

ОСОБЕННОСТИ «АНОМАЛЬНОЙ» ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
ПАРОВ 3,4-БЕНЗПИРЕНА

В. А. Толкачев и В. А. Тугбаев

Методом средних комбинирующих состояний определены энергии чистоэлектронных переходов в первое ($24\,900\text{ см}^{-1}$) и второе ($27\,100\text{ см}^{-1}$) возбужденные состояния. Подобие формы диаграмм комбинирующих состояний по поглощению и испусканию подтверждает отнесение коротковолновой полосы спектра флуоресценции к испусканию из второго возбужденного состояния. Из зависимости отношения выходов S_2 - и S_1 -флуоресценции разреженных паров от частоты возбуждающего излучения определена разность энергий нулевых колебательных уровней испускающих синглетных состояний (2000 см^{-1}), близкая к значению, полученному из кривых комбинирующих состояний (2200 см^{-1}). Наблюдался параллелизм тушения кислородом S_1 и S_2 -флуоресценции. Обнаружено выполнение универсального соотношения между полным спектром испускания и поглощения. Сделан вывод о превышении скорости внутримолекулярной конверсии между возбужденными состояниями над скоростью безызлучательного и излучательного распада любого из них.

Обычно флуоресцентным состоянием является первое электронное возбужденное состояние. В некоторых же случаях, когда безызлучательная конверсия с высоких электронных уровней затруднена, относительная вероятность переходов с испусканием с этих уровней увеличивается, и становится возможным наблюдение коротковолновой полосы флуоресценции [1-14]. Свойства такой «аномальной» флуоресценции изучены еще слабо. Известны случаи испускания из высоких возбужденных состояний, отделенных от нижнего большим энергетическим промежутком (азулен [7, 9-12], цианины [1], родамин [5]), и близлежащих (пирен, нафталин, 3,4-бензпирен, 1,2-бензантрацен, [2-4, 6, 9]). В последнем случае нижнее и более высокое возбужденные состояния соответствуют α - и p -переходам, по Клару [15]. Нами исследовался 3,4-бензпирен в разреженных и плотных парах при стационарном режиме возбуждения монохроматическим излучением ртутных ламп. Спектры флуоресценции регистрировались спектрометром ДФС-12, поглощения — спектрофотометром SP-700.

В соответствии с данными работы [2] обнаружено возрастание интенсивности «аномальной» флуоресценции при увеличении частоты возбуждающего излучения в разреженных парах или с повышением температуры. Зависимость спектров флуоресценции от частоты возбуждающего излучения приведена на рис. 1. Подобная зависимость наблюдалась для паров пирена в работах [16, 17].

Отнесение «аномального» испускания паров ко второму синглетно-синглетному переходу в работе [2] производилось по зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания, которая в этом случае весьма условна [18], что вызывает сомнения в правильности отнесения. Поэтому для идентификации переходов в поглощении и испускании и определения частот чистоэлектронных переходов нами был использован метод диаграмм средних комбинирующих состояний [19-21].

Для определения средних энергий состояний, исходных в переходе с поглощением или испусканием фотонов определенной частоты, используется температурная зависимость спектров поглощения и флуоресцен-

ции. Зная энергию переходов $h\nu$, можно легко найти соответствующие средние энергии состояний, между которыми происходят переходы данной частоты. Для этого применяются соотношения [19-21]¹

$$-\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \ln \kappa_\nu = \bar{E}' - \bar{E} = \bar{E}'' - \bar{E} - h\nu \quad (1)$$

для спектра поглощения и

$$-\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \ln W_\nu = \bar{E}' - \bar{E} + h\nu - h\nu_\nu = \bar{E}'' - \bar{E} - h\nu_\nu \quad (2)$$

для интенсивности люминесценции. Здесь κ_ν — коэффициент поглощения и W_ν — интенсивность испускания, \bar{E} — средняя энергия молекул в ос-

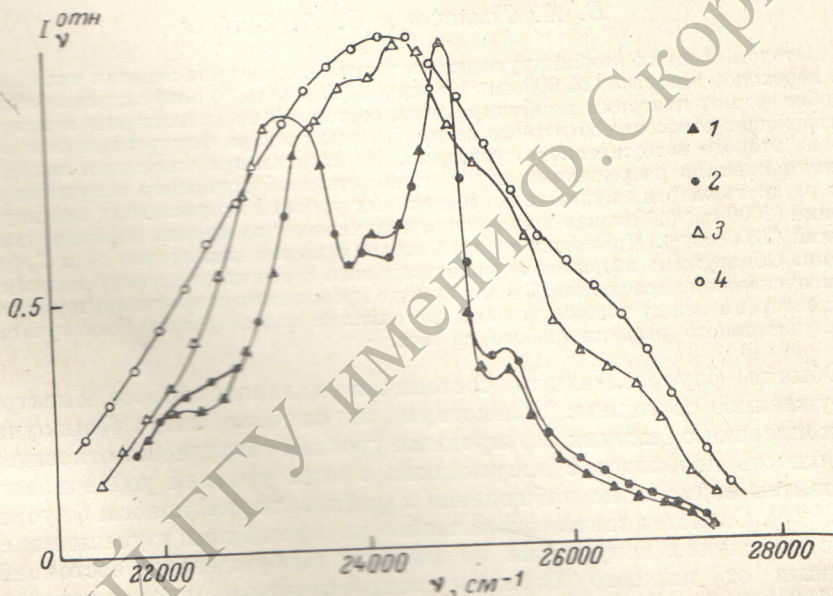


Рис. 1. Спектр флуоресценции разреженных паров 3,4-бензпирена при различных длинах волны возбуждающего излучения. 1 — 405, 2 — 365, 3 — 313, 4 — 248 нм. Температура паров 230° С.

новном состоянии, \bar{E}' и \bar{E}'' — соответственно средние энергии основного и возбужденного состояний, комбинирующих в переходе каждой отдельной частоты. Величина энергий \bar{E}' и \bar{E}'' определяется с точностью до средней энергии молекул в основном состоянии, не зависящей от частоты. Диаграммы на рис. 2 (I' , I'') дают взаимосвязь $(\bar{E}' - \bar{E})$ и $(\bar{E}'' - \bar{E})$ для каждой частоты в спектрах (соответственно 1 и 2).

Подобие формы диаграмм комбинирующих состояний для поглощения (I') и испускания (I'') улучшается с приближением распределения возбужденных молекул по колебательным энергиям к тепловому распределению, и при достижении его, как показано в [20], диаграммы совпадут. Так как относительная интенсивность «аномальной» флуоресценции в стабилизированных посторонними газами парах низка, то нами для расчета кривой комбинирующих состояний использовались спектры флуоресценции разреженных паров (длина волны возбуждающего излучения $\lambda_\nu = 365$ нм), что позволяло более надежно вести измерения в области «аномальной» флуоресценции.

Для отнесения энергий комбинирующих состояний к частотам спектра приведены спектры поглощения (I) и испускания (I') с масштабом по

¹ В работе [21] в этих формулах допущены опечатки.

оси частот, соответствующим масштабу осей \bar{E}' и \bar{E}'' (так как $\bar{E}'' - \bar{E}' = = h\nu$).

В области перекрытия спектров кривые, полученные по поглощению и испусканию, подобны. Подобие диаграмм комбинирующих состояний выражено значительно лучше, чем симметрия спектров. Из подобия диаграмм следует, что поглощение и испускание обусловлено переходами между одними и теми же состояниями. Поскольку в 0—0-переходах комбинируют наиболее низкоэнергетические состояния с наименее уширенными уровнями, то за чистоэлектронные переходы в данном случае сле-

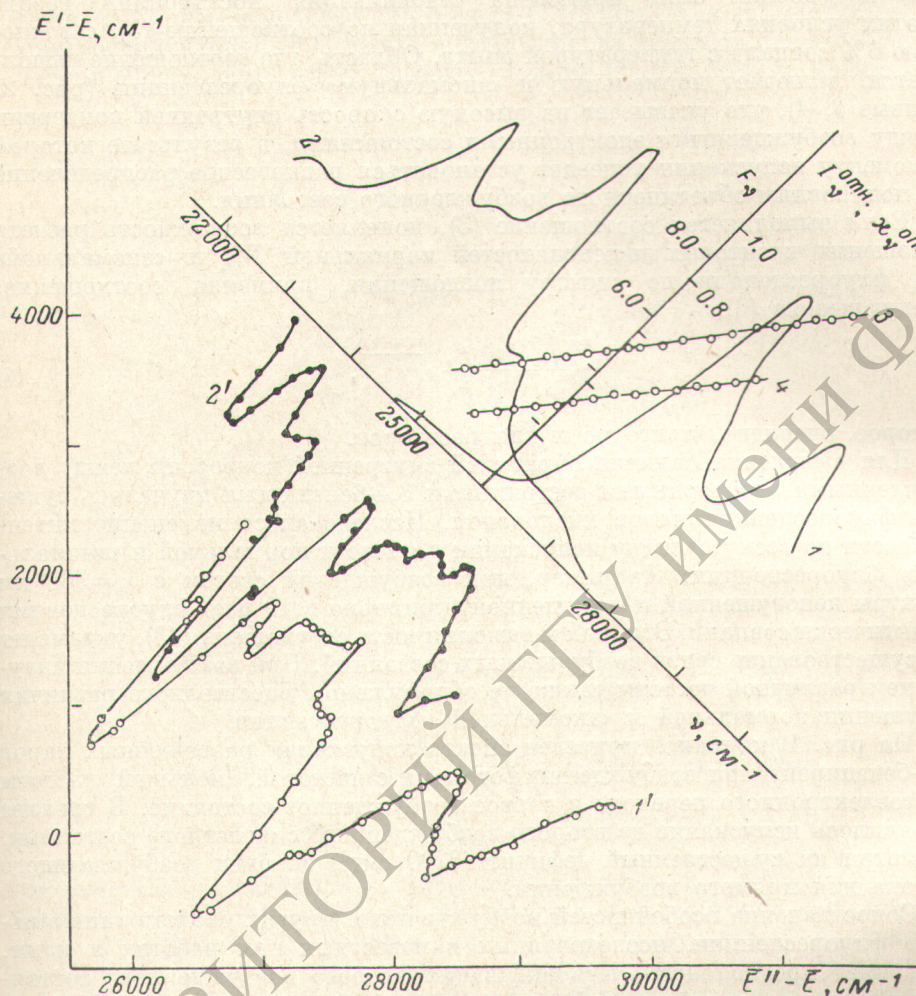


Рис. 2. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и кривые комбинирующих состояний, рассчитанные по поглощению (1') и испусканию (2'), а также функции F_v из формулы (3) для $\lambda_0 = 313$ нм (3) и $\lambda_0 = 405$ нм (4).

дует принять два узких минимума на кривых, соответствующие частотам 27 100 и 24 900 см^{-1} . Из диаграммы также следует, что коротковолновая флуоресценция представляет собой испускание с высокоэнергетических возбужденных уровней.

Для изучения характера внутримолекулярной конверсии между возбужденными состояниями, из которых происходит испускание, нами проверена выполнимость универсального соотношения между спектрами поглощения и испускания [22, 23]

$$\ln \frac{W_v}{x_v} - 2 \ln \nu = - \frac{h\nu}{kT} + \text{const} = F_v, \quad (3)$$

где W — квантовая интенсивность испускания, χ — коэффициент поглощения. Соотношение выполняется, если имеет место равновесное распределение по колебательным подуровням возбужденного электронного состояния в случае испускания из одного электронного состояния. Если же в испускании одновременно участвуют несколько возбужденных электронных состояний, то для выполнимости данного соотношения необходимо, чтобы между этими состояниями установилось тепловое равновесие до акта испускания, т. е. за время более короткое, чем время их жизни [24]. Для обеспечения равновесного распределения по колебательным подуровням была применена стабилизация посторонним газом. В этих условиях температура, полученная по соотношению (3), с точностью 6% совпала с температурой опыта. Область, где соотношение выполняется, включает нормальную и «аномальную» флуоресценцию (рис. 2, кривые 3, 4), что указывает на высокую скорость внутренней конверсии между возбужденными электронными состояниями, в результате которой к моменту испускания успевает установиться равновесное распределение по подуровням объединенного возбужденного состояния.

Если выполняется соотношение (3), появляется возможность расчета отношения квантовых интенсивностей нормальной W_{ν_1} и «аномальной» W_{ν_2} флуоресценции по спектру поглощения, применяя соотношение, следующее из (3),

$$\frac{W_{\nu_1}}{W_{\nu_2}} = \frac{\nu_1^2}{\nu_2^2} \frac{\chi_{\nu_1}}{\chi_{\nu_2}} e^{\frac{h(\nu_2 - \nu_1)}{kT}}, \quad (4)$$

которое, очевидно, пригодно и для растворов.

Для выяснения наличия обратимой внутренней конверсии между возбужденными электронными состояниями 3,4-бензпирена изучалось тушение флуоресценции паров кислородом. Исследовалось изменение интенсивности по всему спектру испускания в области нормальной и «аномальной» флуоресценции. Например, при возбуждении светом с $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм спектры непотушенной и потушенной (примерно в 10 раз) флуоресценции практически совпали. Это, как и выполнимость соотношения (3), указывает на существование связи возбужденных состояний. При возбуждении излучением различной частоты также не обнаружено существенного различия в тушении нормальной и «аномальной» флуоресценции.

На рис. 1, кривая 1, приведен спектр испускания разреженных паров 3,4-бензпирена при возбуждении фотонами с частотой, меньшей частоты чистоэлектронного перехода в первое возбужденное состояние. В спектре проявилось испускание из второго возбужденного синглетного состояния, несмотря на существенный дефицит (2200 см^{-1}) энергии возбуждающего фотона для прямого возбуждения.

Сопоставление особенностей возбуждения и других свойств «аномальной» флуоресценции, исследованных в известных нам работах и нами, позволяет предположить, что активация второго возбужденного состояния в случае малых энергий возбуждающих фотонов происходит путем концентрирования энергии на колебаниях, индуцирующих конверсию во второе возбужденное состояние. Механизм такого перераспределения энергии не достаточно ясен. Однако при большой скорости перераспределения энергии в молекуле соотношение заселенностей возбужденных состояний будет определяться микроканоническим распределением Ω по состояниям ансамбля нормальных колебаний молекулы. Полное число состояний $\Omega(E)$ системы из двух связанных возбужденных электронных состояний равно сумме чисел составляющих состояний $\Omega_2(E - \Delta E)$ и $\Omega_1(E)$, где ΔE — разность нулевых уровней состояний S_2 и S_1 , E — суммарная энергия всех типов колебаний, отсчитанная относительно нулевого колебательного уровня состояния S_1 . Вероятность заселения состояния S_1 или S_2 будет определяться отношением

$$W_i = \frac{\Omega_i}{\Omega}, \quad i = 1, 2. \quad (5)$$

В сделанных предположениях нетрудно показать, что отношение квантовых выходов Φ_2 и Φ_1 , соответствующих S_2 - и S_1 -флуоресценции, будет иметь вид [4]

$$\frac{\Phi_2}{\Phi_1} = \frac{\bar{f}_2}{\bar{f}_1} \frac{\Omega_2(\bar{E} - \Delta E)}{\Omega_1(\bar{E})}, \quad (6)$$

где \bar{f}_1 и \bar{f}_2 — средние вероятности испускания из состояний S_1 и S_2 , \bar{E} — средняя энергия возбужденных молекул. Отношение квантовых выходов определяется экспериментально по спектру испускания, а \bar{f}_1 и \bar{f}_2 — по спектру поглощения. Одной из наиболее простых и тем не менее согласующихся с опытом моделей для оценки $\Omega(E)$ является система гармонических осцилляторов [25]. Такие модели широко известны и используются в теории мономолекулярных газовых реакций [26, 27]. Модель может рас-

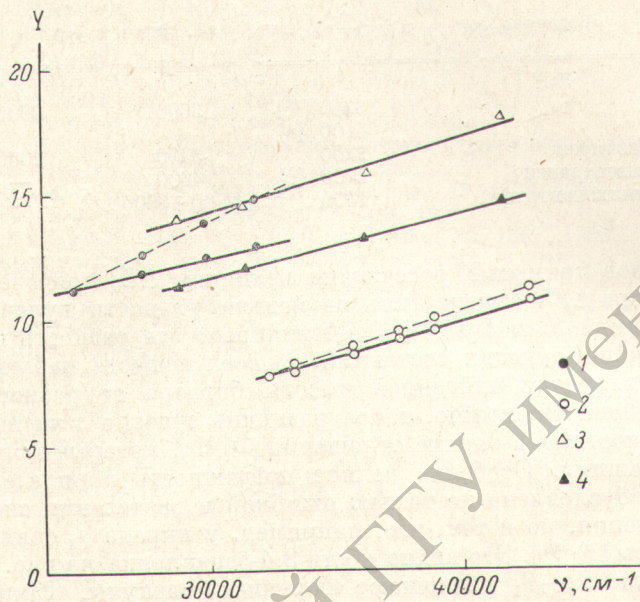


Рис. 3. Зависимость функции Y от частоты возбуждающего излучения (штриховые линии — с учетом зависимости \bar{f}_1 от T).

1 — 3,4-бензпирен; 2 — пирен; 3 — 20-метилхолантрен; 4 — 1,2-бензантрацен.

смаиваться классическими, полуклассическими и квантовомеханическими методами [28]. Для удобства расчетов целесообразно остановиться на полуклассическом приближении, так как результаты, полученные по полуклассическим и квантовым формулам, существенно не различаются [28]. Формула полуклассического приближения для n нормальных колебаний имеет вид

$$\Omega(E) = \frac{(E + \alpha E_0)^{n-1}}{(n-1)! \prod_{i=1}^n h\nu_i}, \quad (7)$$

где E_0 — нулевая колебательная энергия молекулы, равная $1/2 \sum_{i=1}^n h\nu_i$,

ν_i — частота нормального колебания. Коэффициент α представляет собой сложную функцию энергии [29-31]. Из приведенных в работе [32] данных следует, что у многоатомных молекул с большим числом атомов α значительно отличается от единицы. Подставляя (7) в (6) и преобразуя, получаем

$$\frac{\bar{E} + \alpha E_0}{\Delta E} = \left[1 - \left(\frac{\Phi_2 \bar{f}_1}{\Phi_1 \bar{f}_2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right]^{-1} = Y(E). \quad (8)$$

Функция Y линейно зависит от запаса колебательной энергии возбужденной молекулы \bar{E} . Из графика $Y=Y(\bar{E})$ можно определить ΔE и αE_0 . При этом особый интерес представляет ΔE — барьер активации конверсии во второе возбужденное состояние. Величину барьера активации можно найти, зная зависимость Y от величины энергии возбуждающих фотонов. Такие зависимости построены на рис. 3 по нашим данным для 3,4-бензпирена, по данным работы [4] для пирена и по данным работы [3] для 1,2-бензантрацена и 20-метилхолоантрена. С ростом ν_b резко возрастает ошибка разделения спектров S_1 - и S_2 -испускания из-за увеличения их перекрытия и сдвига в длинноволновую область, как видно из рис. 1. Поэтому для 3,4-бензпирена при больших ν_b не удалось достаточно достоверно разделить эти спектры.

Вещество	$\nu_{20} - \nu_{10}, \text{см}^{-1}$	$\Delta E, \text{см}^{-1}$	$\Delta E^{\text{кorr.}}, \text{см}^{-1}$
Пирен	3340 [18]	3600	2900
	4100 [4]		
3,4-Бензпирен	2200	3300	2000
1,2-Бензантрацен	2700 [5]	4600	—
20-Метилхолоантрен	1400 [5]	2700 ÷ 6600	—

Из наклонов прямых Y рассчитаны величины ΔE , приведенные в таблице. Значения ΔE должны быть не меньше разности нулевых уровней $\nu_{20} - \nu_{10}$ состояний S_2 и S_1 . Для 3,4-бензпирена эта разность получена из диаграмм комбинирующих состояний. У всех веществ наблюдается значительное отклонение найденной высоты барьера от разности энергий нулевых уровней. Возможно, такое различие связано с экспериментальными погрешностями в оценке отношения Φ_2/Φ_1 , которые могут быть достаточно большими. Особенно велика погрешность в определении f_1/f_2 , так как она обусловлена не только ошибкой в разделении спектральных полос поглощения, но и тем, что, например, у пирена f_1 сильно зависит от температуры [20, 33]. Это видно и для 3,4-бензпирена из рис. 2, где в области перехода $S_0 - S_1$ поглощают «горячие» молекулы. Таким образом, f_1 будет зависеть от частоты возбуждающего излучения. Эту зависимость можно учесть, зная температурную зависимость $f_1(T)$ и колебательную теплоемкость молекулы. Для 3,4-бензпирена методом [34] нами получено значение теплоемкости $30 \text{ см}^{-1} \text{ град.}^{-1}$. Теплоемкость пирена, по данным [20], составляет $27 \text{ см}^{-1} \text{ град.}^{-1}$. С учетом зависимости f от ν_b для этих двух веществ графики Y приведены на рис. 3 штриховыми линиями. В этом случае скорректированные значения барьера $\Delta E^{\text{кorr.}}$, найденные из наклонов штриховых прямых, существенно ближе к разности нулевых уровней (см. таблицу). Более полное совпадение затруднено, по-видимому, ошибкой экстраполяции в область высоких энергий возбуждения при переходе от $f_1 = f_1(T)$ к $f_1 = f_1(\nu_b)$.

Характерно, что величины αE_0 и \bar{E} , полученные из зависимости Y от ν_b , меньше значений, рассчитанных приближенным методом.

Таким образом, вся совокупность полученных данных подтверждает существование быстрой конверсии энергии между двумя возбужденными состояниями, более быстрой, чем скорости излучательного перехода.

Литература

- [1] Г. Г. Дядюша, О. В. Пржонская, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак. Письма в ЖЭТФ, 14, 330, 1971; Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 945, 1972.
- [2] P. A. Geldof, R. P. H. Rettschnik, G. J. Hoytink. Chem. Phys. Lett., 4, 59, 1969.
- [3] N. Akira. Bull. Chem. Soc. Japan, 6, 1687, 1972.
- [4] H. Waba, A. Nakaima, M. Aoi, K. Chihara. J. Chem. Phys., 55, 2433, 1971.
- [5] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 941, 1972.

- [6] P. Wannier, P. M. Rentzepis, J. Jortner, Chem. Phys. Lett., 10, 193, 1971.
- [7] S. Murata, C. Iwanaga, T. Toda, H. Kokubun. Chem. Phys. Lett., 13, 101, 1972.
- [8] D. Huppert, J. Jortner, P. M. Rentzepis. Chem. Phys. Lett., 13, 225, 1972.
- [9] C. E. Easterly, L. G. Christophorou, R. P. Blaunstein, J. G. Carter. Chem. Phys. Lett., 6, 579, 1970.
- [10] P. M. Rentzepis, J. Jortner, R. P. Jones. Chem. Phys. Lett., 4, 59, 1969.
- [11] M. Beer, H. C. Longuet-Higgins. J. Chem. Phys., 23, 1390, 1955.
- [12] G. Viswanath, M. Kasha. J. Chem. Phys., 24, 574, 1956.
- [13] И. Е. Залесский, В. Н. Котло, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. ДАН СССР, 210, 314, 1973.
- [14] T. A. Gregory, F. Hirayama, S. Lipsky. J. Chem. Phys., 58, 4697, 1973.
- [15] E. Star. Polycyclic Hydrocarbons., 1, 2, 1964.
- [16] В. В. Грузинский. Автореф. канд. дисс., Минск, 1963.
- [17] Н. А. Борисевич. Автореф. докт. дисс., Минск, 1964.
- [18] K. Cunningham, W. Siebrand, D. F. Williams, G. Orlandi. Chem. Phys. Lett., 20, 496, 1973.
- [19] В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 20, 982, 1966.
- [20] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [21] В. А. Толкачев. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1492, 1968.
- [22] Б. И. Степанов. ДАН СССР, 112, 839, 1957.
- [23] Б. И. Степанов. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1367, 1958.
- [24] Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 32, 1102, 1972.
- [25] L. S. Kassel. Proc. Nat. Acad. Sci., 16, 358, 1930.
- [26] Л. С. Кассель. Кинетика гомогенных газовых реакций. ОНТИ, 1937.
- [27] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. Изд. «Химия», 1970.
- [28] W. Forst. Chem. Rev., 71, 339, 1971.
- [29] V. S. Rabinovich, R. W. Diesen. J. Chem. Phys., 30, 735, 1959.
- [30] V. S. Rabinovich, J. H. Currens. J. Chem. Phys., 35, 2250, 1961.
- [31] C. Lifshitz, M. Wolfsberg. J. Chem. Phys., 41, 1879, 1964.
- [32] G. Z. Whitten, V. S. Rabinovich. J. Chem. Phys., 38, 2466, 1963.
- [33] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 18, 388, 1965.
- [34] Б. С. Непорент. ЖЭТФ, 21, 172, 1951.

Поступило в Редакцию 9 января 1974 г.