

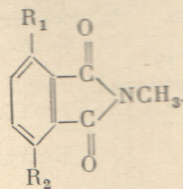
ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ, ВЫХОДЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ N-МЕТИЛФТАЛИМИДА

Т. В. Веселова, А. М. Макушенко, И. И. Резникова,
О. В. Столбова и Г. Д. Чехматаева

Экспериментально исследованы спектры поглощения и флуоресценции, квантовые выходы и длительности флуоресценции разреженных паров некоторых дизамещенных N-метилфталимида в зависимости от температуры паров. Определены частоты инверсии (по действию постороннего газа). Обсуждена возможная причина обнаруженного расхождения между длительностью возбужденного состояния τ_a , рассчитанной по интегральному поглощению, и длительностью возбужденного состояния τ_ϕ , оцененной по экспериментальным значениям выхода и времени затухания флуоресценции.

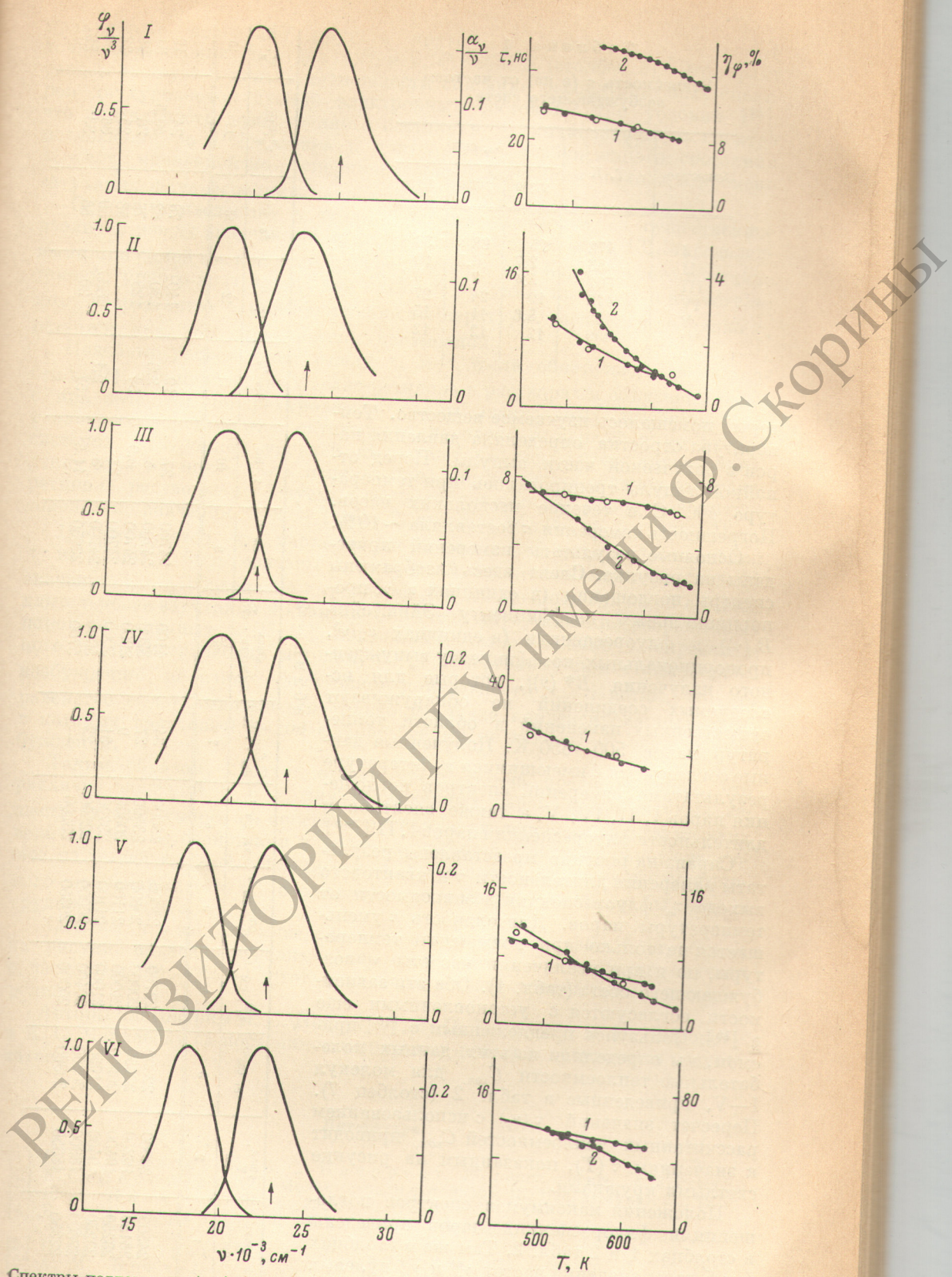
В настоящее время литература содержит сравнительно небольшое число результатов совместных исследований электронных спектров, выхода и длительности флуоресценции разреженных паров сложных органических соединений, обладающих сплошными вибранными полосами. Известно, однако, что подобные данные могут представить значительный интерес при исследовании оптических процессов в изолированных сложных молекулах [1, 2].

В предлагаемой работе исследованы спектры поглощения (α), длительность (τ), квантовый выход (τ_ϕ) и спектры (ϕ , — квантовая интенсивность) флуоресценции при различных температурах, а также определены частоты инверсии (ν_i) для паров шести производных N-метилфталимида (общая формула 3-(R₁)-6-(R₂)-N-метилфталимид)



Были изучены следующие молекулы: 3,6-диамино-N-метилфталимид (I), 3,6-тетраметилдиамино-N-метилфталимид (II), 3-диметиламино-6-амино-N-метилфталимид (III), 3-метиламино-6-амино-N-метилфталимид (IV), 3-диметиламино-6-метиламино-N-метилфталимид (V) и 3,6-ди(метиламино)-N-метилфталимид (VI).

Методика измерений спектров поглощения и флуоресценции и квантовых выходов была описана ранее [3-5]. Собственное давление паров составляло порядка 0.1 мм рт. ст. Частоты инверсии ν_i находились аналогично [5] по действию постороннего газа (гексан). Абсолютные значения коэффициента поглощения (α^{\max}) определялись по измерениям вблизи максимума полосы оптической плотности паров в отпаянных ампулах с известным количеством вещества при полном его испарении. Длительность свечения паров исследовалась при помощи фазового флуорометра [6] с использованием отпаянных вакуумированных ампул с отрезком, в ко-



Спектры поглощения (α_ν/ν) и флуоресценции (φ/ν^3), зависимости от температуры абсолютного квантового выхода (η_φ) и длительности (τ) флуоресценции паров 3,6-дизамещенных N-метилфталимида. Частоты возбуждающего света ν_e указаны в табл. 2 (стрелками обозначены положения частот инверсии ν_i), 1 — $\tau(T)$; 2 — $\eta_\varphi(T)$.

Таблица 1

Зависимость τ (в нс) от частоты возбуждающего света

Вещество	T, K	ν_e, cm^{-1}		
		27350	24700	22950
I	472	25	28	30
II	483	2.7	6.5	10
III	501	5.4	7	9.4
IV	475	19	24	27
V	465	5.6	11	15
VI	459	12	12	12

торый помещалось изучаемое вещество. Температура оторстка определяла давления паров в оптической части ампулы. Перед отпайкой ампулы тренировались при температуре 400° С в течение нескольких часов. Погрешность измерения τ составляла ~10%.

Основные результаты измерений приведены на рисунке. Слева здесь изображены спектры поглощения (в единицах ϵ), пропорциональных коэффициенту Эйнштейна $B(\nu)$ и флуоресценции (в единицах φ/ν^3 , пропорциональных коэффициенту вынужденного излучения $B^*(\nu)$), которые для исследуемых соединений не обнаруживают существенных изменений в области температуры паров 500—650 К. Полученные данные согласуются с имеющимися в литературе результатами измерений спектров поглощения паров I, II, IV, V, а также спектров и длительности флуоресценции паров I, II [7-9].

Справа на рисунке представлены результаты измерений длительности τ и квантового выхода η_φ флуоресценции в зависимости от температуры паров. Длительность τ уменьшается не только при повышении температуры, но и при увеличении частоты ν_e возбуждающего света (табл. 1). Обе эти зависимости согласуются с установленными еще в [10]. Пользуясь предложенным в [10] приемом, мы определили из этих данных колебательные теплоемкости $C_{\text{кол}}$ для молекул I—V, приведенные в табл. 2 (столбец 7). Пересчет значений $\tau(\nu_e)$ с использованием рассчитанных теплоемкостей $C_{\text{кол}}$ приводит к значениям $\tau(T)$, показанным на рисунке светлыми кружками.

Положения максимумов спектров поглощения и флуоресценции паров приведены в столбцах 1 и 2 табл. 2. Там же в столбцах 4 и 5 даны значения частот ν_α^{00} и ν_φ^{00} нулевых вибронных переходов, определенных из спектров поглощения и флуоресценции по методу [11]. Легко видеть, что эти частоты

Таблица 2

Вещество	$\nu_\alpha^{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_\varphi^{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	ν_e, cm^{-1}	$\nu_\varphi^{00}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_\alpha^{00}, \text{cm}^{-1}$	$C_{\text{кол}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\alpha_{\text{max}}, \text{л}(\text{моль} \cdot \text{см})$	ν_e, cm^{-1}	$\tau, \text{нс}$	$\eta_\varphi, \%$	$\tau_\varphi, \text{нс}$	$\tau_\alpha, \text{нс}$	$\tau_\varphi^p, \text{нс}$	$\tau_\alpha^p, \text{нс}$	$\tau_\alpha^p, \text{нс}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	24500	20500	22300	22700	22000	34	4100	24700	27	19	140	76	24	49	
II	23150	19250	20650	20000	20500	27	3200	24700	5	3.8	430	62	40.5	31	
III	23250	19400	20950	21000	21000	9	2900	24700	6.9	56	125	75	36	29	
IV	23250	19400	21050	21000	21000	31	5000	24700	22	—	—	53	25	22	
V	22600	18300	20200	20400	20000	22	5000	24700	8	9.1	88	50	36	30	
VI	22350	18350	20300	20300	20350	—	5700	22950	11.5	57	20	56	33	29	

практически совпадают друг с другом и близки к ν_e — частоте точки пересечения спектров α_ν/ν и φ_ν/ν^3 табл. 2 (столбец 3). Этот факт свидетельствует в пользу возможности описания рассматриваемых спектров двухуровневой схемой электронных состояний при условии [12], что длительность возбужденного состояния τ_α , вычисленная из спектра поглощения по [13], близка к длительности возбужденного состояния $\tau_\varphi = \tau/\eta_\varphi$, оцененной по экспериментальным значениям выхода и времени затухания флуоресценции паров.

Однако приведенные в табл. 2 данные указывают на существенное различие между значениями τ_φ (столбец 12) и τ_α (столбец 13), определенными при самой низкой температуре опыта $T=513$ К. Более того различие температурного хода τ и η_φ , как видно из рисунка, приводит к значительному возрастанию τ_φ при повышении температуры, тогда как величина τ_α остается при этом практически неизменной.

Подобные расхождения между τ_φ и τ_α были обнаружены, в частности в [14], для производных транс-ретинола в растворах и объяснены в [15] с привлечением четырехуровневой схемы электронных состояний при различных вероятностях оптического перехода в первой и во второй системах электронных уровней. В рассматриваемом случае такое объяснение едва ли может быть использовано, поскольку в отличие от транс-ретинола растворы исследуемых веществ показывают довольно близкое совпадение значений τ_φ^p и τ_α^p (табл. 2, столбцы 14, 15, по данным [16]).

Представляется, что наблюдаемые в настоящей работе расхождения τ_α и τ_φ могут быть связаны с различием методов измерения средних значений τ и η_φ . Сравнение выражений для измеренных значений средней длительности затухания и квантового выхода флуоресценции разреженных паров, полученных в [17, 18], показывает, что отношение τ , определенного флуорометрическим методом, к η_φ , измеренному при стационарном возбуждении, не равно естественной длительности τ_e . Заметим, что это равенство будет выполняться только в случае конденсированных сред, в которых квантовый выход флуоресценции не зависит от энергии возбуждения.

Таким образом, следует отдать предпочтение предположению, что различие значений τ_α и τ_φ для разреженных паров исследованных веществ связано скорее со способом экспериментального определения этих величин, чем со свойствами изучаемых молекул. Действительно, следующее из температурной зависимости τ_φ уменьшение вероятности спонтанного испускания $A = \tau_\varphi^{-1}$ с увеличением температуры было бы весьма трудно объяснить.

Заметим, что частоты инверсии ν_i в спектрах паров (табл. 2, столбец 6; на рисунке показаны стрелками) не совпадают в большинстве случаев с частотами $\nu_\alpha^{00} \approx \nu_\varphi^{00} \approx \nu_e$. Этот факт заслуживает специального рассмотрения.

Авторы благодарны Б. С. Непоренту, В. П. Ключкову, В. И. Широкову и А. С. Черкасову за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Литература

- [1] Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент. Ж. прикл. спектр., 8, 377, 1968.
- [2] Б. С. Непорент. Сб. «Молекулярная фотоника», 18. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [3] В. П. Ключков. ЖФХ, 29, 1432, 1955.
- [4] Б. С. Непорент, В. П. Ключков. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 604, 1956.
- [5] Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 1, 143, 1956.
- [6] А. М. Бонч-Бруевич, Н. В. Каразин, В. А. Молчанов, В. И. Широков. ПТЭ, 53, 1959.
- [7] Н. А. Борисевич, В. Т. Павлова. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1305, 1968.

- [8] В. А. Яковенко, Л. Г. Пикулик, В. А. Толкачев. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1061, 1972.
- [9] В. А. Яковенко. Автореф. канд. дисс., Минск, 1972.
- [10] Б. С. Непорент. ЖФХ, 27, 1111, 1947; Докт. дисс., Л., 1945.
- [11] В. П. Клочков. Опт. и спектр., 19, 33, 1965.
- [12] Б. С. Непорент. ЖФХ, 32, 880, 1972.
- [13] S. J. Strickler, R. A. Berg. J. Chem. Phys., 37, 814, 1962.
- [14] J. P. Dalle, V. Rosenberg. Photochem. Photobiol., 12, 151, 1970.
- [15] Б. С. Непорент. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 236, 1973.
- [16] И. И. Резникова, Т. В. Веселова. ЖОХ, 6, 840, 1970.
- [17] В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 19, 692, 1965.
- [18] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск, 1967.

Поступило в Редакцию 19 июня 1974 г.