

О КИНЕТИКЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ

Ю. Т. Мазуренко

Рассмотрена кинетика ориентационных диполь-дипольных взаимодействий в люминесцирующем растворе, приводящая к релаксации спектрального состава свечения. Показано, что наблюдаемые на опыте сложные зависимости положения спектра люминесценции полярного раствора от времени после момента возбуждения могут быть объяснены при учете отклонений диэлектрического поведения растворителя от модели Дебая.

Люминесценция охлажденных полярных растворов сложных органических соединений обладает ярко выраженными особенностями, связанными с процессом ориентационной релаксации в растворителе. Сюда относятся характерные *S*-образные температурные зависимости положения спектра люминесценции [1-4], спектральная неоднородность времени затухания люминесценции, обнаруженная методом фазовой флуориметрии [5, 6] и спектральная неоднородность степени поляризации свечения [7].

Указанные люминесцентные явления в усредненном виде отражают процесс релаксации спектрального состава свечения (смещения полосы люминесценции), развивающийся параллельно с его затуханием. Их количественное рассмотрение было выполнено в работах [7-10], авторы которых описали взаимодействие возбужденной молекулы с полярным окружением на основе модели Онзагера [11-13], а ориентационную релаксацию растворителя с помощью модели Дебая [13]. Затем в работе [14] при рассмотрении температурных зависимостей спектров было показано, что согласие расчетов и опыта кардинальным образом улучшается, если простую дебаевскую модель заменить более сложной и более реалистичной моделью полярной жидкости.

В последнее время возможности исследования люминесцентных проявлений ориентационной релаксации существенно расширились благодаря работам [15-18]. Авторы этих работ, применив аппаратуру с наносекундным разрешением, непосредственно получили зависимости положения спектра люминесценции от времени после момента возбуждения. Наиболее подробное исследование было проведено в [16]. Однако при интерпретации своих результатов авторы [16] делают вывод, что полученные ими кинетические кривые лишь частично объясняются ориентационной релаксацией. Хорошо выраженную область «субнаносекундной» релаксации авторы [16] относят к процессу образования комплексов возбужденной молекулы с молекулой растворителя — эксиплексов.

В настоящей работе проведен последовательный анализ кинетики спектров люминесценции полярных растворов, основанный на модельном описании диполь-дипольных взаимодействий в жидкости. Показано, что привлечение модели ориентационной релаксации в растворителе более реалистичной, чем модель Дебая, позволяет интерпретировать экспериментальные зависимости [16], как полностью связанные с ориентационной дипольной релаксацией в растворителе.

Если дипольная молекула помещена в полярный растворитель, то в результате диполь-дипольных взаимодействий в области ближайшего окружения создается некоторая равновесная ориентация молекул среды. При электронном переходе дипольный момент молекулы обычно изменяется и состояние взаимодействия с окружением становится неравновесным. Поэтому после возбуждения молекулы начинается формирование новой конфигурации окружения, что приводит к изменению энергии взаимодействия молекулы со средой и сдвигу спектра излучения. Количественное описание релаксации спектра излучения, доведенное до возможности прямого сопоставления с опытом, может быть выполнено на основе модели Онзагера, позволяющей описать кинетику диполь-дипольных взаимодействий через макроскопические характеристики растворителя. В рамках такого подхода релаксация спектра обусловлена изменением действующего на молекулу поля Онзагера  $R(t)$ , которое зависит от состояния ориентации окружения в каждый данный момент времени  $t$ . Соответствующие вычисления [10] приводят в общем виде к следующей зависимости положения спектра  $\xi(t)$  от времени после момента возбуждения молекулы:

$$\xi(t) = \xi_0 - \frac{1}{hc} (K_0 - K_\infty) (\mu_g^0 - \mu_g^0)^2 A(t), \quad (1)$$

где  $\xi_0$  — положение спектра при  $t=0$ ,  $K(\epsilon)$  — вытекающая из модели Онзагера функция диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  ( $\epsilon$  — в общем случае комплексная величина)

$$K(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1) - 2(\epsilon - 1)\frac{\alpha}{a^3}}, \quad (2)$$

$\alpha$  — поляризуемость молекулы растворенного вещества,  $\mu_g^0$  и  $\mu_g^0$  — ее дипольные моменты в основном и возбужденном состоянии,  $a$  — молекулярный (онзагеровский) радиус;  $K_0 = K(\epsilon_0)$ ,  $K_\infty = K(n^2)$ ;  $\epsilon_0$  — статическое значение  $\epsilon$ ,  $n$  — показатель преломления в оптической области;  $A(t)$  — безразмерная функция, изменяющаяся от нуля до единицы и описывающая кинетику релаксации поля  $R(t)$ . Функция  $A(t)$  может быть определена при Фурье-преобразовании спектра  $K(\omega)$

$$A(t) [K_0 - K_\infty] = \frac{1}{2\pi i} \int_0^t \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} [K(\omega) - K_\infty] e^{-i\omega t} d\omega \right\} dt, \quad (3)$$

причем спектр  $K(\omega)$  связан со спектром комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$  (в интервале от  $\omega=0$  до оптических частот) через (2).

Таким образом, кинетика релаксации спектра зависит от кинетики диэлектрической релаксации растворителя, которая, как известно, однозначно определяется спектром  $\epsilon(\omega)$ . Для вычисления  $A(t)$  по (3), (2) имеет смысл воспользоваться существующими моделями диэлектрического поведения полярных жидкостей. Простейшей является модель Дебая, согласно которой релаксация ориентационной поляризации описывается экспоненциальной функцией с постоянной времени  $\tau_d^{(D)}$  [12, 13]. Используя (1), (2), (3), нетрудно показать, что релаксация спектра излучения в этом случае также должна описываться экспоненциальной функцией, соединяющей частоты, приблизительно соответствующие двум положениям стационарного спектра: при достаточно низкой температуре, обеспечивающей условие  $\tau_d^{(D)} \gg \tau_f$  ( $\tau_f$  — длительность свечения), и при достаточно высокой температуре, когда  $\tau_d^{(D)} \ll \tau_f$ . Однако экспериментальные результаты [16] не подтверждают этого вывода.

Для выяснения причин этого расхождения обратимся к более подробным исследованиям диэлектрических характеристик полярных жидкостей. Как известно, исследования спектров  $\epsilon(\omega)$  в достаточно широком диапазоне частот показали, что кинетика ориентационной релаксации обычно оказывается более сложной, чем это следует из модели Дебая [19-23].

В более реалистичной модели релаксация ориентационной поляризации  $P$  может быть представлена в виде суммы нескольких экспоненциальных процессов со значительно отличающимися постоянными времени  $\tau_d^{(k)}$

$$\frac{P(t)}{P(0)} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) - \sum_{k=1}^N [\varepsilon_0^{(k)} - \varepsilon_\infty^{(k)}] \exp \left[ -\frac{t}{\tau_d^{(k)}} \right], \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0^{(k)}$  и  $\varepsilon_\infty^{(k)}$  (действительные величины) — низкочастотная и высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $k$ -той релаксационной полосы в спектре  $\varepsilon(\omega)$ , отвечающей времени релаксации  $\tau_d^{(k)}$ ;  $\varepsilon_0^{(1)} = \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\infty^{(k)} = \varepsilon_0^{(k+1)}$ ,  $\varepsilon_\infty^{(N)} = n^2$ ,  $\tau_d^{(k+1)} \ll \tau_d^{(k)}$ ,  $\tau_d^{(1)} = \tau_d^{(D)}$ . Для спиртов характерны три времени релаксации  $\tau_d^{(k)}$  [22]. Спектр  $\varepsilon(\omega)$ , соответствующий (4), состоит из  $N$  смещенных «дебаевских» полос.<sup>1</sup> Если пренебречь перекрытием этих полос, что возможно, поскольку  $\tau_d^{(k+1)} \ll \tau_d^{(k)}$ , то спектр  $K(\omega)$ , полученный с помощью (2), также будет состоять из  $N$  «дебаевских» полос [14]. Подставляя  $K(\omega)$  в (3), получим

$$A(t) [K_0 - K_\infty] = [K_0 - K_\infty] - \sum_{k=1}^N [K_0^{(k)} - K_\infty^{(k)}] \exp \left[ -\frac{t}{\tau_R^{(k)}} \right], \quad (5)$$

где все значения  $K$  определяются, согласно (2), через  $\varepsilon$  с соответствующими индексами, а  $\tau_R^{(k)}$  определяются выражением

$$\tau_R^{(k)} = \tau_d^{(k)} \frac{[2\varepsilon_\infty^{(k)} + 1] - [\varepsilon_\infty^{(k)} - 1] \frac{2\alpha}{a^3}}{[2\varepsilon_0^{(k)} + 1] - [\varepsilon_0^{(k)} - 1] \frac{2\alpha}{a^3}} \quad (6)$$

Таким образом, для рассматриваемой модели нескольких времен релаксации растворителя релаксация спектра люминесценции также описывается суммой (5) нескольких экспоненциальных функций. Рассмотрим, насколько существенными при этом будут отклонения  $A(t)$  от случая простой экспоненциальной релаксации. В выражении (4) амплитуды  $[\varepsilon_0^{(k)} - \varepsilon_\infty^{(k)}]$ , отвечающие высокочастотным релаксациям ( $\tau_d^{(2)}$ ,  $\tau_d^{(3)}$ ), это следует из опыта (см. [19–23]), существенно меньше амплитуды низкочастотной (дебаевской) релаксации ( $\tau_d^{(1)}$ ). При оценке относительного вклада релаксаций  $\tau_d^{(1)}$ ,  $\tau_d^{(2)}$ ,  $\tau_d^{(3)}$  в выражение (5), описывающее смещение спектра, следует учитывать, что зависимость (2) в типичной области значений  $\varepsilon_0^{(k)}$ ,  $\varepsilon_\infty^{(k)}$  существенно нелинейна. В области больших значений диэлектрической проницаемости, характерных для низкочастотной релаксации,  $K(\varepsilon)$  изменяется гораздо медленнее, чем в области малых значений  $\varepsilon$ , отвечающей высокочастотным релаксациям. По этой причине относительный вклад высокочастотных релаксаций в смещение спектра может оказаться весьма существенным.<sup>2</sup>

Проиллюстрируем сказанное на примере типичного люминесцирующего раствора. В таблице приведены результаты расчетов по (2), (5), (6) вклада трех времен релаксации растворителя в смещение спектра люминесценции раствора 4-аминофталимида в *n*-пропаноле. (Этот раствор был объектом подробного исследования в работе [16].) Расчеты проведены для значений температур, соответствующих условиям опыта [16], подробности, касающиеся исходных данных вычислений, указаны ниже.

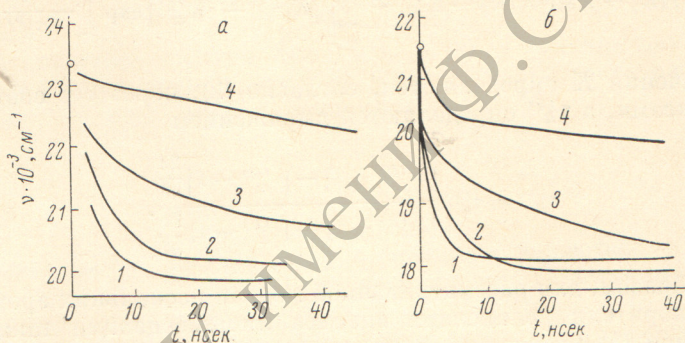
<sup>1</sup> Мы не учитываем здесь атомную поляризацию, как менее существенную, чем ориентационная.

<sup>2</sup> Причины изменения соотношения вклада отдельных релаксаций при переходе от выражения (4) к выражению (5) определяются в конечном счете физическим содержанием модели Онзагера. Процесс, описываемый выражением (4), может быть реализован при поляризации плоской пластины в однородном электрическом поле. Выражение (5) отвечает другой геометрии взаимодействия поля с диэлектриком — поляризация диэлектрика осуществляется полем дипольного момента, расположенного в центре сферической вакуумной полости внутри диэлектрика.

Характеристики релаксации спектра флуоресценции раствора  
4-аминофталимида в н.-пропаноле (расчет)

Температура, °С	Времена диэлектрической релаксации $\tau_d^{(k)}$ , нсек.			Вклад времен $\tau_d^{(k)}$ в $P(t)$			Времена релаксации реактивного поля $\tau_R^{(k)}$ , нсек.			Вклад времен $\tau_R^{(k)}$ в сдвиг спектра ( $\text{см}^{-1} \cdot 10^{-3}$ )		
	$\tau_d^{(1)}$	$\tau_d^{(2)}$	$\tau_d^{(3)}$	$\varepsilon_0^{(1)} - \varepsilon_\infty^{(1)}$	$\varepsilon_0^{(2)} - \varepsilon_\infty^{(2)}$	$\varepsilon_0^{(3)} - \varepsilon_\infty^{(3)}$	$\tau_R^{(1)}$	$\tau_R^{(2)}$	$\tau_R^{(3)}$	$k=1$	$k=2$	$k=3$
-50	10	0.12	0.008	30	2	1.5	2.0	0.1	0.005	1.9	0.7	1.1
-65	27	0.3	0.016	32	1.5	1.5	4.9	0.24	0.01	2.0	0.6	1.1
-90	180	1.4	0.1	39	1.5	1.5	28	1.1	0.06	2.0	0.6	1.1
-125	14000	56	2.5	52	1.7	1.4	1600	39	1.4	1.9	0.8	1.0

Как видно из таблицы, сравнительно небольшие отклонения от дебаевской модели в диэлектрическом поведении растворителя существенным образом влияют на кинетику люминесценции раствора: три времени релаксации н.-пропанола вносят в смещение спектра люминесценции при-



Экспериментальные (а) [16] и вычисленные (б) зависимости положения спектра люминесценции раствора 4-аминофталимида в н.-пропаноле от времени после момента возбуждения. Т, °С: 1 — -50, 2 — -65, 3 — -90, 4 — -125. Светлые кружки отмечают положение спектра при -196° С.

близительно равноценный вклад. Это означает, что применение при рассмотрении кинетики спектров люминесценции простой дебаевской модели, учитывающей только релаксацию  $\tau_d^{(1)}$ , может привести к существенным ошибкам.<sup>3</sup>

Сопоставление приведенной таблицы с экспериментальными данными [16] позволяет рассмотреть некоторые характерные особенности релаксации спектров люминесценции в рамках единой интерпретации. Прежде всего отмеченная авторами [16] начальная «субнаносекундная» релаксация спектра при -50, -65 и -90° С вполне может быть объяснена, как результат ориентационной релаксации в растворителе с малыми временами  $\tau_d^{(2)}$ ,  $\tau_d^{(3)}$ . При этом отпадает необходимость привлечения процесса образования эксиплексов для интерпретации экспериментальных кривых. Далее, из таблицы следует, что смещение спектра в наносекундной области отвечает при разных температурах релаксациям в растворителе, имеющим разную природу ( $\tau_d^{(1)}$ ,  $\tau_d^{(2)}$ ,  $\tau_d^{(3)}$ ). Это объясняет отмеченное авторами [16] несоответствие температурных зависимостей времени релаксации спектра

<sup>3</sup> В работе [9] при рассмотрении экспериментальных данных [6] по фазовой флуорометрии спиртовых растворов была использована модель Дебая. То, что в этой работе противоречий расчета и опыта не было обнаружено, связано со значительным усреднением кинетики спектров при фазовой флуорометрии (как при измерениях, так и при расчете).

в наносекундной области и времени диэлектрической релаксации, если учесть, что в [16] принималась во внимание только дебаевская релаксация  $\tau_d^{(1)}$ .

Перейдем к сопоставлению вычисленных и экспериментальных кривых релаксации спектра люминесценции. Сопоставление несколько осложнялось тем обстоятельством, что приведенное в [16] положение стационарного спектра люминесценции при  $-196^\circ\text{C}$ , а также вытекающие из данных [16] частоты стационарных спектров при  $-50, -65, -90, -125^\circ\text{C}$ <sup>4</sup> приблизительно на  $2000\text{ см}^{-1}$  превышают соответствующие частоты спектров рассматриваемого раствора, известные из более ранних источников [4]. По просьбе автора Викторова провела независимые измерения спектра раствора при  $-196^\circ\text{C}$ , которые подтвердили данные работы [4]. По-видимому, результаты работы [16] приведены без корректировки на спектральную чувствительность приемно-регистрирующей системы. Однако поскольку отсутствие такой корректировки (или другие причины) в данном случае приводят лишь к равномерному сдвигу представляющей интерес спектральной области, вполне допустимо по меньшей мере качественное сопоставление формы измеренных и расчетных кривых.

На рисунке представлены построенные по данным работы [16] экспериментальные (а) и теоретические (б) зависимости положения спектра люминесценции от времени после момента возбуждения. Теоретические зависимости определялись с помощью (1), (2), (5), (6). Необходимые для расчетов спектроскопические данные были заимствованы в [4], а диэлектрические характеристики н.-пропанола в [21, 23] (см. таблицу). Способ оперирования спектроскопическими результатами, позволяющий исключить из расчета величины  $\mu_a, \mu_g$  и  $a$ , изложен в [14]. Как и в [14], было принято  $\alpha/a^3=1/2$ . При сравнении рисунков а и б следует учитывать некоторую неопределенность начальных участков экспериментальных кривых, связанную с тем, что длительность импульса возбуждающего света составляет в [16] несколько наносекунд.

Как видно из рисунка, теоретические зависимости верно передают форму и характерные особенности экспериментальных кривых. Этот результат хорошо согласуется с результатами работы [14], где аналогичным методом рассмотрены температурные зависимости люминесценции спиртовых растворов фталимидов (в том числе и 4-аминофталимида).

Таким образом, рассмотренная в настоящей работе релаксация спектров люминесценции спиртовых растворов полярных молекул может быть объяснена в рамках представлений о преимущественной роли диполь-дипольных взаимодействий. Форма кинетических кривых при этом описывается как результат наложения нескольких простых релаксационных процессов в соответствии с моделью полярной жидкости, учитывающей несколько времен ориентационной диэлектрической релаксации.

Автор выражает признательность Е. Н. Викторовой за измерения, любезно проведенные по его просьбе.

#### Литература

- [1] F. Lippert, W. Luder, F. Moll. Spectrochim. Acta, 15, 858, 1959.
- [2] Ф. Ф. Дрейцер, Л. Г. Пикублик. ДАН БССР, 6, 560, 1962.
- [3] А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 758, 1963.
- [4] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 20, 783, 1966.
- [5] А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 12, 73, 1962.
- [6] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 19, 78, 1965.
- [7] Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 25, 92, 1968.
- [8] Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 21, 550, 1966.

<sup>4</sup> Положения стационарных спектров были оценены по формуле  $\bar{\nu} = \tau_f^{-1} \int \nu(t) \times \exp(-t/\tau_f) dt$ , где  $\bar{\nu}$ ,  $\nu(t)$  — средние частоты стационарного и «мгновенного» спектров, близкие к частотам их максимумов (см. [10]).

- [9] Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1360, 1968.
- [10] Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 28, 905, 1970.
- [11] L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1485, 1936.
- [12] Ch. Böttcher. Theory of Electric Polarisation. Amsterdam, 1952.
- [13] Г. Фрелих. Теория диэлектриков. ИЛ, М., 1960.
- [14] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 34, 917, 1973.
- [15] W. R. Ware, P. Chow, S. K. Lee. Chem. Phys. Lett., 2, 356, 1968.
- [16] W. R. Ware, S. K. Lee, G. J. Brant, P. P. Chow. J. Chem. Phys., 54, 4729, 1971.
- [17] K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga, Ch. Yamanaка. Chem. Phys. Lett., 8, 108, 1971.
- [18] S. K. Chakrabat, W. R. Ware. J. Chem. Phys., 55, 5494, 1971.
- [19] Р. Х. Коул. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 4, 1960.
- [20] Ч. Ф. Смайс. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 25, 1960.
- [21] S. K. Garg, C. P. Smyth. J. Phys. Chem., 69, 1294, 1965.
- [22] C. P. Smyth. In Molecular Relaxation Processes. L.—N. Y., 1966.
- [23] F. Buckley, A. A. Mariott. NBS Circular 589. Washington, 1958.

Поступило в Редакцию 14 июля 1972 г.