

Ж
У
Р
Н
А
Л

ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

3-4

МАРТ-АПРЕЛЬ

1994

том 60

ИЗМЕНЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ С КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОДУРОВНЕЙ S_1 -СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ 9, 10-ДИБРОМ- И 9-ЦИАНОАНТРАЦЕНА, ОХЛАЖДЕННЫХ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

И. М. Гулис*, А. И. Комяк, К. А. Саечников

УДК 535.37

Белорусский государственный университет,
220050, Минск, просп. Ф. Скорины, 4

(Поступила 15 июля 1993)

Investigation is carried out of dependences of quantum fluorescence yields on vibrational excitation energy of the S_1 -states in van der Waals complexes of 9, 10-dibrom- and 9-cyanoanthracene with solvents molecules. Depending on the system and on significance of the vibrational energy, the role of different mechanisms of the complexing effect on probabilities of radiationless transitions is discussed, namely: a change in resonance conditions of vibrational sublevels of singlet and triplet systems, inducing by a solvent molecule of intramolecular vibrational redistribution processes which transform the initial excited optically active states into optically inactive, and vibrational predisociation.

Ключевые слова: многоатомные молекулы, ван-дер-ваальсовские комплексы, безызлучательные переходы, сверхзвуковая струя.

В работах [1, 2] показано, что для 9, 10-дибромантрацена (9, 10-ДВГА) имеет место весьма специфическая зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии колебательного возбуждения $E_{\text{кол}}$ в состоянии S_1 . Для изолированной молекулы область низких значений $E_{\text{кол}}$ характеризуется «осцилляторной» зависимостью квантового выхода $Y_0(\nu_i)$ от колебательной частоты ν_i , причем $Y_0(\nu_i)$ может меняться на два порядка при изменении ν_i всего на $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Такой характер зависимости $Y_0(\nu_i)$ от ν_i объясняется в [2] механизмом резонансного взаимодействия определенных колебательных подуровней синглетной S_1 и триплетных T_x систем. Комплексообразование, как показано [2—4], приводит ко взаимному смещению системы S_1 - и T_x -состояний, меняя таким образом условия резонанса. Поэтому 9, 10-ДВГА является удобным объектом для исследования резонансных механизмов влияния комплексообразования на вероятности безызлучательных переходов с возбужденных электронно-колебательных уровней состояния S_1 в области низких (0 — 800 см^{-1}) значений колебательных энергий. В работе [2] исследовали изменение квантового выхода флуоресценции ван-дер-ваальсовского (ВДВ) комплекса 9, 10-ДВГА с Аг при возбуждении в 0 — 0 -полосу и 202 см^{-1} . Обнаружено, что квантовый выход при возбуждении на уровень с $E_{\text{кол}} = 202 \text{ см}^{-1}$ состояния S_1 комплекса увеличивается на два порядка по отношению к выходу для изолированной молекулы, в то время как для 0 — 0 -перехода выход существенно не меняется при комплексообразовании с Аг.

В области низких (0 — 800 см^{-1}) значений колебательных частот молекул 9-цианоантрацена (9-СНА) зависимость квантовых выходов

от энергии колебательного возбуждения в S_1 -состоянии носит монотонно убывающий характер [2].

В работе [5] нами был проведен анализ процессов влияния комплексообразования на вероятности безызлучательных переходов в возбужденных S_1 -состояниях сложных молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе на примере комплексов 9-циано- и 9, 10-дихлорантрацена с аргоном. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния комплексообразования на квантовые выходы флуоресценции из вибронных состояний ВДВ-комплексов 9, 10-ДВrA и 9-СНА с молекулами растворителей; расширен также диапазон исследованных значений $E_{\text{кол}}$.

Экспериментальная установка описана в [6] и подробнее в [7]. В качестве газа-носителя использовался Ar. Пары растворителя вводились путем пропускания Ar над поверхностью жидкости в ампуле, парциальное давление паров варьировалось путем изменения температуры растворителя.

Относительные квантовые выходы флуоресценции ВДВ-комплексов при возбуждении на различные электронно-колебательные уровни определялись путем измерения отношения интенсивностей линий в спектре возбуждения комплекса ($I_k(v_i)$) к интенсивностям соответствующих линий для изолированной молекулы ($I_0(v_i)$). Под относительным квантовым выходом подразумевалась величина

$$\bar{Y}_k(v_i) = \frac{I_k(v_i)}{I_0(v_i)} / \frac{I_k(v_0)}{I_0(v_0)}$$

Легко убедиться, что в предположении равенства сечений поглощения для соответствующего перехода в комплексе и в свободной молекуле

$$\bar{Y}_k(v_i) = \frac{Y_k(v_i)}{Y_0(v_i)} / \frac{Y_k(v_0)}{Y_0(v_0)}$$

где Y_0 , Y_k — абсолютные квантовые выходы. В тех случаях, когда известно отношение квантовых выходов для 0—0-переходов, находится также

$$\bar{Y}_k = \frac{Y_k(v_i)}{Y_0(v_i)} = \bar{Y}_k \frac{Y_k(v_0)}{Y_0(v_0)}$$

Для учета изменений интенсивности возбуждающего лазера при перестройке частоты часть возбуждающего излучения направлялась в канал сравнения.

В табл. 1 представлены результаты измерений $\bar{Y}'_k(v_i)$ для ВДВ-комплексов 9, 10-ДВrA с Ar, а также $\bar{Y}_k(v_i)$ для комплексов с метанолом, ацетонитрилом и аммиаком (для них мы не располагали значениями $Y_k(v_0)/Y_0(v_0)$). Прочерки в таблице означают, что линия комплекса наложилась на одну из линий, принадлежащих изолированной молекуле, или ее интенсивность оказалась на уровне фна.

Для $E_{\text{кол}} = 203 \text{ см}^{-1}$ комплекса 9, 10-ДВrA с Ar, как показано и в работе [2], квантовый выход флуоресценции увеличивается на два порядка ($\bar{Y}'_k(203) = 118$). Нерегулярные вариации значений \bar{Y}'_k для частот 157, 396 и 633 см^{-1} вполне соответствуют предложенно в [2—4] модели резонансного взаимодействия колебательных подуровней S_1 - и T_x -состояний в области низких значений колебательных энергий. В пользу такого объяснения свидетельствует также нерегулярный «осциллирующий» характер изменений $Y_0(v_i)$ для изолированных молекул в области низких значений колебательных энергий [2].

Т а б л и ц а 1. Относительные квантовые выходы для колебательных уровней синглетно-возбужденных комплексов 9, 10-ДВгА с Ag ($\bar{Y}_k(\nu_i)$) и молекулами растворителей ($\bar{Y}_k(\nu_i)$)

$E_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$Y_0(\nu_0^+)$	$\bar{Y}_k(\nu_i)$ Ag	$\bar{Y}_k(\nu_i)$		
			CH ₃ OH	CH ₃ CN	NH ₃
0	0,72	0,9	1	1	1
157	—	1,8	—	—	—
203	0,005	118	—	—	17
396	0,2	0,8	4	3,5	0,3
633	0,3	0,5	—	—	—
1166	0,02	2,3	—	—	—
1379	0,01	1,9	—	—	—

* Данные работы [2].

Возрастание \bar{Y}_k для уровней с $E_{\text{кол}} > 633 \text{ см}^{-1}$ может объясняться двумя причинами: «микроскопической релаксацией растворителя» [3] и колебательной преддиссоциацией [8]. В трактовке, предложенной в [5], первый механизм представляет собой процесс внутримолекулярного колебательного перераспределения в комплексе, при котором часть внутримолекулярной колебательной энергии может быть трансформирована в энергию межмолекулярных колебаний ВДВ-мод комплекса. В итоге, рассматривая комплекс как единую систему с набором общих колебательных подуровней, приходим к заключению о возникновении запрета по франк-кондоновскому фактору для преобразования в безызлучательном $S_1 - T_x$ -переходе межмолекулярных ВДВ-мод в некоторую внутримолекулярную моду состояния T_x . Вторым механизмом может проявляться только при энергиях $E_{\text{кол}}$, превышающих энергию диссоциации партнера по комплексу, и приводит к снижению колебательной энергии молекулы-«хозяина», а значит, к росту ее квантового выхода [8, 9]. Оба механизма в данном случае могут действовать одновременно. Отметим, что аналогичный ход зависимости $Y_k(\nu_i)$ имеет место для комплекса 9, 10-дихлорантрацена с Ag [5].

Для комплексов 9, 10-ДВгА с метанолом и ацетонитрилом (см. табл. 1) \bar{Y}_k для колебания 396 см^{-1} увеличивается в ~ 4 и $\sim 3,5$ раза, в то время как для изолированной молекулы квантовый выход уменьшался в 3,6 раза в сравнении с $Y_0(\nu_0)$. Таким образом, в случае комплекса $Y_k(0)$ и $Y_k(396)$ имеют близкие значения. Такое изменение $\bar{Y}_k(396)$ для комплекса может объясняться двумя причинами. Если допустить, что абсолютный квантовый выход при комплексообразовании для 0—0-перехода (как и для 0—0-перехода комплекса с Ag) меняется не существенно, то увеличение \bar{Y}_k (и Y_k) для колебания 396 см^{-1} есть не что иное, как результат уменьшения вероятности интеркомбинационной конверсии вследствие выхода соответствующего уровня при комплексообразовании из резонанса с одним из подуровней T_x системы. С другой стороны, если $Y_k(396)$ не увеличивается, что также можно предположить, опираясь на результаты по $\bar{Y}_k(396)$ для комплексов с Ag и аммиаком, то приходится допустить, что в результате присоединения молекул метанола и ацетонитрила наблюдается тушение флуоресценции в 0—0-переходе в соответствующее число раз. Для комплексов 9, 10-ДВгА с NH₃ при $E_{\text{кол}} = 203 \text{ см}^{-1}$ имеет место значительное увеличение \bar{Y}_k — также следствие изменения резонансных условий.

Таблица 2. Относительные квантовые выходы $\bar{Y}_k(\nu_i)$ для колебательных уровней комплексов 9-CNA с молекулами растворителей

$E_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$Y_0(\nu_i)^*$	$\bar{Y}_k(\nu_i)$						
		H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	C(CH ₃) ₃ OF
0	1	1	1	1	1	1	1	1
215	0,85	0,9	1	0,86	0,15	0,75	1,7	0,5
377	0,9	0,2	0,5	0,5	—	0,17	0,8	—
589	0,85	0,07	0,4	0,4	—	—	0,17	0,03
751	0,78	—	0,2	—	—	—	—	—

* Данные работы [2].

В табл. 2 приведены результаты измерений $\bar{Y}_k(\nu_i)$ для ВДВ-комплексов 9-CNA с молекулами растворителей. Обращает на себя внимание общая тенденция резкого снижения квантовых выходов при комплексобразовании с молекулами растворителей различных типов. Такое поведение указывает на действие некоторого универсального механизма. Аналогичная тенденция наблюдалась нами для комплексов 9-цианоантрацена с Ag [5]. Вполне вероятно, что и для исследуемых комплексов механизмом снижения \bar{Y}_k является обсуждавшийся в [5] процесс внутримолекулярного колебательного перераспределения, индуцируемый низкочастотными ВДВ-модами комплекса, приводящий к переходу молекулы с первоначально возбужденных оптически активных состояний в оптически неактивные, с которых вероятность безызлучательных переходов в T_x -состояния выше. Кроме того, на фоне этой общей тенденции в области низких $E_{\text{кол}}$, а следовательно, и низкой плотности колебательных состояний возможен вклад, связанный с изменением резонансных условий (см. выше), дающий нерегулярные изменения в вероятностях переходов, что наблюдалось для комплексов 9-CNA с CH₂Cl₂ (см. табл. 2, $\nu_{\text{кол}} = 215 \text{ см}^{-1}$). Результаты по $\bar{Y}_k(\nu_i)$ в случае CH₂Cl₂ указывают, кроме того, на существенное снижение абсолютного квантового выхода при $E_{\text{кол}} = 0$ (для изолированной молекулы абсолютный выход $Y_0(0) = 1$ [2]). Таким образом, при образовании комплекса и для уровня с $E_{\text{кол}} = 0$ за счет неидентичного сдвига уровней синглетной и триплетной систем могут изменяться резонансные условия, определяющие вероятность безызлучательного перехода.

Список цитируемой литературы

1. A. Amirav, J. Jortner. Chem. Phys. Lett., 132 (1986) 335—340
2. A. Amirav, C. Norwitz, J. Jortner. J. Chem. Phys., 88 (1988) 3092—3110
3. F. Tanaka, S. Yamashita, S. Hirayama et al. Chem. Phys., 131 (1989) 435—449
4. K.-C. Wu, W. R. Ware. J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 5906—5909
5. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников. ЖПС, 56 (1992) 793—798
6. И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников и др. ЖПС, 50 (1989) 385—391
7. И. М. Гулис, К. А. Саечников, В. А. Цвирко. Вестн. БГУ. Сер. 1, № 2 (1991) 19—21
8. T. Kobayashi, O. Kajimoto. J. Chem. Phys., 86 (1987) 1118—1124
9. A. Amirav, M. Sonnenschein, J. Jortner. Chem. Phys., 88 (1984) 199—207