

В самое последнее время появилась работа Аграновича и Лалова [12], рассматривающая колебательный экситонный спектр при наличии Ферми-резонанса. Однако теория эта разработана для случая Ферми-расщепления, вызванного взаимодействием основного колебания с обертонами других более низких частот колебаний. Ее можно использовать для centrosymmetric кристаллов типа нафталина лишь при анализе спектров комбинационного рассеяния. Теории же, рассматривающей экситонное расщепление и форму полос инфракрасного поглощения в случае взаимного возмущения между двумя основными колебаниями или колебанием и составным тоном той же симметрии, особенно для разных соотношений между Δ и Δ_D , пока нет. Следует заметить, что в случае Ферми-экситонного расщепления в инфракрасном спектре, по-видимому, следует еще учитывать и возможность возникновения связанных и диссоциированных состояний возбуждения [12]. Представляет интерес также и теоретический анализ температурной зависимости поляризации колебательных полос, поскольку в случае кристалла нафталина было обнаружено изменение расщеплений в обсуждаемом квадруплете полос поглощения при повышении температуры. Наконец, обсуждаемая проблема имеет непосредственное отношение к наблюдаемой сложной структуре электронно-колебательного спектра кристалла, в котором перекрываются области вибронного поглощения с участием разных колебаний одинаковой симметрии.

Литература

- [1] Е. П. Крайнов. *Опт. и спектр.*, 14, 763, 1964.
- [2] G. S. Pawley, C. J. Suvín. *J. Chem. Phys.*, 52, 4073, 1970.
- [3] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. Изд. «Наука», М., 1970.
- [4] D. E. Freeman, I. G. Ross. *Spectroch. Acta*, 16, 1393, 1960.
- [5] D. V. Scully, D. H. Whiffen. *Spectroch. Acta*, 16, 1409, 1960.
- [6] В. Л. Броуде, Э. И. Рашба. *ФТТ*, 3, 1941, 1961.
- [7] В. Л. Броуде, М. И. Оноприенко. *Опт. и спектр.*, 8, 629, 1960.
- [8] R. Korelman. *J. Chem. Phys.*, 44, 3547, 1966.
- [9] М. П. Лисица, А. М. Яремко. *Опт. и спектр.*, 25, 864, 1968.
- [10] F. D. Verdame, E. R. Nixon. *J. Chem. Phys.*, 45, 3476, 1966.
- [11] М. П. Лисица, Н. П. Харченко. *Опт. и спектр.*, сб. 3, 232, 237, 1967.
- [12] В. М. Агранович, И. И. Лалов. *ФТТ*, 13, 1033, 1971.

Поступило в Редакцию 28 июля 1971 г.

УДК 535.373.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ТУШЕНИЯ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ РОДАМИНА 6Ж КИСЛОРОДОМ ПО ХАРАКТЕРИСТИКАМ ГЕНЕРАЦИИ

Т. И. Смольская, А. Н. Рубинов и М. М. Асимов

Исследование процессов тушения флуоресценции и фосфоресценции сложных молекул посторонними веществами часто используется для анализа механизма деградации их возбужденных состояний и других вопросов внутримолекулярной энергетики. При этом необходимо знать константы тушения синглетного и триплетного уровней молекулы. Эти характеристики необходимы также для расчета свойств генерации органичлороминорофов. Наибольшую трудность представляет определение скорости тушения триплетного уровня. Обычно она измеряется с использованием методов импульсного возбуждения. Однако при слабом накоплении частиц на триплетном уровне, характерном для хорошо генерирующих соединений, такая задача трудновыполнима. В данном сообщении предлагается метод определения константы тушения триплетного состояния красителей по измерению пороговых характеристик их генерации и находится величина этой константы для случая этанольного раствора родамина 6Ж с кислородом.

Согласно [1], пороговое условие генерации красителя при возбуждении его импульсом с линейным фронтом нарастания имеет вид

$$\tau B a = \frac{k_{\text{пот.}}^0 + \alpha_{31} e^{-h(\nu_{\text{ад.}} - \nu_{\text{ген.}}) / kT}}{(\alpha_{31} - k_{\text{пот.}}^0) t_{\text{разг.}} - \frac{(k_{\text{пот.}}^0 + \alpha_{24}) P_{32}}{P_{21}^2} [p_{21} t_{\text{разг.}} + e^{-p_{21} t_{\text{разг.}}} - 1]}}, \quad (1)$$

где α — крутизна фронта нарастания импульса накачки, $k_{\text{пот.}}^0$ — коэффициент начальных потерь генератора, $t_{\text{разг.}}$ — время от начала возбуждения до момента возникновения генерации, κ_{31} и κ_{24} — предельные коэффициенты синглетного усиления и триплет-триплетного поглощения, p_{32} и p_{21} — вероятности энергетических переходов в молекуле красителя между уровнями $3 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$. В присутствии тушителя эти вероятности равны [2]

$$\left. \begin{aligned} p_{32} &= p_{32}^0 + \gamma N, \\ p_{21} &= p_{21}^0 + \delta N. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

В (2) индекс «0» соответствует отсутствию тушителя, N — концентрация тушителя, γ и δ — константы тушения синглетного и триплетного состояний.

Для определения константы δ необходимо знать параметры $k_{\text{пот.}}^0$, κ_{31} , κ_{24} , $\nu_{\text{эл.}}$, $\nu_{\text{ген.}}$, а также вероятность $p_{21} = p_{21}^*$ при какой-нибудь одной концентрации тушителя $N = N^*$ (например, при нормальном содержании кислорода в растворе). Измерив величину $t_{\text{разг.}}$ при одной и той же крутизне фронта накачки α и двух концентрациях тушителя N^* и N , получим из (1) и (2) уравнение для определения δ ¹

$$\frac{p_{32}^0 + \gamma N^*}{(p_{21}^*)^2 t_{\text{разг.}}} \left[p_{21}^* t_{\text{разг.}} + e^{-p_{21}^* t_{\text{разг.}}} - 1 \right] - \frac{p_{32}^0 + \gamma N}{[p_{21}^* - \delta (N^* - N)]^2 t_{\text{разг.}}} \times \\ \times \left\{ [p_{21}^* - \delta (N^* - N)] t_{\text{разг.}} + e^{-[p_{21}^* - \delta (N^* - N)] t_{\text{разг.}}} - 1 \right\} = \frac{\kappa_{31} - k_{\text{пот.}}^0}{k_{\text{пот.}}^0 + \kappa_{24}} \left(1 - \frac{t_{\text{разг.}}}{t_{\text{разг.}}^*} \right). \quad (3)$$

Используем полученное уравнение для расчета константы тушения триплетного состояния этанольного раствора родамина 6Ж кислородом. Родамин 6Ж является лучшим из генерирующих красителей и рассмотрение этого случая представляет особый интерес с точки зрения анализа механизма его генерации в необескислороженных растворах. Известно, что кислород не тушит синглетного состояния родамина 6Ж [3], и, следовательно, в данном случае $\gamma = 0$.

При выборе необходимых для расчета константы δ параметров p_{32}^* и p_{21}^* (для этанола $N^* = 1.27 \cdot 10^{-3}$ моль/л) мы исходили из следующего. В настоящее время имеется четыре работы, в которых сообщается об определении этих параметров для необескислороженного раствора родамина 6Ж [4-7]. Наибольшее расхождение данных наблюдается для параметра p_{21}^* (или времени жизни триплетного уровня $\tau_T^* = 1/p_{21}^*$). Для этанольного необескислороженного раствора родамина 6Ж величина τ_T^* , по данным работы [4], составляет $2.5 \cdot 10^{-6}$ сек., в то время как в работе [7] получено на порядок меньшее значение $\tau_T^* = 2.5 \cdot 10^{-7}$ сек. В последней работе проведены прямые измерения τ_T^* для метанольного раствора родамина 6Ж, в то время как значение τ_T^* для раствора этого красителя в этаноле найдено путем теоретического пересчета, учитывающего различие условий диффузии молекул кислорода в метаноле и этаноле. Проверочный расчет по формуле, приведенной в [7], показывает, однако, что в действительности величины τ_T^* для этанола и метанола должны различаться более существенно, чем это указано в рассматриваемой работе. Возможно, авторы ограничились только учетом различия вязкостей обоих растворителей и не учли различную растворимость кислорода. С учетом обоих факторов значение τ_T^* , эт., рассчитанное на основе измеренной в [7] величины τ_T^* , м., увеличивается вдвое и составляет $4 \div 5 \cdot 10^{-7}$ сек.

В работах [5, 6] оценено время жизни T-уровня для необескислороженных растворов родамина 6Ж в воде [6] и метаноле [5]. Эти данные, однако, получены в предположении, что безызлучательная дезактивация возбужденных молекул идет только через триплетное состояние. Как показано в работах [4, 7-9], такое предположение для родамина 6Ж несправедливо.

Таким образом, для необескислороженного раствора родамина 6Ж в этаноле по существу имеется два значения τ_T^* : $2.5 \cdot 10^{-6}$ сек. [4], и (с учетом поправки) $(4 \div 5) \cdot 10^{-7}$ сек. [7]. Не исключено, что наблюдаемое различие значений τ_T^* обусловлено различной степенью химической чистоты используемых веществ.²

Для расчета δ мы воспользовались значением $\tau_T^* = 2.5 \cdot 10^{-6}$ сек., так как для исследуемого нами раствора оно обеспечивает лучшее согласие теоретических расчетов лазерных характеристик с экспериментальными измерениями [4].

Величину p_{32}^* мы также взяли из работы [4] ($p_{32}^* = 1.7 \cdot 10^6$ сек.⁻¹). В [7] для этого параметра приводится близкое к указанному значение $p_{32}^* = 3.4 \cdot 10^6$ сек.⁻¹

Величина $k_{\text{пот.}}^0$ измерялась по методике, описанной в [11], и оказалась равной 0.03 см⁻¹, значение $\kappa_{24} = 1.05$ см⁻¹ взято из работы [12]. Величины $t_{\text{разг.}}$ измерялись

¹ Для простоты считаем, что частота генерации $\nu_{\text{ген.}}$ в порого существенно не зависит от концентрации тушителя N .

² Основанием для такого предположения служит тот факт что многочисленные данные для времени жизни синглетного возбужденного состояния этанольного раствора родамина 6Ж также различаются в несколько раз. На этот факт обращается внимание в обзоре [10].

по осциллограммам накачки и генерации. В условиях нашего эксперимента значение $t_{\text{разг.}}$ было равно 6.6 мксек., а значение $t_{\text{разг.}}^* = 16.5$ мксек. и соответствовало максимуму импульса накачки. Концентрация кислорода варьировалась путем откачки воздуха из кюветы до различных давлений. Для расчета использовалось значение $N = 10^{-6}$ моль/л, соответствующее исчезновению генерации в момент максимума накачки. Величина δ , рассчитанная при этих значениях параметров, оказалась равной $2.5 \times 10^9 \text{сек.}^{-1}$ моль $^{-1}$ л. При использовании этого значения для объяснения опытов с насыщением раствора родамина 6Ж кислородом наблюдалось наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных [2].

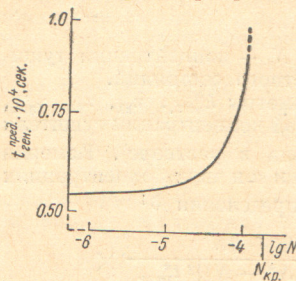


Рис. 1.

По современным представлениям, основанным на примере изучения ароматических соединений и некоторых красителей, константа скорости бимолекулярной реакции тушения триплетных молекул кислорода лимитируется процессом диффузии [13]. В случае используемого растворителя (этиловый спирт) константа диффузии, вычисленная по уравнению Дебая, составляет $\sim 6 \cdot 10^9 \text{сек.}^{-1}$ моль $^{-1}$ л и, следовательно, полученное нами значение δ отличается от числа диффузионных столкновений более, чем на порядок. Отметим, что недавно аналогичный результат получен для ряда ароматических соединений в работе [15]. В случае водного раствора флуоресцина различие констант $k_{\text{диф.}}$ и δ несколько меньше [14] (при $k_{\text{диф.}} = 6.5 \times 10^9 \text{сек.}^{-1}$ моль $^{-1}$ л величина δ в зависимости от значения p_{21} составляет $(1.2 \div 1.7) \cdot 10^9 \text{сек.}^{-1}$ моль $^{-1}$ л). К сожалению, данные для других красителей в литературе отсутствуют.

Подстановка найденного значения δ в (2) дает величину $p_{21}^0 = 0.8 \cdot 10^6 \text{сек.}^{-1}$, что соответствует времени жизни триплетного уровня $\tau_T^0 = 1.2 \cdot 10^{-5}$ сек.³ Сравнивая величины p_{21}^0 и p_{21}^* , видим, что присутствие атмосферного кислорода в этанольном растворе родамина 6Ж увеличивает вероятность дезактивации метастабильного уровня этого красителя в 5 раз. Это позволяет выполнить условие стационарной генерации [1]

$$x_{31} > k_{\text{пот.}}^0 + (k_{\text{пот.}}^0 + x_{24}) \frac{p_{32}^0}{p_{21}^0 + \delta N} \quad (4)$$

При уменьшении концентрации кислорода в растворе ниже величины $N_{\text{кр.}} = 1.8 \times 10^{-4}$ моль/л условие (4) перестает выполняться и длительность генерации становится принципиально ограниченной. На рисунке приведена кривая, рассчитанная по формулам [16], иллюстрирующая зависимость предельной длительности генерации этанольного раствора родамина 6Ж от концентрации кислорода в растворе.

Литература

- [1] А. Н. Рубинов. Ж. прик. спектр., 11, 435, 1969.
- [2] Т. И. Смольская, А. Н. Рубинов. Опт. и спектр., 31, 440, 1971.
- [3] А. Н. Геренин. Фотоника молекул красителей. Изд. «Наука», 1967; Б. И. Степанов. Люминесценция сложных молекул. Минск, 1955.
- [4] А. Н. Рубинов, Т. И. Смольская. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1312, 1970.
- [5] В. В. Snavely, P. F. Schafer. Phys. Lett., 28A, 128, 1969.
- [6] K. Banse, H. Gassman, W. Seeling, G. Bret, J. Furber. Phys. Lett., 32A, 544, 1970.
- [7] J. P. Webb, Mc. W. C. Colgin, O. G. Peterson, D. L. Stockman, J. H. Eberly. J. Chem. Phys., 53, 4227, 1970.
- [8] Г. А. Кецле, Л. В. Левшин, Т. В. Славнова, А. К. Чибисов. Тез. докл. XX Совещ. по люминесценции, 41, Сухуми, 1971.
- [9] Г. А. Кецле, Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Чибисов. ДАН СССР, 201, 60, 1971.
- [10] В. В. Snavely. Proc. IEEE, 57, 1374, 1969.
- [11] А. Н. Рубинов, Т. И. Смольская, С. С. Ануфрик. Ж. прик. спектр., 16, 802, 1972.
- [12] A. V. Buettner, V. B. Snavely, O. G. Peterson. Proc. Intern. Conf. on Molecular Luminescence. N. Y., 403, 1969.
- [13] А. К. Чибисов, А. В. Карякин. Сб. «Молекулярная фотоника», 231. Изд. «Наука», 1970; Н. Турро. Молекулярная фотохимия. Изд. «Мир», М., 1967; Д. Калверт, Д. Питтс. Фотохимия. Изд. «Мир», М., 1968.
- [14] А. В. Карякин, А. К. Чибисов. Сб. «Элементарные фотопроецессы в молекулах», 269. Изд. «Наука», 1966.
- [15] L. K. Patterson, G. Porter, M. R. Torp. Chem. Phys. Lett., 7, 612, 1970.
- [16] А. Н. Рубинов. Ж. прик. спектр., 12, 57, 1970.

Поступило в Редакцию 28 сентября 1971 г.

³ В работе [9] для обескислороженных растворов родамина 6Ж в воде, хлороформе и диметилсульфоксиде дается оценка времени жизни T-уровня $\tau_T^0 \ll 4 \cdot 10^{-5}$ сек.