

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ БССР

Минский ордена Трудового Красного Знамени государственный
педагогический институт им. А.М.Горького

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА
ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Сборник научных трудов

Минск 1974

ЗАВИСИМОСТЬ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ОТ ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

УДК 535.372

Флуориметрическими методами исследована зависимость средней длительности флуоресценции от разрабатываемых параметров производных флуорантонов в широком спектре систем возбуждения, включая и анизотропию.

В случае флуоресценции разрыхленных паров и газовых растворов взаимовлияние сведено до минимума, что позволяет изучать свойства возбужденных молекул преимущественно в изолированном состоянии. Запас колебательной энергии, приобретаемый молекулой в процессе поглощения, сохраняется в ней в течение всего времени жизни в возбужденном состоянии. Возбужденная изолированная молекула светом разлучает свою энергию и изменяет температуру окружающей среды, представляется возможным не только дозировать энергию, сообщаемую молекуле, но и проследить за ее дальнейшей судьбой во изменениях спектральных характеристик. Эти особенности позволяют использовать лимитированные исследования в газовой фазе в качестве эффективного метода изучения энергетических процессов, а также и межмолекулярных взаимодействий, недоступных изучению другими методами.

Одной из основных характеристик сложения, необходимой для анализа возбужденных состояний молекул, является длительность флуоресценции. Изучение временных характеристик возбужденных состояний молекул в газовой фазе приводит обычно по тушению флуоресценции посторонними газами или другими возбужденными молекулами [1-5]. Систематические исследования длительности возбужденного состояния сложных молекул в газовой фазе флуориметрическими методами немногочисленны. Настоящая работа посвящена изучению флуориметрическим методом длительности возбужденного состояния некоторых производных флуорантонов. Методика эксперимента описана в работе [6].

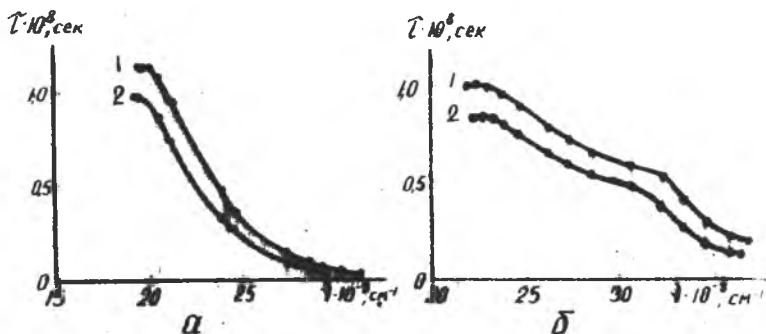


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния τ от частоты возбуждающего излучения паров:

- а) 3,6 - тетраметилдиминофталимида. Температура: 1-558°К, 2 - 593°К;
 б) 3- дифениламино - N -метилфталимида. Температура: 1-513°К, 2- 553°К.

На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости длительности флуоресценции от частоты возбуждающего излучения $\tau = f(\nu)$ у 3,6 -тетраметилдиминофталимида и 3- дифениламино - N -метилфталимида для двух температур паров. Как видно из рисунка, у исследованных соединений в крайней длинноволновой области возбуждения наблюдается некоторый участок независимости средней длительности возбужденного состояния от ν . По мере увеличения частоты возбуждающего излучения, начиная с некоторых значений ν , длительность свечения быстро уменьшается. Характер изменения τ имеет свои особенности для каждого соединения.

В работах [2, 3, 7] по исследованию фотохимической флуоресценции паров анилина и β -нафтиламина было показано, что квантовый выход этих молекул в газовой фазе падает с увеличением энергии возбуждающего излучения. Эти изменения связаны с тем, что по мере увеличения энергии возбуждения увеличивается запас колебательной энергии молекул, а вместе с ним возрастает вероятность безызлучательных переходов $d(E^*)$ в основное состояние.

В результате дальнейших исследований на примере других соединений было подтверждено, что для сложных молекул характерна сильная зависимость вероятностей безызлучательных переходов от запаса колебательной энергии, в то время как вероятности излучательных переходов $A(E^*)$ остаются постоянными. Независимость вероятностей излучательных переходов от запаса колебательной энергии возбужденных молекул для некоторых производных фталимида была показана экспериментально в работе [8].

Так как величину длительности возбужденного состояния определяют вероятности $A(E^*)$ и $d(E^*)$, то на основании вышесказанного следует, что наблюдаемая зависимость $\bar{\tau}$ по спектру возбуждения определяется прежде всего зависимостью вероятности безызлучательных переходов $d(E^*)$ от высоты колебательного уровня верхнего электронного состояния.

Рассмотрим более подробно участок независимости $\bar{\tau}$ от ν_0 в крайней длинноволновой области возбуждения, включая и антистоксовую. В работе [9] на основе изучения универсального соотношения между спектрами испускания и поглощения применительно к молекулам, флуоресцирующим в газовой фазе, а также путем непосредственных измерений зависимости квантового выхода от частоты возбуждающего излучения $\bar{\tau} = f(\nu_0)$ установлено постоянство $\bar{\tau}$ в антистоксовой области возбуждения для тщательно очищенных соединений 3, 6-тетрамстилдиаминофталимида и 3-аминофталимида. В работах [1, 9] на основании полученного экспериментального материала сделан вывод, что молекулы, возбужденные в антистоксовой области поглощения, не отличаются по своим энергетическим свойствам от молекул, возбужденных в прилегающей стоксовой области. Вместе с тем в работе [1] отмечается, что поскольку в случае разреженных паров при возбуждении частотами, меньшими частоты электронного перехода в поглощении перестают участвовать молекулы, энергии которых $E < h\nu_{st} - h\nu_0$ (антистоксово возбуждение), то при возбуждении свечения такими частотами в принципе можно ожидать изменения квантового выхода и длительности возбужденного состояния.

Для выяснения зависимости длительности свечения от частоты возбуждающего излучения при антистоксовом возбуждении были проведены специальные исследования. На рис. 2 представлена длинноволновая область зависимости $\bar{\tau} = f(\nu_0)$ у 3-дифенилдиамино-N-метилфталимида и 3,6-диаминофталимида. Здесь же приведены спектры флуоресценции и поглощения.¹

¹ Спектры поглощения заимствованы из работ [1, 10].

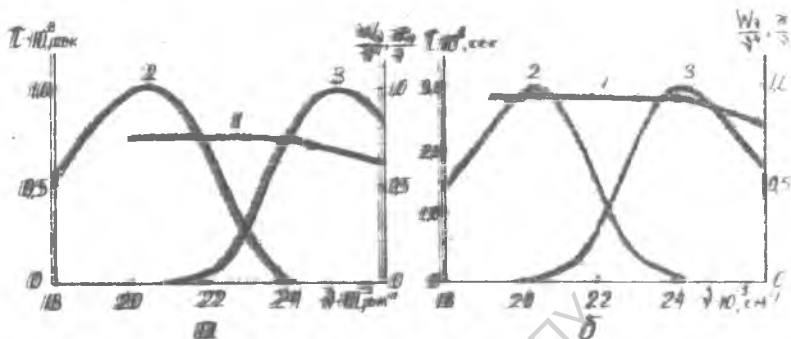


Рис. 2. Спектры флуоресценции, поглощения и длительности возбужденного состояния паров:

- а) 3-дифенилметил-1,2,4-триазола ($T = 573^{\circ}\text{K}$);
 б) 3,6-диметилтриазола ($T = 310^{\circ}\text{K}$).

возбуждения (в области эмиттонической области мы считаем частоту, соответствующую линии поглощения спектров (флуоресценция и поглощение) наблюдаются достаточно значительная область постоянства τ . Во всех рассмотренных нами случаях в эмиттонической области возбуждения длительность свечения спектров имеет постоянное значение. Полученные экспериментально длительности возбужденного состояния коррелирует с результатами из работы [9] о постоянстве квантового выхода в эмиттонической области возбуждения.

Следует отметить специфику возбуждения флуоресценции в эмиттонической области. И.А. Заринский и В.А. Толстачевы [11-13] теоретически и экспериментально показали, что в случае разреженных паров необходимо учитывать зависимость коэффициента обратила для поглощения $B(E, \lambda)$ от энергии молекул в основном состоянии E . Сущность этой зависимости заключается в том, что в общем случае энергия молекул в возбужденном состоянии характеризуется не величиной возбуждающего излучения $h\nu$, а разностью энергии возбужденной молекулы E_2^*

$$E_2^* = E_1^* - E,$$

где \bar{E}_1^* - средняя энергия молекул, приходящих в возбужденное состояние в единицу времени, \bar{E} - средняя энергия молекул в основном состоянии. В стокосвой области эффективная энергия возбуждения практически не отличается от энергии возбуждающего кванта, т.е. в данном случае поправка на избирательность поглощения почти не играет роли по сравнению с величиной возбуждающего кванта. При возбуждении частотами, меньшими частоты чистого электронного перехода (антистоксово возбуждение), в поглощении света перестают участвовать молекулы, энергия которых $E < h\nu_m - h\nu_0$, т.е. в этом случае при поглощении будут отбираться более "горячие" молекулы с энергией, большей $h\nu_m - h\nu_0$. В результате такого селективного отбора может наблюдаться значительное отличие эффективной энергии возбуждения $E_{эф}^*$ от энергии возбуждающего кванта $h\nu_0$.

Для 3,6-тетраметилдиаминофталимида и 3-диметиламино-6-аминофталимида $E_{эф}^*$ в крайней длинноволновой области возбуждения значительно отличается от энергии возбуждающего кванта $h\nu_0$ и имеет постоянное значение [11]. Как показывает детальный анализ, для указанных соединений во всей области частот возбуждения, где эффективная энергия постоянна, длительность возбужденного состояния не зависит от величины поглощенного кванта. При возрастании эффективной энергии возбуждения наблюдается падение τ . Сведения по эффективной энергии возбуждения для 3-дифениламино-N-метилфталимида в литературе отсутствует. Однако на основании экспериментальных результатов по постоянству τ в крайней длинноволновой области возбуждения для этих соединений должно следовать также постоянство $E_{эф}^*$ в этой спектральной области. В случае 3,6-диаминофталимида (рис. 2) также имеется область возбуждения, где $E_{эф}^*$ не зависит от частоты возбуждающего излучения. Однако область постоянства длительности возбужденного состояния для этого соединения простирается значительно дальше в область больших частот, чем область постоянства $E_{эф}^*$. Для этого соединения очевидно существует некоторая область возбуждения, в которой вероятность безызлучательных переходов $d(E^*)$ не зависит от частоты колебательной энергии.

Для 3-дифениламино-N-метилфталимида (рис. 1) исследована зависимость длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего излучения в пределах трех полос поглощения. Характер зависимости $\tau = f(\nu_0)$ в пределах каждой полосы поглощения у этого соединения различен. Возможными причинами, приводящими к различ-

ной зависимости квантового выхода (как показано в работах [1, 14]), а следовательно, и длительности возбужденного состояния от частоты возбуждающего излучения и температуры в разных полосах поглощения, могут быть как недостаточно полное перераспределение колебательной энергии по степеням свободы возбужденной молекулы, так и возможное наличие прямых безызлучательных переходов не только из первого, но также из более высоких электронных состояний в основное.

Рассмотрим, наконец, характер изменения τ с ростом запаса колебательной энергии возбужденной молекулы.

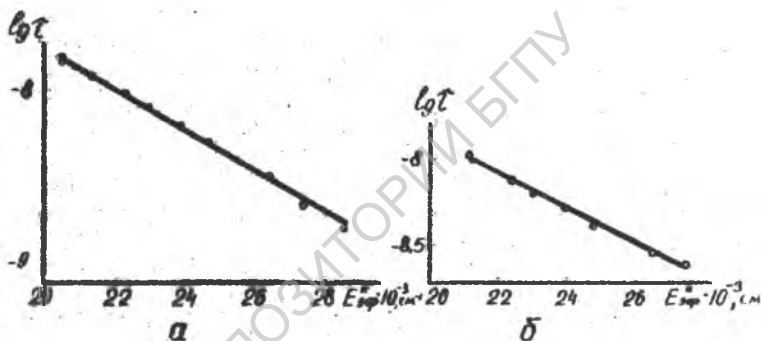


Рис. 3. Зависимость длительности возбужденного состояния от эффективной энергии возбуждения $E_{\text{эф}}^*$ паров:

а) 3,6-тетраметилдивинилфталимида ($T = 518^{\circ}\text{K}$);

б) 3-диметиламино-6-аминофталимида ($T = 493^{\circ}\text{K}$).

На рис. 3 изображена зависимость $\lg \tau$ от эффективной энергии возбуждения у 3,6-тетраметилдивинилфталимида и у 3-диметиламино-6-аминофталимида. Как видно из рисунка, в пределах всей первой полосы поглощения, включая и антистоксово возбуждение, длительность возбужденного состояния экспоненциально уменьшается с ростом эффективной энергии возбуждения. С учетом постоянства E в крайней длинноволновой области возбуждения на основе постоянства τ такая же зависимость $\lg \tau = f(E_{\text{эф}}^*)$ должна наблюдаться и у других исследованных производных фталимида.

Л и т е р а т у р а

1. Борисевич Н.А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Микроскоп, "Наука и техника", 1967.
2. Непорент В.С. ЖФХ, 13, 983, 1939.
3. Непорент В.С. ЖФХ, 21, 1111, 1947.
4. Шишловский А.А. ДАН СССР, 15, 29, 1937.
5. Борисевич Н.А. Труды института физики и математики АН ВССР, вып. 1, 94, 1956.
6. Шкулик Л.Г., Яковенко В.А., Коотко М.Я. Изв.АН. СССР, сер. физ., 32, 1496; 1968.
7. Теренин А.Н., Мартыня А.Г., Непорент В.С. *Trans. Farad. Soc.*, 35, 39, 1939.
8. Борисевич Н.А. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 562, 1963.
9. Борисевич Н.А., Грузинский В.В., Толкачев В.А. Опт. и спектр., 16, 171, 1964.
10. Борисевич Н.А., Швалов В.Г. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1305, 1968.
11. Толкачев В.А., Борисевич Н.А. Опт. и спектр., об. "Лининесценция", № 1, 22, 1963.
12. Толкачев В.А., Борисевич Н.А. Опт. и спектр., 18, 388, 1968.
13. Толкачев В.А. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 584, 1963.
14. Борисевич Н.А., Толкачев В.А. Опт. и спектр., 21, 36, 1966.