

**ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ**

ФИЗИКА

Отдельный оттиск

4.73

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

УДК 535.371

Л. Г. ПИКУЛИК, В. А. ЯКОВЕНКО

ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ АНТИСТОКСОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Флуориметрическим методом исследована зависимость средней длительности флуоресценции τ разреженных паров сложных молекул по спектру поглощения при антистоксовом возбуждении. В качестве объектов исследования использованы некоторые производные фталимида. Установлено, что для изученных соединений средняя длительность флуоресценции во всей исследованной области антистоксова возбуждения сохраняет постоянное значение. Это согласуется с результатами исследований зависимости квантового выхода флуоресценции в газовой фазе от частоты возбуждающего света по литературным данным. Зависимость длительности свечения от температуры при антистоксовом возбуждении такая же, как и в прилегающей стоксовой области.

Известно, что в случае разреженных паров истинный запас колебательной энергии молекулы в верхнем электронном состоянии характеризует эффективная энергия возбуждения $E_{\text{эф}}^*$, которая для исследованных соединений в антистоксовой области значительно отличается от энергии возбуждающего кванта и имеет постоянное значение. Установленная независимость τ от $\nu_{\text{в}}$ подтверждает положение о том, что молекулы, возбужденные в антистоксовой области, при условии постоянства колебательной энергии не отличаются по своим свойствам от молекул, возбужденных в прилегающей длинноволновой стоксовой области.

Зависимость длительности флуоресценции растворов сложных молекул от частоты возбуждающего света при разных температурах исследована в работах [1, 2]. В этих работах показано, что при комнатных температурах наблюдается постоянство длительности свечения при возбуждении как в стоксовой, так и в антистоксовой областях спектра поглощения. Эта закономерность связана с сохранением формы и положения полосы флуоресценции, а также с постоянством квантового выхода флуоресценции, что в общем случае является следствием высокой эффективности обмена колебательной энергии в растворах между возбужденными молекулами и молекулами растворителя [3, 4].

В последнее время в работе [2] при низких температурах обнаружено падение длительности флуоресценции при возбуждении свечения в антистоксовой области спектра. Указанное явление, как показано в [2], связано с образованием в замороженных растворах некоторой доли новых центров свечения, отличных от основной части молекул, определяющих спектральные характеристики свечения при возбуждении в стоксовой области спектра.

Исследования антистоксовой флуоресценции разреженных паров сложных молекул представлены в работах [5—11]. Так, в работе [10] на основе изучения универсального соотношения между спектрами испускания и поглощения применительно к молекулам, флуоресцирующим в газовой фазе, а также путем непосредственных измерений квантового выхода в зависимости от длины волны возбуждающего света установлено постоянство выхода в антистоксовой области возбуждения для тщательно очищенных соединений фталимидов. Показано, что ранее наблю-

давшееся падение квантового выхода при антистоксовом возбуждении следует связать с наличием посторонних примесей, которые завышали очень слабое поглощение флуоресцирующего вещества в антистоксовой области.

В работе [6] при изучении влияния кислорода на флуоресценцию производных фталимида показано, что флуоресценция, возбужденная в антистоксовой области, испытывает такое же температурное тушение, как и флуоресценция, возбужденная в прилегающей стоксовой области.

Эти факты давали основание предполагать, что длительность возбужденного состояния не зависит от $\lambda_{\text{э}}$ в антистоксовой области возбуждения. На основании обобщения известного экспериментального материала в монографии [11] сделан вывод, что молекулы, возбужденные в антистоксовой области поглощения, не отличаются по своим энергетическим свойствам от молекул, возбужденных в прилегающей длинноволновой стоксовой области. Вместе с тем в монографии [11] отмечается, что поскольку в случае разреженных паров при возбуждении флуоресценции частотами, меньшими частоты электронного перехода, в поглощении перестают участвовать молекулы, энергия которых $E < h\nu_{\text{эл}} - h\nu_{\text{в}}$ (антистоксово возбуждение), то при возбуждении свечения такими частотами в принципе можно ожидать изменения спектров флуоресценции, квантового выхода и длительности возбужденного состояния.

Прямые экспериментальные измерения средней длительности возбужденного состояния сложных молекул в газовой фазе при антистоксовом возбуждении отсутствуют. Настоящая работа посвящена флуорометрическому изучению длительности свечения в газовой фазе при антистоксовом возбуждении. Методика измерений частично описана в работе [12]. Для повышения чувствительности установки использовался фотоумножитель ФЭУ-79, максимум спектральной чувствительности которого расположен в области свечения исследуемых соединений. Фотоумножитель подбирался с наименьшей спектральной плотностью шумов на рабочей частоте модулятора флуорометра. Для улучшения монохроматичности возбуждающего излучения использовался двойной призмный монохроматор ДМР-4. В качестве источников света использовались лампы ДКСШ-1000-2 и ДРШ-1000. Рассеяние возбуждающего света на кювете с исследуемыми парами может уменьшить истинную длительность возбужденного состояния, особенно в области слабых свечений. Были предприняты специальные меры для уменьшения влияния рассеянного света путем тщательной экранировки возможных световых бликов, чернения всех элементов системы и печей нагревателей. Светофильтры, стоящие на фотоумножителе, обрезая рассеянный возбуждающий свет, пропускали только длинноволновую часть полосы флуоресценции. Как показано в работе [12], длительность свечения производных фталимида в газовой фазе несколько изменяется по спектру испускания. Однако уменьшение τ длинноволновой части спектра составляет небольшую величину от τ среднего участка спектра. Этот небольшой эффект в данной работе при измерении не учитывался. Кюветы для измерения подвергались тщательной и всесторонней обработке для создания наиболее чистых условий для эксперимента. Все исследованные соединения проходили специальную очистку путем многократной перекристаллизации и последующей сублимации в вакууме при разных температурах. Для измерений использовалась средняя фракция. Повышение интенсивности флуоресценции осуществлялось путем увеличения упругости паров до 40—100 н/м². Однако и в предельных случаях интервал времени между столкновениями, оцененный по газокинетическим форму-

лам, был меньше, чем длительность возбужденного состояния, то есть исследуемые пары были разреженными.

На рис. 1 представлена длинноволновая область зависимости длительности свечения от частоты возбуждающего света у фталимидов. Здесь же приведены спектры флуоресценции ($\frac{W_\nu}{\nu^4}$) и поглощения ($\frac{x_\nu}{\nu}$). Для 3,6-диаминофталимида (рис. 1, г) приведен также относительный квантовый выход¹⁾. Исследования τ в широком диапазоне изменения ν_ν в стоксовой области возбуждения представлены в работе [15].

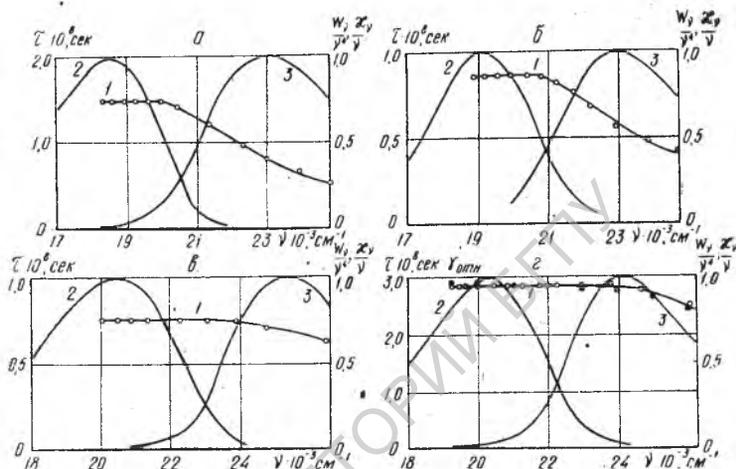


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния по спектру возбуждения (1), спектры флуоресценции (2) и поглощения (3) паров:

а — 3,6-тетрамилдиаминофталимида, $T = 508^\circ\text{K}$, упругость паров 95 н/м^2 ;
 б — 3-диметиламино-6-аминофталимида, $T = 508^\circ\text{K}$, упругость паров 97 н/м^2 ;
 в — 3-дифениламино-N-метилфталимида, $T = 573^\circ\text{K}$, упругость паров задается температурой $T = 513^\circ\text{K}$; г — 3,6-диаминофталимида, $T = 573^\circ\text{K}$, упругость паров 40 н/м^2 , ● — относительный квантовый выход

Как видно из рисунков, во всех случаях наблюдается сходная картина изменения длительности свечения. Имеется как область уменьшения τ при увеличении ν_ν , так и область постоянства τ при различных ν_ν .

Известно, что величина длительности возбужденного состояния определяется вероятностями излучательных $A(E^*)$ и безызлучательных $d(E^*)$ переходов молекул из возбужденного электронного состояния в основное. В случае разреженных паров молекулы сохраняют в течение времени жизни возбужденного состояния приобретенный в процессе возбуждения запас колебательной энергии. В результате вероятности излучательных и безызлучательных переходов, а следовательно, и длительность свечения будут определяться этим запасом энергии. Так как для сложных молекул характерно практически постоянство вероятностей $A(E^*)$, то величина длительности возбужденного состояния определяется зависимостью $d(E^*)$ от запаса колебательной энергии возбужденного состояния.

Уменьшение длительности свечения при увеличении ν_ν в стоксовой области спектра практически пропорционально изменению квантового выхода [12, 15] и связано с возрастанием $d(E^*)$, как показано в рабо-

¹⁾ Спектры поглощения и квантовый выход исследованных соединений взяты из работ [11, 13, 14].

тах [5—11]. При переходе в антистоксову область возбуждения (за начало антистоксовой области мы считаем частоту, соответствующую точке пересечения спектров флуоресценции и поглощения) у всех исследованных соединений наблюдается достаточно значительная область постоянства τ . Следует отметить специфику возбуждения в этой области. Как установлено в работах [8, 16], истинный запас колебательной энергии молекулы в верхнем электронном состоянии определяется эффективной энергией возбуждения $E_{\text{эф}}^*$, которая в силу селективности отбора молекул при поглощении может отличаться от энергии возбуждающего кванта $h\nu$. Для 3,6-тетраметилдиаминофталимида и 3-диметиламино-6-аминофталимида (рис. 1, а, б) $E_{\text{эф}}^*$ в длинноволновой области возбуждения значительно отличается от энергии $h\nu$ и имеет постоянное значение [8, 16]. Таким образом, молекулы, возбужденные в исследованной антистоксовой области, независимо от энергии поглощенного кванта имеют одинаковый запас колебательной энергии в верхнем электронном состоянии, в результате чего и наблюдается постоянство длительности возбужденного состояния.

Для 3-дифениламино-*N*-метилфталимида и 3,6-диаминофталимида (рис. 1, в, г) участок постоянства τ более значительный, чем для первых двух соединений. В случае 3,6-диаминофталимида он начинается в максимуме спектра поглощения. У этого соединения при крайнем длинноволновом возбуждении $E_{\text{эф}}^*$ также имеет постоянное значение [17], хотя постоянство τ , как и γ , по спектру поглощения охватывает более широкую область.

Следует отметить, что из наших опытов по температурному тушению флуоресценции (оцененному по изменению τ) также вытекает, что средняя длительность возбужденного состояния антистоксовой флуоресценции изменяется как и соответствующая длительность в прилегающей стоксовой области.

Таким образом, во всех исследованных случаях в антистоксовой области возбуждения длительность свечения сохраняет неизменное значение. Полученное постоянство длительности возбужденного состояния коррелирует с результатами из работы [11] о постоянстве квантового выхода в антистоксовой области возбуждения (см. рис. 1, г) и согласуется с выводами этой работы, что молекулы, возбужденные в антистоксовой области при условии постоянства колебательной энергии, ничем не отличаются от возбужденных в стоксовой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Н. Севченко, Л. Г. Пикулик, М. Я. Костко. ДАН СССР, 162, 57, 1965. [2] М. Я. Костко, Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко. ЖПС, 15, 868, 1971. [3] В. Л. Левшин. Люминесценция жидких и твердых тел, ГИТТЛ, 1951. [4] Б. И. Степанов. Люминесценция сложных молекул, изд. АН БССР; Минск, 1956. [5] Б. С. Непорент и Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 1, 143, 1956. [6] Н. А. Борисевич. Труды института физики и математики АН БССР, вып. 1, 94, 1956. [7] Н. А. Борисевич и В. А. Толкачев. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 521, 1960. [8] В. А. Толкачев. Кандидатская диссертация, Минск, 1963. [9] В. В. Грузинский. Кандидатская диссертация, Минск, 1963. [10] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 16, 171, 1964. [11] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск, «Наука и техника», 1967. [12] Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1496, 1968. [13] Н. А. Борисевич. Кандидатская диссертация, ГОИ, 1954. [14] Н. А. Борисевич и В. Т. Павлова. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1305, 1968. [15] В. А. Яковенко. ЖПС, 14, 697, 1971. [16] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., сб. «Люминесценция», № 1, 22, 1963. [17] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 18, 388, 1965.