

**ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

ТОМ XIV, № 4

Отдельный оттиск

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»

МИНСК 1971

УДК 535.37

В. А. Яковенко

О ВРЕМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Изучение временных характеристик возбужденных состояний молекул в газовой фазе обычно проводят по тушению флуоресценции посторонними газами путем обработки результатов эксперимента по формуле Штерна — Фольмера или другими косвенными методами [1—5]. Следует отметить, что при этом всегда возникают трудности в оценке эффективности тушащих столкновений. Систематические исследования длительности возбужденного состояния сложных молекул в газовой фазе флуорометрическим методом практически отсутствуют.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению флуорометрическим методом длительности возбужденного состояния некоторых производных фталимидов [6—8], спектрально-люминесцентные характеристики которых изучены ранее [1]. Методика эксперимента описана в работе [6].

В случае флуоресценции разреженных паров непосредственные взаимодействия между молекулами сведены до минимума, в результате чего практически отсутствует межмолекулярное перераспределение энергии возбуждения. Следствием этого является тот факт, что свойства флуоресцирующих молекул зависят от запаса колебательной энергии. Эти особенности флуоресценции разреженных паров в отличие от растворов приводят, как показано теоретически в [1, 9], к многообразию временных характеристик, которые не всегда строго различают. В случае флуоресценции разреженных паров при стационарном режиме возбуждения необходимо различать среднее время жизни возбужденных молекул τ_1 , определяемое через средние вероятности излучательных и безызлучательных переходов $A(E^*)$ и $d(E^*)$,

$$\tau_1 = \frac{1}{A(E^*) + d(E^*)}$$

и среднее время жизни молекул, испускающих флуоресценцию τ ,

$$\tau = \frac{\int_{E^*} \frac{A(E^*)}{A(E^*) + d(E^*)} \rho^*(E^*) dE^*}{\int_{E^*} A(E^*) \rho^*(E^*) dE^*},$$

где $A(E^*)$ и $d(E^*)$ — вероятности излучательных и безызлучательных переходов с электронно-колебательного уровня E^* возбужденного состояния на уровни основного состояния; $\rho^*(E^*)$ — функция распределения возбужденных молекул по колебательным уровням.

В случае разреженных паров отношение квантового выхода γ к среднему времени жизни возбужденных молекул τ_1 равно средней вероятности $A(E^*)$. Однако время τ_1 экспериментально не определяется. Экспериментально, как показано в [1, 9], по тушению флуоресценции посторонними газами, а также на фазовом флуорометре при условии $\omega^2\tau^2(E^*) \ll 1$ (где ω — круговая частота модуляции) определяется среднее время жизни в возбужденном состоянии молекул, испускающих

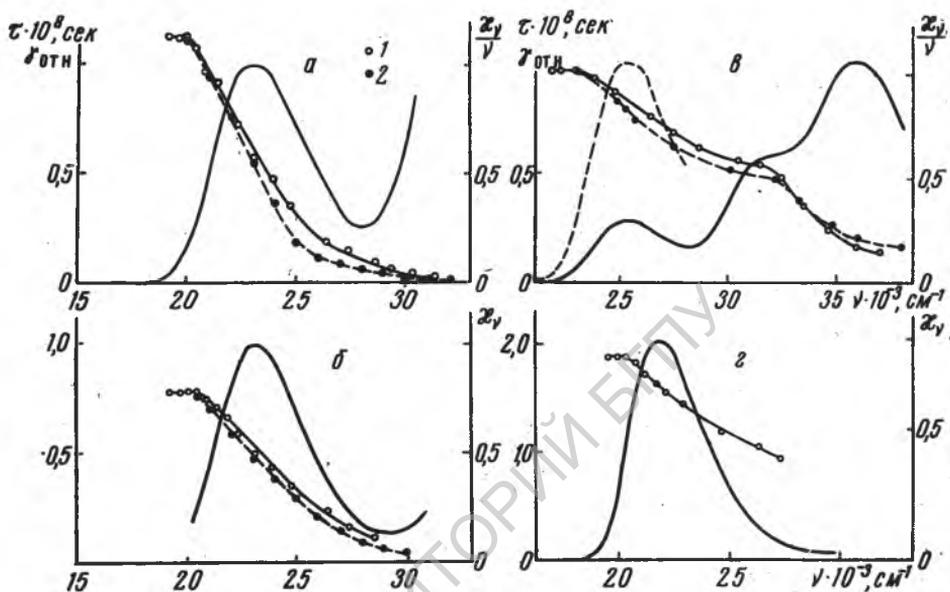


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния τ (1), относительного квантового выхода $\gamma_{отн}$ (2) от частоты возбуждающего света и спектр поглощения паров: а — 3,6-тетраметилдиаминфталимида (температура паров $T=558$ °К, упругость паров $p=4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.); б — 3-диметиламино-6-аминофталимида ($T=538$ °К, $p=3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.); в — 3-дифениламино-N-метилфталимида ($T=513$ °К, упругость паров задается температурой $T=473$ °К); г — 3,6-ди(монометиламино)-N-метилфталимида ($T=493$ °К, упругость паров задается температурой $T=433$ °К)

флуоресценцию, — τ . Различие между τ_1 и τ обусловлено в основном зависимостью вероятности $d(E^*)$ от высоты исходного возбужденного колебательного уровня и должно проявляться при сильной зависимости τ от частоты возбуждающего излучения.

Представляет интерес выяснение степени различия этих временных характеристик на основе полученного экспериментального материала. На рис. 1 представлена зависимость длительности возбужденного состояния производных фталимидов от частоты возбуждающего излучения. Здесь же приведена зависимость относительного квантового выхода от частоты возбуждения, а также спектры поглощения².

Остановимся на вопросе о пропорциональности между квантовым выходом и длительностью возбужденного состояния. Как видно из рисунка, наблюдаемые различия зависимости $\tau_{отн}(\nu_{в})$ и $\gamma_{отн}(\nu_{в})$ относительно близки, и, следовательно, отступления от пропорциональности между ними невелики. При этом необходимо также учесть как возможную причину отклонения от пропорциональности различие методики

¹ Это условие для нашего флуорометра выполняется.

² Спектры поглощения и квантовый выход взяты из работ [1, 10, 11].

эксперимента при определении τ и γ и неизбежные при этом погрешности, особенно при слабых свечениях и малом поглощении. Таким образом, экспериментально наблюдаемая пропорциональность (в пределах ошибки измерений) между τ и γ дает основание считать, что отношение γ/τ близко к значению средней вероятности излучательных переходов $A(E^*)$ [1] и, следовательно, $\tau = \tau_1$, т. е. среднее время жизни возбужденного состояния может измеряться флуорометрически.

Как видно из представленного рисунка, для изучаемых производных фталимидов в крайней длинноволновой области спектра поглощения, включая и антистоксово возбуждение, длительность возбужденного состояния постоянна. При дальнейшем увеличении частоты возбуждающего света τ быстро уменьшается. На примере паров 3-дифениламино-N-метилфталимида, для которого изучена зависимость $\tau = f(\nu_B)$ для трех полос поглощения, видно, что характер изменения длительности при возбуждении молекул в различные электронные состояния несколько различен.

Необходимо отметить, что в области постоянства τ для 3,6-тетраметилдиаминофталимида, по расчетным данным [12], эффективная энергия возбуждения молекул $E_{\text{эф}}^*$ отличается от энергии возбуждающего кванта $h\nu$ и имеет постоянное значение. На основании этих результатов естественно предположить, что у исследованных производных фталимидов эффективная энергия возбуждения в области независимости τ от ν_B имеет постоянное значение. В остальной части полосы поглощения эффективная энергия возрастает с увеличением энергии возбуждающих квантов и длительность возбужденного состояния уменьшается с ростом запаса колебательной энергии. Для некоторых других соединений (антрахинон, пирен, антрацен) [12, 13] в крайней длинноволновой области возбуждения $E_{\text{эф}}^*$ также отличается от частоты возбуждающего излучения.

В случае 3,6-диаминофталимида также имеется область независимости $E_{\text{эф}}^*$ от ν_B [11]. Однако область постоянства τ для этого соединения несколько больше, чем область постоянства $E_{\text{эф}}^*$.

Известно, что в общем случае зависимость длительности возбужденного состояния по спектру возбуждения обусловлена зависимостью вероятностей излучательных и безызлучательных переходов от запаса колебательной энергии возбужденных молекул. Для исследуемых соединений вероятности излучательных переходов практически не зависят от запаса колебательной энергии [1], и, следовательно, зависимость $\tau = f(\nu_B)$ обусловлена зависимостью $d(E^*) = f(\nu_B)$. Учитывая, что отклонения от пропорциональности между γ и τ невелики, можно оценить вероятности излучательных и безызлучательных переходов. Рассчитанные вероятности излучательных переходов в пределах ошибки опыта не зависят от температуры и близки по значениям к опубликованным в литературе.

Остановимся на вопросе о температурном тушении флуоресценции. Зависимость длительности возбужденного состояния от температуры $\tau = f(T)$ для исследуемых веществ (рис. 2) имеет разнообразный характер. В случае 3,6-тетраметилдиамино- и 3-диметиламино-6-аминофталимида (рис. 2, а и б) наблюдается примерно одинаковое тушение для всех частот первой полосы поглощения (включая и антистоксово возбуждение).

Несколько отличной оказалась зависимость $\tau = f(T)$ у 3,6-диаминофталимида. В некотором интервале температур для длинноволнового и антистоксова возбуждения ($\lambda_B = 490-420$ нм) тушение отсутствует, при

дальнейшем увеличении температуры наблюдается слабое тушение. По мере возрастания частоты возбуждающего излучения температурное тушение растет. Для 3-дифениламино-N-метилфталимида (рис. 2) величина температурного тушения увеличивается по мере возрастания частоты возбуждения. Полученные в настоящей работе данные зависимости длительности возбужденного состояния фталимидов от температуры в основном повторяют характер температурного тушения флуорес-

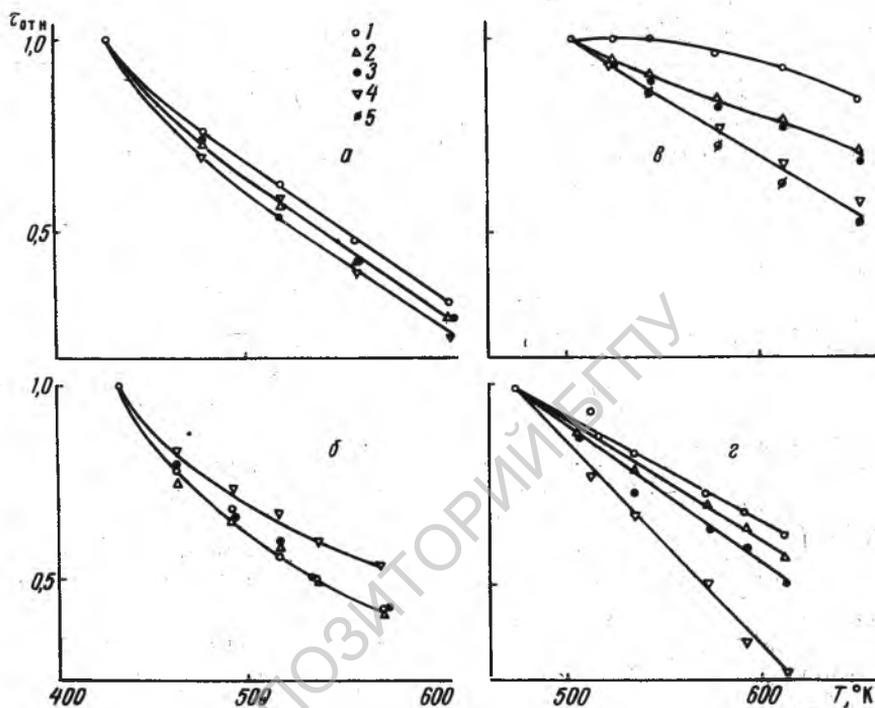


Рис. 2. Зависимость относительной длительности возбужденного состояния $\tau_{отн}$ паров фталимидов от температуры T для различных длин волн возбуждающего света: а — 3,6-тетраметилдиаминофталимид ($1 - \lambda_{в} = 470$ н.м., 2 — 436, 3 — 405, 4 — 365); б — 3-диметиламино-6-аминофталимид ($1 - \lambda_{в} = 520$ н.м., 2 — 470, 3 — 436, 4 — 405); в — 3,6-диаминофталимид ($1 - \lambda_{в} = 490-420$ н.м., 2 — 380, 3 — 365, 4 — 330, 5 — 320); г — 3-дифениламино-N-метилфталимид ($1 - \lambda_{в} = 436$ н.м., 2 — 365, 3 — 330, 4 — 300)

ценции, определяемого по изучению квантового выхода [14]. Совместное изучение длительности возбужденного состояния в зависимости от частоты возбуждающего света и температуры позволяет определить колебательные теплоемкости молекул.

Для таких молекул, как производные фталимидов, можно считать [15], что перераспределение энергии по колебательным степеням свободы осуществляется достаточно полное. Характеристики возбужденной молекулы в этом случае будут определяться лишь ее энергией, независимо каким способом (оптическим или термическим) эта энергия получена. Исходя из эквивалентности оптического и термического способов возбуждения, можно вычислить колебательные теплоемкости молекул [3, 7].

Значения теплоемкостей $C_{кол}^T$ исследуемых соединений для первых полос поглощения, определенных по зависимости длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего света и температуры по методу, предложенному в работе [3], приведены в таблице. Здесь же

приведены колебательные теплоемкости $C_{\text{кол}}$, определенные по зависимости квантового выхода от частоты возбуждающего света и температуры, а также вычисленные теоретически ³ $C_{\text{равн}}$.

Колебательные теплоемкости паров производных фталимидов

Вещество	Колебательные теплоемкости, $\text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$		
	$C_{\text{кол}}^{\text{т}}$	$C_{\text{кол}}$	$C_{\text{равн}}$
3,6-Тетраметилдиаминфталимид	29,6	25	32,3
3-Диметиламино-6-аминофталимид	24	22	25,5
3,6-Диаминфталимид	19,5	19	
3-Дифениламино-N-метилфталимид	42	40	
3,6-Тетраметилдиамино-N-метилфталимид	33		
3,6-Ди(монометиламино)-N-метилфталимид	21		

Как показывает сравнение, вычисленные колебательные теплоемкости находятся в хорошем соответствии с имеющимися литературными данными.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность Л. Г. Пикулику за предоставленную тему и руководство настоящей работой, а также В. В. Зелинскому 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, 983, 1939.
3. Б. С. Непорент. ЖФХ, 21, 1111, 1947.
4. А. А. Шишловский. ДАН СССР, 15, 29, 1937.
5. Н. А. Борисевич. Труды Института физики и математики АН БССР, вып. I, 94, 1956.
6. Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1496, 1968.
7. В. А. Яковенко, Л. Г. Пикулик, М. Я. Костко. ЖПС, 10, 933, 1969.
8. Л. Г. Пикулик, А. Н. Севченко, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. ЖПС, 12, 682, 1970.
9. В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 19, 692, 1965.
10. Н. А. Борисевич. Канд. дисс. ГОИ, 1957.
11. Н. А. Борисевич, В. Т. Павлова. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1305, 1968.
12. В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., сб. «Люминесценция», 1, 22, 1963.
13. В. А. Толкачев. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 584, 1963.
14. В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., сб. «Люминесценция», 1, 16, 1963.
15. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах». М.—Л., «Наука», 1966, стр. 55.

Поступило в редакцию 16 мая 1970 г.

³ Колебательные теплоемкости $C_{\text{кол}}$ и $C_{\text{равн}}$ взяты из работы [1].