому, не случайны. Так, известно, что постоянство квантового выхода [1, 16], а также длитель-

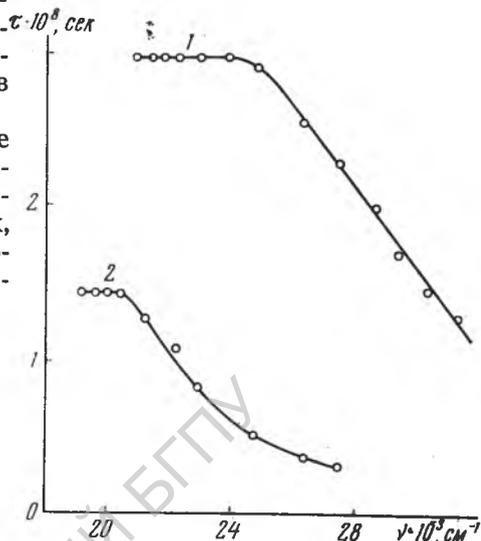


Рис. 3. Зависимость длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего излучения:

1—3,6-диаминофталимид, температура 265 °С, упругость паров 0,25 мм рт. ст.; 2—3,6-тетраметилдиаминофталимид, температура 245 °С, упругость паров 0,3 мм рт. ст.

ности свечения [17] в растворах при возбуждении в достаточно широкой области спектра поглощения свидетельствует об установлении термодинамического равновесия молекулы со средой за время возбужденного со-

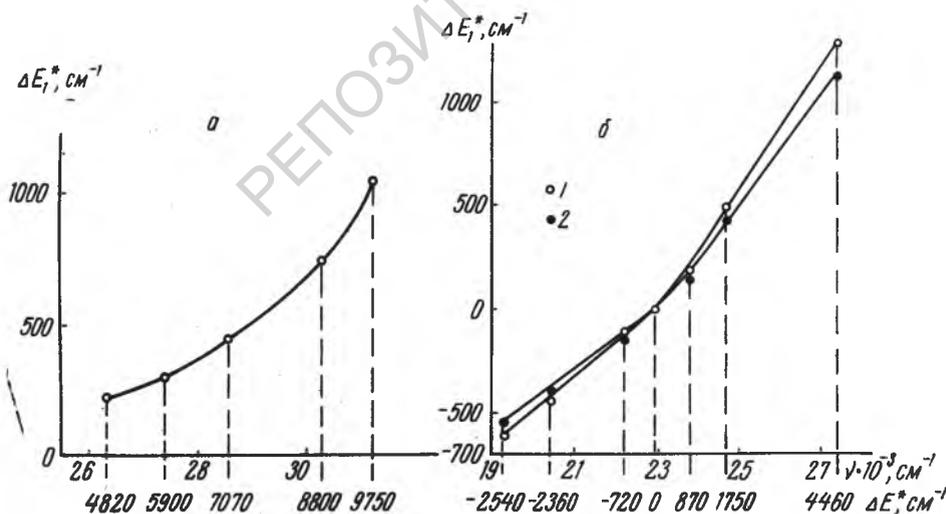


Рис. 4. Зависимость колебательной энергии ΔE_1^* от частоты возбуждающего излучения для столкновений молекул пентана с молекулами 3,6-диаминофталимида ($t=300^\circ\text{C}$) — а) и 3,6-тетраметилдиаминофталимида — б):
1— $t=245^\circ\text{C}$; 2— $t=285^\circ\text{C}$

стояния как в случае избытка, так и недостатка колебательной энергии, возникшего при поглощении кванта света.

Процессы стабилизации флуоресцирующих молекул молекулами растворителя осуществляются достаточно эффективно как в стоксовой, так и в антистоксовой области спектра возбуждения. Поэтому можно предпо-

лагать, что в случае влияния посторонних газов на пары флуоресцирующих молекул (начальная стадия процесса в сравнении со стабилизацией растворителем) эффективность передачи колебательной энергии в результате столкновений как при избытке энергии ($\nu_b > \nu_{инв}$), так и ее дефиците ($\nu_b < \nu_{инв}$) у возбужденной молекулы существенно не различается. С таким предположением согласуется полученный экспериментальный материал.

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. Минск, «Наука и техника», 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. Опт. и спектр., 8, 635, 1960; С. О. Мирумянц, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 8, 787, 1960.
7. Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Клочков. ДАН СССР, 92, 927, 1953.
8. Н. А. Борисевич, В. В. Зелинский, Б. С. Непорент. ДАН СССР, 94, 37, 1954.
9. М. Я. Костко, Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко. ЖПС, 6, 746, 1967.
10. В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик. Опт. и спектр., 1, 161, 1956; Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко. Сб. «Взаимодействие неравновесного излучения с веществом». Мн., «Наука и техника», 1965.
11. Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1496, 1968.
12. W. R. Ware, K. T. Cunningham. J. Chem. Phys., 43, 3826, 1965.
13. В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Сб. «Оптика и спектроскопия» (Люминесценция), 1963, стр. 23.
14. В. А. Яковенко, Л. Г. Пикулик, М. Я. Костко. ЖПС, 10, 933, 1969.
15. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1963.
16. А. Н. Севченко, Е. К. Круглик. Proceedings of the International Conference on Luminescence. Budapest, 254, 1966.
17. А. Н. Севченко, Л. Г. Пикулик, М. Я. Костко. ДАН СССР, 162, 57, 1965.

Поступило в редакцию 26 сентября 1969 г.