

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ПАРАХ И РАСТВОРАХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВЫСШИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В. П. Клочков и В. Л. Богданов

Методом светового тушения флуоресценции паров органических соединений в присутствии посторонних газов, а также растворов в разных растворителях исследованы пути дезактивации высших возбужденных состояний. Показано, что дезактивация высших возбужденных состояний может идти не только по механизму внутренней конверсии в низшее возбужденное состояние, но и другими каналами.

В работах [1, 2] было показано, что световое тушение флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина и 3,6-диамино-N-метилфталимида (3,6-ДА-N-МФИ) связано с возбуждением высших электронных состояний в результате поглощения тушащего излучения  $\Phi_s$  молекулами, находящимися в низшем возбужденном состоянии [3]. Там же было установлено, что добавление больших количеств постороннего газа (до 9 атм.) существенно ослабляет тушение флуоресценции и изменяет вид зависимости величины тушения  $\varphi_0/\varphi$  ( $\varphi$  и  $\varphi_0$  — интенсивности флуоресценции при плотности тушащего излучения  $\Phi_s$  и при  $\Phi_s=0$  соответственно) от плотности  $\Phi_s$ ; при больших давлениях постороннего газа величина  $\varphi_0/\varphi$  становится линейной функцией от  $\Phi_s$  во всей исследованной области плотностей излучения (до  $\sim 500$  МВт/см<sup>2</sup>). Эти результаты показали, что в таких условиях скорости процессов, связанных со столкновениями молекул посторонних газов с молекулами, поглотившими тушащий фотон, могут конкурировать со скоростями внутримолекулярных процессов, определяющих дезактивацию молекул, энергия которых значительно превышает энергию низшего возбужденного состояния. Это обстоятельство определяет возможность использования явления светового тушения для изучения процессов внутримолекулярного преобразования поглощенной энергии.

1. В настоящей работе исследовалась зависимость светового тушения флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина и 3,6-ДА-N-МФИ от действия посторонних газов при больших давлениях (до 15 атм.). В качестве посторонних газов использовались гексан, нонан и этиловый спирт, которые вместе с исследуемым веществом помещались в запаянные цилиндрические ампулы [3]. Выбор посторонних газов определялся в основном летучестью исследуемых веществ. Давление насыщенных паров спирта и углеводородов определялось температурой [4] наименее нагретого конца ампулы. Флуоресценция возбуждалась второй гармоникой рубинового лазера. Плотность потока тушащего излучения (излучение рубинового лазера с частотой  $\nu_s=14\,400$  см<sup>-1</sup>) в наших исследованиях составляла  $\sim 70$  МВт/см<sup>2</sup> [ $2.5 \cdot 10^{26}$  фотон/(см<sup>2</sup>·с)]. Выбор такой плотности  $\Phi_s$  обусловлен, с одной стороны, желанием исследовать тушение при больших значениях  $\varphi_0/\varphi$ , а с другой — необходимостью исключить область нелинейной зависимости  $\varphi_0/\varphi$  от  $\Phi_s$ , природа которой не вполне ясна [1, 2]. Остальные сведения о методике исследований изложены в [2].

Результаты исследований приведены на рис. 1, где изображена зависимость величины светового тушения от давления посторонних газов для  $\beta$ -нафтиламина и 3,6-ДА-Н-МФИ. Величина  $\varphi_0/\varphi$  у 3,6-ДА-Н-МФИ при возрастании давления нонана уменьшается и при  $p \sim 8$  атм. приближается к единице, что свидетельствует о подавлении светового тушения. В случае  $\beta$ -нафтиламина  $\varphi_0/\varphi \neq 1$  даже при давлении гексана  $\sim 15$  атм. Добавление к парам  $\beta$ -нафтиламина паров этанола (до 20 атм.) не влияет на величину светового тушения.

2. Для анализа полученных результатов рассмотрим схему возможных переходов при тушении флуоресценции излучения рубинового лазера в присутствии посторонних газов (рис. 2). На схеме рис. 2  $\sigma_e \Phi_e$  и  $\sigma_q$  — сечения поглощения излучения, возбуждающего флуоресценцию и тушащего флуоресценцию соответственно;  $\tau = 1/(A+d)$  — длительность состояния  $S^*$ ,

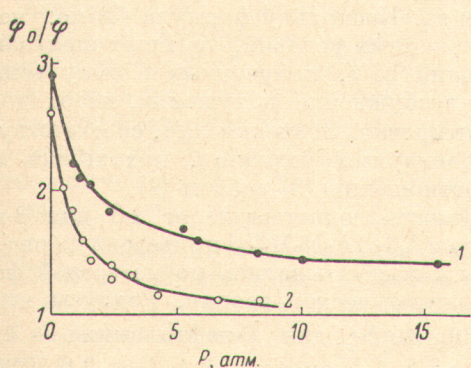


Рис. 1. Зависимость величины тушения  $\varphi_0/\varphi$  от давления постороннего газа.

1 —  $\beta$ -нафтиламин + гексан, 2 — 3,6-диамино-N-метилфталимид + нонан.

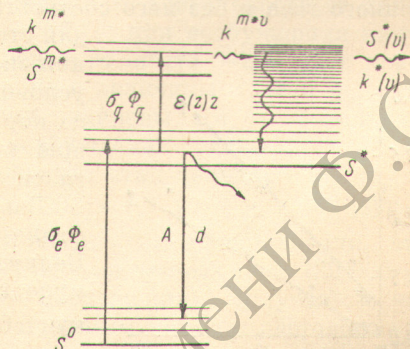


Рис. 2.

возбуждаемого при поглощении излучения второй гармоники рубинового лазера,  $A$  и  $d$  — вероятности излучательных и безызлучательных переходов из состояния  $S^*$ ;  $k^{m*v}$  — скорость внутренней конверсии  $S^{m*} \rightarrow S^*(v)$ , где  $S^*(v)$  означает состояние  $S^*$  с запасом колебательной энергии  $v$ , равным  $43\,200 - \sqrt{00}$  см $^{-1}$ ;  $k^{m*}$  — скорость дезактивации состояния  $S^{m*}$  по другим каналам (внутренняя конверсия  $S^{m*} \rightarrow S^0$ , интеркомбинационная конверсия  $S^{m*} \rightarrow T_n$ , диссоциация и т. п.);  $k^*(v)$  — скорость безызлучательной дезактивации состояния  $S^*(v)$  по межмолекулярному механизму (переход  $S^*(v) \rightarrow S^*$ ),  $z$  — число столкновений в секунду возбужденных молекул с молекулами посторонних газов,  $\epsilon(z)$  характеризует вероятность того, что молекулы, испытавшие первое столкновение в состоянии  $S^*(v)$ , перейдут в результате последующих столкновений в состояние  $S^*$  со средним запасом колебательной энергии, равным равновесному.

В схеме рис. 2 мы рассматриваем два подсостояния низшего возбужденного состояния. Введение двух подсостояний обусловлено сильной зависимостью безызлучательных переходов от запаса колебательной энергии изучаемых молекул в паровой фазе [5-8]. Излучательными переходами  $S^{m*} \rightarrow S^*$  и  $S^{m*} \rightarrow S^0$ , а также безызлучательным переходом  $S^*(v) \rightarrow S^{m*}$  пренебрегается.

Решение системы кинетических уравнений, в которых учтены все процессы переходов схемы рис. 2, для стационарных условий и в предположении малой интенсивности возбуждающего излучения, при которой населенность основного состояния  $S^0$  практически не обедняется ( $\sigma_e \Phi_e \ll 1/\tau$ ) дает следующее выражение для зависимости относительного изменения интенсивности флуоресценции от плотности потока тушащего

излучения в присутствии посторонних газов (предполагается, что интенсивность флуоресценции пропорциональна населенности состояния  $S^*$ )

$$\varphi_0/\varphi = 1 + \tau\sigma_q\Phi_q \left\{ 1 - \frac{1}{\left[ 1 + \frac{k^*(v)}{\varepsilon(z)z} \right] \left( 1 + \frac{k^{m*}}{k^{m*}v} \right)} \right\}. \quad (1)$$

При  $z = 0$

$$(\varphi_0/\varphi)_0 = 1 + \tau\sigma_q\Phi_q. \quad (2)$$

Из (1) и (2) можно получить<sup>1</sup>

$$G = \frac{(\varphi_0/\varphi)_0 - 1}{(\varphi_0/\varphi)_0 - \varphi_0/\varphi} = \left( 1 + \frac{k^{m*}}{k^{m*}v} \right) + \left( 1 + \frac{k^{m*}}{k^{m*}v} \right) \frac{k^*(v)}{\varepsilon(z)z}. \quad (3)$$

Здесь  $\varphi_0/\varphi$  и  $(\varphi_0/\varphi)_0$  — величины светового тушения в присутствии постороннего газа и без него соответственно. Поскольку формула (3) получена для стационарных условий, то при использовании значений  $\varphi_0/\varphi$ , полученных в импульсных условиях возбуждения и тушения, необходима их корректировка. Значения  $\varphi_0/\varphi$ , соответствующие стационарным условиям, находились согласно соотношению (3) работы [2].

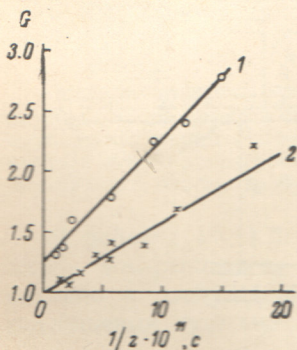


Рис. 3. Зависимость функции  $G$  от интервала между столкновениями.

1 —  $\beta$ -нафтиламин + гексан, 2 — 3,6-диамино-N-метилфторамид + нонан.

Зависимость величины  $G$  от  $1/z$  для  $\beta$ -нафтиламина и 3,6-ДА-N-МФИ приведена на рис. 3. Величины  $z$  рассчитывались по известной формуле газокINETической теории. Радиусы молекул были взяты для  $\beta$ -нафтиламина — 3 Å, гексана — 2.8 Å, нонана — 3.1 Å и 3,6-ДА-N-МФИ — 3.3 Å, исходя из геометрических размеров молекул. Величина  $G$  линейно меняется с ростом  $1/z$  в области  $\geq 1$  атм. Отсюда следует, что при больших давлениях постороннего газа величина  $\varepsilon(z)$  может рассматриваться как не зависящая от давления постороннего газа. Мы в дальнейшем будем предполагать, что  $\varepsilon(z) = 1$ , т. е. почти каждая молекула в состоянии  $S^*(v)$ ,

испытывая столкновение с молекулой постороннего газа, оказывается в состоянии  $S^*$ . Последнее предположение справедливо при больших давлениях постороннего газа, поскольку в этих условиях заметное снижение запаса колебательной энергии после первого столкновения [5, 6] сопровождается возрастанием времени жизни молекулы, что обеспечивает возможность многократных столкновений с молекулами постороннего газа, в результате которых возбужденная молекула теряет весь избыток колебательной энергии. Отклонения от линейной зависимости  $G=f(1/z)$ , наблюдающиеся в области низких давлений (рис. 3), соответствуют условиям, при которых проявляется зависимость  $\varepsilon$  от  $z$ .

Из прямых рис. 3 для  $\beta$ -нафтиламина и 3,6-ДА-N-МФИ, согласно (3), можно определить отношение скоростей переходов  $k^{m*}/k^{m*}v$  и скорость безызлучательной дезактивации молекул  $k^*(v)$  из состояния  $S^*(v)$ . У  $\beta$ -нафтиламина  $k^{m*}/k^{m*}v = 0.25$ ,  $k^*(v) = 0.8 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ ; у 3,6-ДА-N-МФИ — 0 и  $0.6 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  соответственно. Обратные величины  $k^*(v)$  (учитывая, что вероятности излучательных переходов  $A \ll k^*(v)$ ) равны  $\tau(v)$  — времени жизни состояния  $S^*(v)$ . Величины  $\tau(v)$  для  $\beta$ -нафтиламина и 3,6-ДА-N-МФИ близки между собой и составляют  $1.3 \cdot 10^{-10}$  и  $1.7 \cdot 10^{-10} \text{ c}$  соответственно.

<sup>1</sup> Предполагается, что  $\tau\sigma_q = \text{const}$  в присутствии газа и без него. В общем случае для паров, строго говоря, это условие не соблюдается. Однако для исследованных здесь веществ, учитывая малое различие частот  $\nu^{00}$  и  $\nu_B$  для  $\beta$ -нафтиламина и слабую зависимость  $\tau$  3,6-ДА-N-МФИ от температуры [9], это условие выполняется.

Пользуясь соотношением, аналогичным приведенному в [6, 8],

$$\eta_{\text{ф}} = \frac{A}{k^*(\nu) \left(1 + \frac{k^{m^*}}{k^{m^* \nu}}\right)}, \quad (4)$$

можно определить квантовые выходы флуоресценции  $\eta_{\text{ф}}$  из состояния  $S^*(\nu)$  при однофотонном возбуждении с частотой  $\nu_{\text{в}} = 43\,200 \text{ см}^{-1}$  с учетом возможности прямой безызлучательной дезактивации молекулы из высших возбужденных состояний (при этом предполагается, что при однофотонном возбуждении излучением с частотой  $\nu_{\text{в}} = 43\,200 \text{ см}^{-1}$  и двухфотонном ступенчатом возбуждении двумя фотонами с частотами  $28\,800$  и  $14\,400 \text{ см}^{-1}$  возбуждается одно и то же состояние). Для  $\beta$ -нафтиламина и 3,6-ДА-N-МФИ получены величины квантовых выходов  $1.2 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-3}$  соответственно.

Нам неизвестны экспериментальные данные о длительности и квантовом выходе флуоресценции из состояния  $S^*(\nu)$  при возбуждении излучением с частотой  $43\,200 \text{ см}^{-1}$  и при температуре опыта  $\sim 200^\circ \text{C}$ , с которыми можно было бы сопоставить полученные величины  $\tau(\nu)$  и  $\eta_{\text{ф}}$ . Для паров  $\beta$ -нафтиламина Непорентом [5] были измерены  $\tau$  и относительный квантовый выход флуоресценции при возбуждении разными длинами волн вплоть до  $\nu_{\text{в}} = 39\,400 \text{ см}^{-1}$ . Экстраполяция этих значений  $\tau$  и  $\eta_{\text{ф}}$  до  $\nu_{\text{в}} = 43\,200 \text{ см}^{-1}$  приводит к величинам  $\tau(43\,200) = 1.3 \cdot 10^{-10}$  и  $\eta_{\text{ф}}(43\,200) = 1.7 \cdot 10^{-3}$  (при определении квантового выхода мы предполагали, что  $\eta_{\text{ф}}(29\,000) = 0.2$ ; последняя величина получена из данных по  $\tau(29\,000) = 15 \text{ нс}$  [5, 10] и величины интегрального поглощения). Полученные таким образом значения  $\tau$  и  $\eta_{\text{ф}}$  близки к найденным методом светового тушения.

Недавно была опубликована работа [18], в которой приведены результаты измерений  $\tau$  паров  $\beta$ -нафтиламина и при  $\nu_{\text{в}} = 43\,200 \text{ см}^{-1}$ . Полученное значение  $\tau(43\,200) = 0.7 \text{ нс}$  при  $T \approx 80^\circ \text{C}$  отличается от определенного нами (0.13 нс) в  $\sim 5$  раз. Это различие может быть обусловлено более высокой температурой в наших опытах ( $\sim 200^\circ \text{C}$ ). Согласно [5], в области возбуждения  $2537 \text{ \AA}$  повышение температуры на  $60^\circ$  приводит к уменьшению  $\tau$  в  $\sim 2$  раза.

3. Результаты изложенных исследований позволяют сделать определенные заключения о путях дезактивации высших возбужденных состояний. Как известно [5, 6], при столкновениях возбужденных молекул с молекулами посторонних газов возможен обмен колебательной энергией. Если энергия тушащего фотона после поглощения полностью преобразуется в колебательную низшего возбужденного состояния  $S^*$ , то при достаточно большом давлении постороннего газа следует ожидать, что световое тушение будет отсутствовать вследствие полной потери избытка колебательной энергии при столкновениях возбужденных молекул с молекулами постороннего газа. В таком случае световое тушение обусловлено большой вероятностью безызлучательной потери энергии электронного возбуждения именно из состояния  $S^*(\nu)$ , а не из  $S^{m^*}$ .

Поскольку у паров 3,6-ДА-N-МФИ отношение  $k^{m^*}/k^{m^* \nu} = 0$ , то для этого вещества можно считать, что высшее возбужденное состояние  $S^{m^*}$  дезактивируется в основном по механизму внутренней конверсии  $S^{m^*} \rightarrow S^*(\nu)$ . У  $\beta$ -нафтиламина  $k^{m^*}/k^{m^* \nu} \neq 0$ . Отсюда следует, что конверсия  $S^{m^*} \rightarrow S^*(\nu)$  не является единственным механизмом дезактивации высших возбужденных состояний. Борисевич и Толкачев [8] в качестве одного из возможных объяснений различной зависимости от температуры вероятностей безызлучательных переходов при возбуждении флуоресценции в областях, соответствующих разным электронным переходам [6, 8, 11, 12], предполагали возможность прямой безызлучательной дезактивации второго возбужденного состояния по каналу  $S^{2*} \rightarrow S^0$ . Результаты наших исследований не позволяют определенно утверждать, что дезактивация состояния  $S^{m^*}$  происходит по каналу  $S^{m^*} \rightarrow S^0$ , но они

показывают, что, кроме внутренней конверсии  $S^{m*} \rightarrow S^*(v)$ , имеются и другие пути дезактивации высших возбужденных состояний.

4. Сопоставление данных по световому тушению люминесценции  $\beta$ -нафтиламина, полученных при больших давлениях гексана и в гексановом растворе (который можно рассматривать как случай предельно больших концентраций постороннего газа), показывает, что в обоих случаях световое тушение определяется одними и теми же процессами. Действительно, в парах величина светового тушения для стационарных условий при  $z \rightarrow \infty$   $(\varphi_0/\varphi)_\infty = 1.7$  ( $\Phi_g = 70$  МВт/см<sup>2</sup>). Раствор  $\beta$ -нафтиламина в гексане при той же эффективной плотности тушащего излучения  $\Phi_g^{эфф}$  (принималось во внимание изменение плотности тушащего излучения в диэлектрике, согласно модели Лоренца [13, 14]) тушится в 1.2 раза ( $\tau$  флуоресценции раствора в гексане было принято равным 7 нс, по аналогии с раствором в циклогексане [15]). Согласно (1), полагая полную колебательную дезактивацию в парах при  $z \rightarrow \infty$  и в растворе, при одинаковой плотности излучения  $\Phi_g$  имеем

$$\frac{(\varphi_0/\varphi)_\infty - 1}{(\varphi_0/\varphi)_p - 1} = \frac{\tau_{пар} \sigma_{g пар}}{\tau_p \sigma_{gp}} \quad (5)$$

Для рассматриваемого случая при длительности флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина 15 нс из (5) следует, что  $\sigma_{g пар}/\sigma_{gp} = (0.7/0.3) (7/15) = 1.08$ , т. е. сечения поглощения тушащего излучения в парах и в гексановом растворе примерно одинаковы и различие в величинах  $(\varphi_0/\varphi)_\infty$  и  $(\varphi_0/\varphi)_p$  обусловлено в основном различием времен жизни возбужденных молекул в парах и растворах. Если это так, то из (1) следует, что отношение  $k^{m*}/k^{m*v}$  в парах и в гексановом растворе имеет одно и то же значение, т. е. переход от паров к раствору не сопровождается изменением отношения скоростей безызлучательных переходов между электронными состояниями. Растворитель играет роль среды, обеспечивающей быструю колебательную релаксацию, в результате которой молекулы теряют весь избыток колебательной энергии. Световое тушение гексанового раствора  $\beta$ -нафтиламина таким образом полностью связано с безызлучательной дезактивацией в высшем возбужденном состоянии  $S^{m*}$  по каналам, ответственным за скорость  $k^{m*}$ . Из этого вывода следует, что квантовый выход флуоресценции раствора  $\beta$ -нафтиламина в гексане должен зависеть от длины волны возбуждающего света при возбуждении большими квантами (в случае раствора 3,6-ДА-Н-МФИ в нонане можно ожидать соблюдения закона Вавилова [16], поскольку  $k^{m*} \approx 0$ ).

Флуоресценция раствора  $\beta$ -нафтиламина в этиловом спирте тушится излучением значительно слабее [2] (при  $\Phi_g^{эфф} \sim 800$  МВт/см<sup>2</sup>  $\varphi_0/\varphi = 1.3$ ), чем гексанового раствора ( $\varphi_0/\varphi = 3$ ). Отсюда следует, что величина отношения  $k^{m*}/k^{m*v}$  является функцией типа растворителя. Возможной причиной зависимости  $k^{m*}/k^{m*v}$  от растворителя могут быть специфические взаимодействия растворенных молекул с молекулами растворителя. В пользу такого предположения свидетельствуют опыты, в которых не было обнаружено подавления светового тушения флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина парами этилового спирта даже при давлении в 20 атм. Результаты этих опытов и данные о световом тушении спиртового раствора указывают на сложный характер взаимодействия молекул спирта с  $\beta$ -нафтиламином,<sup>2</sup> которое не ограничивается обменом колебательной энергией.

Авторы благодарны Б. С. Непоренту за полезное обсуждение результатов работы.

#### Литература

- [1] В. Л. Богданов, В. П. Ключков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 37, 375, 1974.  
[2] В. Л. Богданов, В. П. Ключков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 38, 888, 1975.

<sup>2</sup> Такое взаимодействие может быть связано, например, с образованием комплексов между спиртом и амином в результате образования водородной связи [17].

- [3] Б. С. Непорент, В. П. Клочков, О. А. Мотовилов. ЖФХ, 29, 305, 1955; Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, В. А. Лавров, С. М. Коротков. Опт. и спектр., 13, 32, 1962.
- [4] Справочник химика, т. 1. Госхимиздат, Л.—М., 1962.
- [5] Б. С. Непорент. Автореф. докт. дисс., Л., 1945; ЖФХ, 21, 1111, 1947.
- [6] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Наука и техника. Минск, 1967.
- [7] Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич. ДАН СССР, 94, 447, 1954; Опт. и спектр., 1, 143, 1956.
- [8] Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 21, 36, 1966.
- [9] Т. В. Веселова, А. М. Макушенко, О. В. Столбова, Г. Д. Чехматаева. Опт. и спектр., 39, 1975.
- [10] F. W. Schlag, H. von Weysenhoff. J. Chem. Phys., 51, 2508, 1969.
- [11] M. Boudart, J. T. Dubois. J. Chem. Phys., 23, 223, 1955.
- [12] B. J. Stevens. J. Chem. Phys., 24, 488, 1272, 1956.
- [13] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. АН СССР, М.—Л., 1951.
- [14] Г. Лоренц. Теория электронов. ОНТИ, М., 1935.
- [15] M. A. El-Bayoumi, J.-P. D'Alle, M. F. O'Dwyer. J. Luminescence, 1, 2, 746, 1970.
- [16] С. И. Вавилов. Собр. соч., 1, 150, 222, 1954.
- [17] M. A. Hussein, D. J. Millen. Farad. Transact., II, J. Chem. Soc., 8, 685, 1974.
- [18] J. C. Hsieh, Cheng-Schen Huang, E. C. Lin. J. Chem. Phys., 60, 4345, 1974.

Поступило в Редакцию 21 декабря 1974 г.