

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНОЙ СТРУКТУРЫ В НЕОДНОРОДНО УШИРЕННЫХ СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. МОЛЕКУЛА ТЕТРАЦЕНА В н.-ПАРАФИНАХ

Р. А. Авармаа и А. А. Гороховский

На примере молекулы тетрацена в матрицах Шпольского экспериментально показана возможность проявления двойной структуры бесфонных линий в неоднородно уширенных спектрах люминесценции при монохроматическом возбуждении. Серия узких линий возникает в результате резонансного возбуждения той доли центров, для которых возбуждающая частота совпадает с положением бесфонной линии спектра поглощения. Серия неоднородно уширенных линий проявляется за счет возбуждения набора разных центров через фоновное крыло спектра поглощения.

### Введение

После того, как Персонов, Адышиц и Быковская [1] в 1972 г. впервые обнаружили яркое проявление вазилинейчатой структуры при лазерном возбуждении сплошных, неоднородно уширенных спектральных полос, значительно повысился интерес к вопросам неоднородного уширения спектров и возможностям его устранения. В работах [2, 3] аналогичное сужение спектральной структуры при монохроматическом возбуждении наблюдалось для ряда органических молекул в различных матрицах. В спектре поглощения (а также люминесценции) оказалось возможным устранить неоднородное уширение методом «прожигания провала» [4]. Изучались также возможности сужения структуры в случае триплет-синглетной люминесценции [5]. Было проведено теоретическое рассмотрение зависимости ширины линий от условий возбуждения в неоднородных системах [6]. В частности, было показано, что в определенных условиях при монохроматическом возбуждении происходит своеобразное удвоение линий в спектре люминесценции — проявление «псевдолиний». Двойная структура состоит из резонансно возбуждаемых узких линий и возбуждаемых через фоновное крыло неоднородно уширенных пиков. В настоящей работе экспериментально доказана возможность возникновения «псевдо-структуры» в спектре люминесценции неоднородной примесной системы.

Для возникновения двойных линий требуется выполнение довольно жестких условий [6]: монохроматическое возбуждение должно попасть в резонанс с одной из вибронных линий спектра поглощения с точностью до ее неоднородной ширины, которая, в свою очередь, не должна быть чрезмерно большой по сравнению с однородной шириной. Ясно, что при использовании в качестве источника возбуждения неперестраиваемого газового или твердотельного лазера выбор подходящих систем весьма ограничен.

В данной работе для возбуждения люминесценции использовался аргоновый лазер, позволяющий осуществить резонансное возбуждение молекул тетрацена (нафтацена) в разных матрицах-растворителях. В качестве растворителей использовались н.-парафины, поскольку в них наблюдается умеренное неоднородное уширение, меняющееся в зависимости от конкретного типа растворителя и от концентрации примеси.



Квазилинейчатые спектры тетрацена в н.-парафинах обращали на себя внимание сложностью мультиплетной структуры. Подробный анализ мультиплетов и колебательной структуры спектров поглощения и флуоресценции тетрацена в н.-парафинах от гексана до декана при температуре 77 °К проведен в работах [7, 8], а спектры при 4.2° К описаны весьма кратко [8]. Достаточно основательно изучены спектры поглощения и флуоресценции тетрацена в кристалле *p*-терфенила при 4.2° К [9]. Проведен колебательный анализ как для внутримолекулярных, так и фононных частот.

Прежде чем приступить к лазерному возбуждению, мы провели расшифровку мультиплетной и колебательной структуры спектров тетрацена методом селективного возбуждения отдельных линий (соответствующая методика усовершенствовалась в [10, 11]). Наши результаты, полученные при 4.2° К, в основном подтвердили выводы работ [7, 8]. Спектры флуоресценции тетрацена в пентане, тетрадекане, гексадекане и докозане, по-видимому, измерены нами впервые. Было также обнаружено, что в изученных нами матрицах спектры тетрацена обладают довольно интенсивными и структурными фононными крыльями.

### Методика эксперимента

Растворы очищенного перекристаллизацией тетрацена в н.-парафинах концентрацией  $1 \div 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л были получены путем нагревания тетрацена в соответствующих растворителях. Используемые в качестве растворителей н.-пентан и н.-нонан были марки «х. ч. для хроматографии», н.-гексан «ч. д. а. для хроматографии», остальные растворители обладали чистой х. ч. (тетрадекан и гексадекан) или ч. (докозан). Во время спектральных измерений объекты находились в жидком гелии при температуре 4.2° К.

Для монохроматического возбуждения люминесценции был использован аргоновый лазер с возможностью настройки на отдельные линии генерации. Флуоресценция тетрацена возбуждалась линиями 4764.9 и 4579.4 Å. Регистрация свечения осуществлялась с помощью двойного монохроматора «Спекс 1402» и системы счета фотонов. Подробное описание всей установки имеется в [12]. Избирательные спектры возбуждения измерялись на установке, состоящей из монохроматоров МДР-1 и ДФС-12 [11, 13].

### Результаты и обсуждение

В дальнейшем условимся обозначать систему тетрацен в н.-парафине типа  $C_n H_{2n+2}$  сокращенно через T— $C_n$ .

1. Структура мультиплетов. Как показано в [11], мультиплетная структура спектров Шпольского надежно расшифровывается с помощью метода измерения спектров возбуждения отдельных линий, который применялся и в данной работе.

Известно, что 0—0-мультиплеты спектров поглощения и флуоресценции тетрацена в  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$  состоят более чем из пяти линий, причем самая четкая структура наблюдается в  $C_9$  [7, 8]. Однако проведенные при 77° К измерения не позволили дать полный анализ мультиплетов. Так, в [7] для T— $C_9$  только у двух головных линий были найдены колебательные последовательности, остальные же резонансные линии считались одиночными. Проведенный нами анализ спектров T— $C_9$  при 4.2° К показал, что всем 0—0-линиям, приведенным в табл. 1, сопутствуют последовательности вибронных линий с одинаковой структурой по внутримолекулярным колебаниям. Это доказывает их принадлежность молекулам тетрацена. В матрице  $C_6$ , а по нашим измерениям также в  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  и  $C_{22}$ , мультиплеты вырождены главным образом в одну уширенную линию (рис. 1). Как в спектре люминесценции, так и поглощения (возбуждения) тетрацена проявляется ряд внутримолекулярных колебаний, частоты



Таблица 1

Компоненты 0—0-мультиплета  
(чисто электронные линии)  
в спектрах люминесценции  
и возбуждения тетрацена  
в н.-нонана при 4.2° К

$\lambda, \text{Å}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	Интенсивность
4719	21183	с.
4783	20902	сл.
4787	20886	ср.
4795	20848	с.
4827	20713	сл.
4833	20683	ср.

Примечание. Характеристика  
интенсивностей: с. — сильный, ср. — сред-  
ний, сл. — слабый.

Таблица 2

Частоты колебаний (в области  
до 1400  $\text{см}^{-1}$ ) тетрацена в н.-нонана,  
проявляющиеся в спектрах  
люминесценции и возбуждения  
при  $T = 4.2^\circ \text{К}$

Люминесценция		Возбуждение	
частота, $\text{см}^{-1}$	относитель- ная интен- сивность	частота, $\text{см}^{-1}$	относитель- ная интен- сивность
310	100	315	100
—	—	610	10
620	25	630	8
756	20	743	20
1002	8	—	—
1160	20	1155	20
1176	5	1168	15
1200	50	1210	20
1390	80	1355	50

которых приведены в табл. 2 (зависимость частот от матрицы-растворителя мала).

2. Резонансное вторичное свечение при возбуждении 4765 Å. Перейдем к рассмотрению спектров свечения тетрацена при лазерном возбуждении. В этом случае особую важность для анализа результатов имеет знание спектров возбуждения (рис. 2).

В системе T—C<sub>6</sub> лазерная линия 4765 Å попадает в антистоксову область, а для большинства матриц в область фоновонного крыла, на которую может налагаться часть компонентов 0—0-мультиплета (рис. 1 и 2). Во всех матрицах возбуждение лазерной линией 4765 Å привело к проявлению сходного квазилинейчатого резонансного спектра вторичного свечения (рис. 3). При этом бесфоновонные линии заметно уже (шириной от 1.5 до 4  $\text{см}^{-1}$ ), чем при широком возбуждении.<sup>1</sup>

Здесь в чистом виде проявляется эффект устранения неоднородного уширения монохроматическим возбуждением, затрагивающим в основном только примесные молекулы, у которых частота чисто электронной линии совпадает с частотой лазерной линии [1, 2, 6]. По существу мы имеем дело с резонансным вторичным свечением, в котором нельзя строго отделить люминесценцию от комбинационного рассеяния [14]. Однако, за исключением резонансной чисто электронной линии, которая вуалируется отраженным и рассеянным светом, распределение интенсивностей между отдельными вибронными группами полностью соответствует обычному спектру люминесценции (сравни рис. 1 и 3). Тот факт, что прекрасный квазилинейчатый спектр возникает в случае T—C<sub>6</sub> даже при возбуждении на расстоянии 60  $\text{см}^{-1}$  ниже частоты чисто электронной линии, подтверждает наличие значительного числа «фоновых» центров в системах Шпольского со сравнительно узкими линиями — вывод, ранее сделанный на примере перилена в гексана [15].

3. Двойная структура линий. Лазерная линия 4579 Å попадает в область колебательных повторений чисто электронного перехода в спектре поглощения молекулы тетрацена (рис. 2). Для T—C<sub>6</sub> это возбуждение близко к резонансу с линией  $\nu_{00} + 745 \text{см}^{-1}$ , так что возбуждающая линия поглощается и в фоновонном крыле, и в пределах неоднородного контура бесфоновонной линии (колебательного повторения 0—0-линии). В результате спектр люминесценции содержит две последовательности бесфоновонных линий, сдвинутых относительно друг друга на 42  $\text{см}^{-1}$  — расстояние, равное разности частот возбуждающей линии и ближайшей к ней неоднородно уширенной бесфоновонной линии спектра поглощения.

<sup>1</sup> При возбуждении через монохроматор ширины линий составляли от 10 до 40  $\text{см}^{-1}$ .



На рис. 4 изображена область чисто электронного перехода спектра люминесценции Т—С<sub>6</sub> при возбуждении 4579 Å.

Чисто электронная линия S, отстоящая от возбуждающей линии на 745 см<sup>-1</sup>, проявляется вследствие возбуждения тех центров, для которых линия поглощения  $\nu_{00} + 745$  см<sup>-1</sup> оказывается в резонансе с лазерной линией. Линия W является обычной неоднородно уширенной чисто электронной линией (рис. 1), которая возбуждается через фоновное крыло

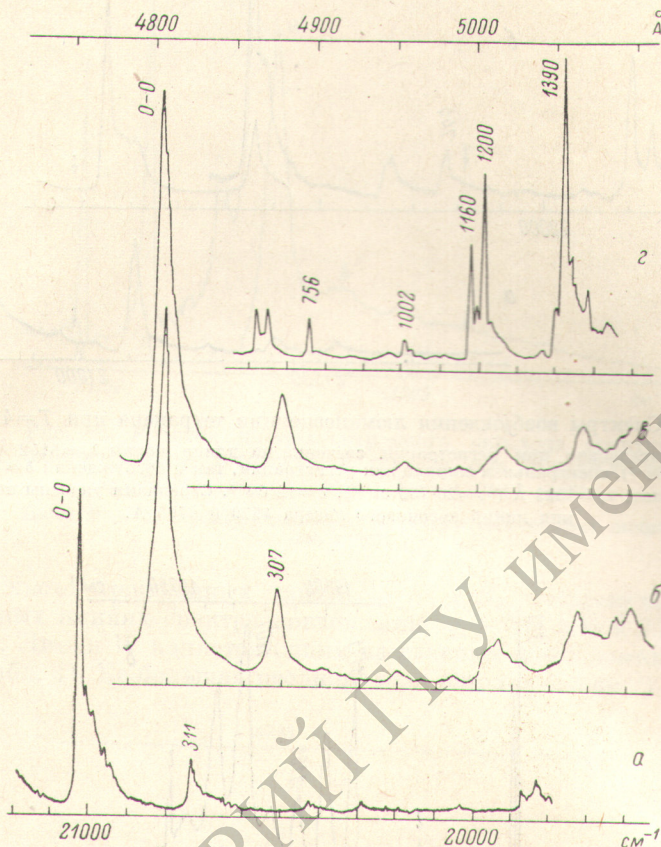


Рис. 1. Спектры люминесценции тетрацена в н.-парафинах при температуре 4.2° К.

а — в гексане при длине волны возбуждающего света  $\lambda_e = 4680$  Å ( $\nu_e = 21\,400$  см<sup>-1</sup>), спектральная ширина возбуждения  $\delta_e = 35$  см<sup>-1</sup>; б — в тетрагексане,  $\lambda_e = 4730$  Å ( $\nu_e = 21\,200$  см<sup>-1</sup>),  $\delta_e = 80$  см<sup>-1</sup>; в — в гексадекане,  $\lambda_e = 4730$  Å ( $\nu_e = 21\,200$  см<sup>-1</sup>),  $\delta_e = 55$  см<sup>-1</sup>; г — участок спектра люминесценции в нонане при возбуждении на 0—0-линии,  $\lambda_e = 4719$  Å ( $\nu_e = 21\,180$  см<sup>-1</sup>),  $\delta_e = 7$  см<sup>-1</sup>. Спектральная ширина щелей регистрирующего монохроматора везде 3 см<sup>-1</sup>. Цифрами около линий указаны колебательные частоты.

той же линии поглощения. Ширина S-линии ( $\delta_S = 3$  см<sup>-1</sup>) определяется, как показано в [6], однородной шириной линии поглощения (в данном случае вибронной линии  $\nu_{00} + 745$  см<sup>-1</sup>). Для W-линии  $\delta_W = 7$  см<sup>-1</sup>, что меньше ее неоднородной ширины при широком возбуждении (11 см<sup>-1</sup>). По-видимому, это сужение вызвано наличием тонкой структуры в фоновном крыле. Как следует из [6], контур неоднородной линии при монохроматическом возбуждении в пренебрежении ее однородной шириной описывается произведением функции неоднородного распределения на кривую спектра поглощения. В результате тонкая структура фоновного крыла может вызвать сужение неоднородно уширенной линии или даже проявление дополнительной структуры в ней.



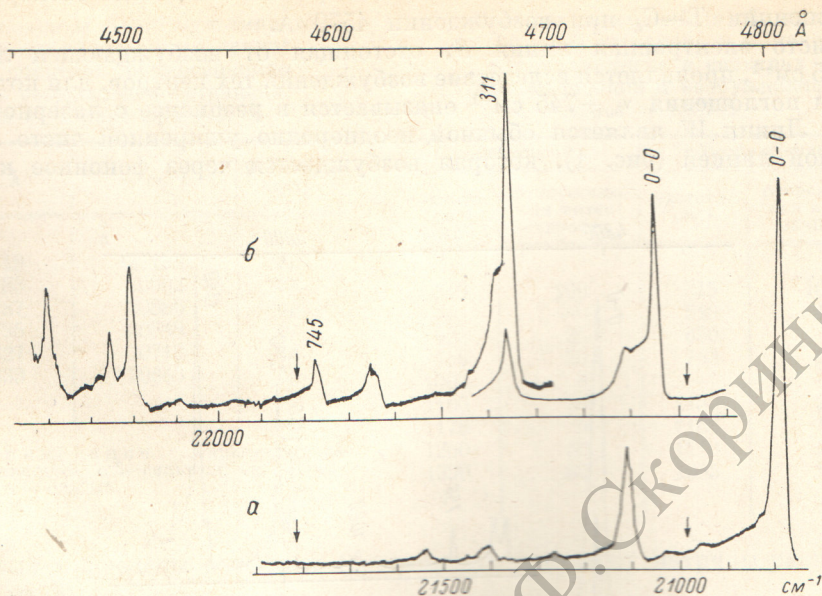


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции тетрацена при  $T=4.2^\circ \text{K}$ .  
 а — в гексадекане при регистрации свечения на длине волны  $\lambda_p=5152 \text{ \AA}$  ( $\nu_p=19405 \text{ cm}^{-1}$ ), спектральная ширина как регистрации, так и возбуждения  $\delta=7 \text{ cm}^{-1}$ ;  
 б — в гексане,  $\lambda_p=4823 \text{ \AA}$  ( $\nu_p=20730 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta=11 \text{ cm}^{-1}$ ). Стрелками указаны положения линий аргонового лазера 4579 и 4765  $\text{\AA}$ .

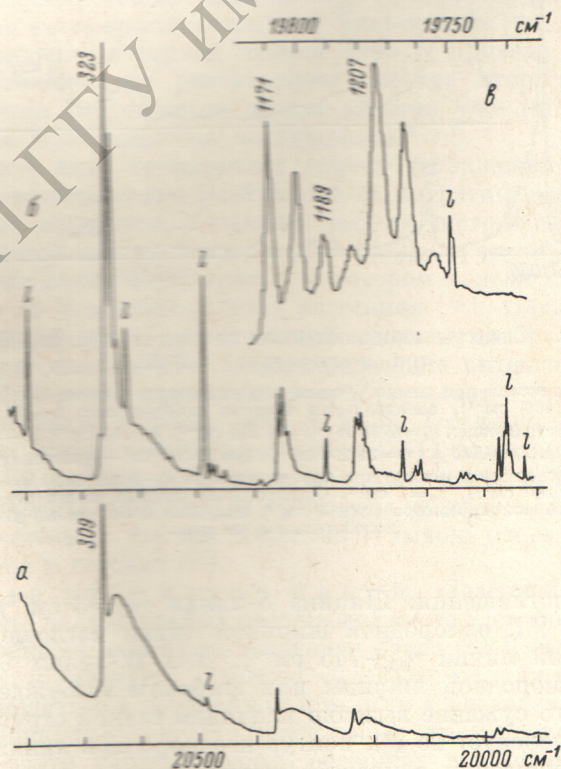


Рис. 3. Спектры свечения тетрацена при возбуждении лазерной линией 4765  $\text{\AA}$  ( $20981 \text{ cm}^{-1}$ ).

а — в додекане; б и в — в пентане. В расширенном масштабе (в) показана группа бесфононных линий (указаны внутримолекулярные частоты) с фононными крыльями. Спектральная ширина щелей здесь и на рис. 4 и 5 —  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ . Налгающиеся на спектр линии лазерной плазмы обозначены буквой л,  $T=4.2^\circ \text{K}$ .



Действительно, на фоновом крыле наблюдаются довольно отчетливые максимумы: компоненты  $a$ ,  $b$  и  $c$  (рис. 4). Пики  $a$  и  $b$  отстоят на  $24 \text{ см}^{-1}$  от линий  $S$  и  $W$  соответственно, а  $c$  — на  $45 \text{ см}^{-1}$  от  $W$ .

Аналогичное совместное проявление узколинейчатой и неоднородно уширенной структур наблюдалось в  $T-C_9$  (рис. 5). Здесь возникает сразу

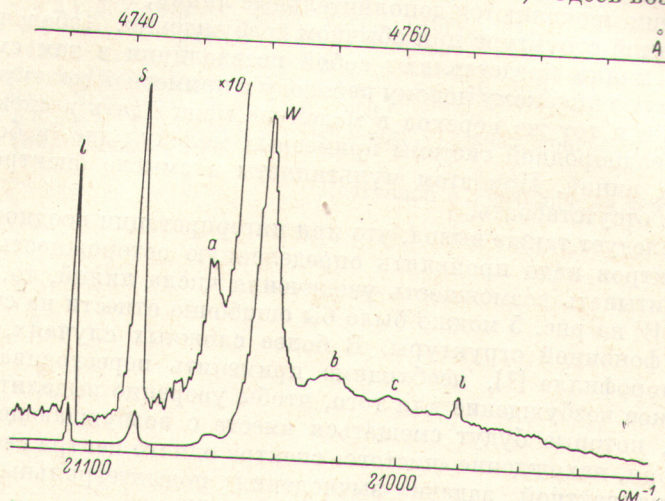


Рис. 4. Участок чисто-электронного перехода спектра люминесценции тетрацена в гексане при возбуждении лазерной линией  $4579 \text{ Å}$  ( $21\,831 \text{ см}^{-1}$ ). Пики  $S$  и  $W$  образуют двойную структуру бесфононных линий (см. текст).

три узких чисто электронных линии  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ , которые возбуждаются на смещенных линиях спектра поглощения  $\nu_{00} + 610$ ,  $630$  и  $743 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Линия  $W$  является одним из главных компонентов  $0-0$ -мультиплета (табл. 1). Ее большая неоднородная ширина ( $13 \text{ см}^{-1}$ ) объясняется

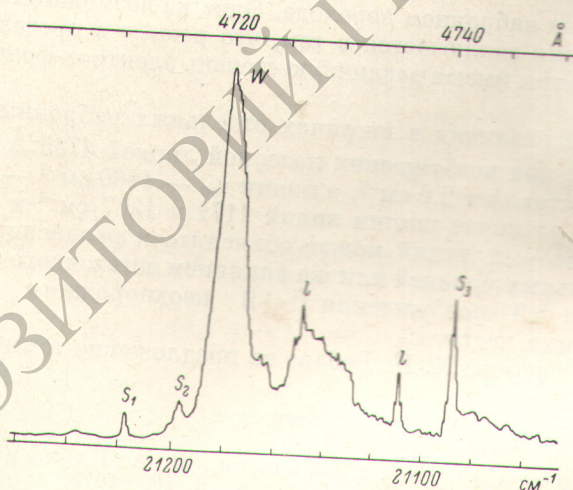


Рис. 5. «Псевдоструктура» в спектре люминесценции тетрацена в нонане при возбуждении лазерной линией  $4579 \text{ Å}$  ( $21\,831 \text{ см}^{-1}$ ).

высокой концентрацией примеси, причем сужение за счет структуры фонового крыла должно быть менее заметно, чем в случае  $T-C_6$ , так как столь узкие максимумы в фононных крыльях не наблюдаются.

Таким образом, экспериментально доказана возможность одновременного проявления в спектре люминесценции как узких линий, у которых



неоднородное уширение устранено монохроматическим возбуждением, так и более широких бесфононных линий, сохраняющих неоднородную ширину. В работе [6], где предсказывалось появление двойной структуры, дополнительные линии назывались «псевдолиниями». На самом деле, к примеру в случае  $T-C_6$  и  $T-C_9$ , при лазерном возбуждении в спектре люминесценции проявляются дополнительные линии, которые отсутствуют в мультиплетной структуре при обычном возбуждении. Добавочные узкие резонансные линии представляют собой псевдолинии в том смысле, что не соответствуют никакому новому переходу в примесной молекуле. Иными словами, один и тот же переход в молекуле может дать в спектре люминесценции неоднородной системы примесных молекул две (и более) чисто электронных линии. При этом мультиплеты в смысле спектров Шпольского могут отсутствовать.

Отсюда следует также вывод, что при интерпретации неоднородно уширенных спектров надо проявлять определенную осторожность. Если заранее не учитывать возможность увеличения числа линий, то, например, линии  $S_2$  и  $W$  на рис. 5 можно было бы ошибочно отнести на счет расщепления или фононной структуры. В более сложных случаях, таких как спектры хлорофилла [3], необходимо применить перестраиваемое монохроматическое возбуждение для того, чтобы уверенно выделить резонансные линии, которые будут смещаться вместе с возбуждающей частотой. Строго говоря, нахождение «чистого» спектра одного центра сводится к решению некорректной задачи вычисления подынтегральных функций по совокупности значений интеграла [6].

4. Дополнительные данные и замечания. Применение подходящего монохроматического возбуждения ( $4765 \text{ \AA}$ ), устраняющего неоднородное уширение, позволило во всех изученных спектрах люминесценции выделить структуру фононных крыльев. Как общую закономерность, можно отметить сужение фононных крыльев и проявление внутренней структуры в них при переходе к растворителям с более короткой цепочкой (рис. 3). Неожиданным представляется уменьшение относительных интенсивностей фононных крыльев при переходе от возбуждения на чисто электронной линии к более коротковолновому возбуждению ( $4579 \text{ \AA}$ ) на вибронном переходе. Одна из возможных причин такого перераспределения заключается в том, что разные в пределах неоднородного состава центры имеют различную степень электрон-фононного взаимодействия.

Обнаружены различия в ширинах отдельных вибронных линий. Так, в системе  $T-C_6$  при возбуждении лазерной линией  $4765 \text{ \AA}$  ширина линии  $\nu_{00} - 310 \text{ см}^{-1}$  составляет  $2.6 \text{ см}^{-1}$ , а линии  $\nu_{00} - 1160 \text{ см}^{-1}$  — лишь  $1.4 \text{ см}^{-1}$ . Заметно также различие ширины линий  $1171$  и  $1207 \text{ см}^{-1}$  в  $T-C_5$  (рис. 3). Уширение некоторых линий может объясняться релаксационным уширением колебательных уровней или же влиянием остаточного (неустраняемого) монохроматизацией возбуждения [5, 6]) неоднородного распределения на колебательные частоты.

Авторы благодарны К. К. Ребане за предложение темы и Л. А. Ребане за обсуждение.

#### Литература

- [1] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская. Письма в ЖЭТФ, 15, 609, 1972; Opt. Commun., 6, 169, 1972.
- [2] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская, Б. М. Харламов. ЖЭТФ, 65, 1825, 1973.
- [3] Р. Авармаа. Изв. АН ЭССР, физ. матем., 23, 93, 1974.
- [4] А. А. Гороховский, Р. К. Каарли, Л. А. Ребане. Письма в ЖЭТФ, 20, 474, 1974.
- [5] Т. Б. Тамм, П. М. Саари. Опт. и спектр., 38, 1029, 1975.
- [6] Р. Авармаа. Изв. АН ЭССР, физ. матем., 23, 238, 1974.
- [7] Т. Н. Болотникова, О. Г. Гаркуша, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова. Сб. «Вопросы радиофизики и спектроскопии», 3, 53, М., 1967.
- [8] В. А. Журавлева, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Уткина. Матер. VII Уральской конф. по спектр., 2, 141. Свердловск, 1974.



- [9] N. J. Kruse, G. J. Small. *J. Chem. Phys.*, 56, 2985, 1972; G. J. Small. *J. Chem. Phys.*, 58, 2015, 1973.
- [10] П. Саари, Р. Авармаа. *Изв. АН ЭССР, физ. матем.*, 19, 115, 1970.
- [11] К. Ребане, П. Саари, Т. Тамм. *Изв. АН ЭССР, физ. матем.*, 19, 251, 1970; Т. Б. Тамм, П. М. Саари. *Опт. и спектр.*, 36, 328, 1974.
- [12] Л. А. Ребане, Т. Ю. Хальдре, А. Е. Новик, А. А. Гороховский. *ФТТ*, 15, 3188, 1973.
- [13] П. М. Саари. Автореф. канд. дисс., Тарту, 1972.
- [14] К. К. Ребане. Вторичное свечение примесного центра кристалла. АН ЭССР, Тарту, 1970; V. V. Hizhnyakov, K. K. Rebane, I. J. Tshver. In «*Light Scattering Spectra of Solids*», p. 513. *Proceedings of the International Conference, New York, Sept. 3-6, 1968.*
- [15] К. К. Ребане, Т. Б. Тамм. Тез. докл. XI Европ. конгр. по молек. спектр., 172 — (B5). Таллин, 1973.

Поступило в Редакцию 24 сентября 1974 г.

ДЕПОЗИТОРИЙ ГТУ имени Ф. Скорини