

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЯЧЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛАХ С ДИФFUЗНЫМИ СПЕКТРАМИ

В. Л. Богданов и В. П. Клочков

Получены и интерпретированы спектры горячей люминесценции (ГЛ) жидких растворов родамина 6Ж и 3,6-тетраметилдиамино-N-метилфталимида. Спектр ГЛ исследованных веществ включает две области, различающиеся скоростью и механизмом колебательной релаксации. Коротковолновая часть спектра ГЛ отвечает переходам с высоких колебательных уровней возбужденного электронного состояния молекул. Интенсивность люминесценции в этой области определяется скоростью внутримолекулярной колебательной релаксации, которая у родамина 6Ж составляет величину $<10^{-14}$ с, а у 3,6-ТМДА-N-МФ $<10^{-12}$ с. Длинноволновая часть спектра ГЛ связана с переходами с низких колебательных уровней. Ее интенсивность характеризует скорость межмолекулярной колебательной релаксации ($\sim 10^{-11}$ с).

1. Интерес к горячей люминесценции обусловлен возможностью исследования свойств высоких колебательных уровней возбужденных электронных состояний и в первую очередь процессов внутри- и межмолекулярного перераспределения колебательной энергии после поглощения фотона. В литературе горячей люминесценцией (ГЛ) обычно называют любое свечение с возбужденных колебательных уровней люминесцентного электронного состояния. В [1] предложено ГЛ называть люминесценцию с колебательных уровней до установления теплового равновесия, исключив тем самым из рассмотрения обычную антистоксову люминесценцию. Мы в дальнейшем будем следовать определению ГЛ, данному в [1].

Горячая люминесценция с высокой степенью достоверности интерпретирована только при исследованиях веществ в условиях, обеспечивающих получение квазилинейчатых спектров [2, 3]. В работах [4, 5], где сообщается о наблюдении ГЛ веществ с диффузными спектрами, нет убедительных доводов предлагаемой интерпретации наблюдаемого свечения.

В настоящей работе изложены результаты исследований обнаруженной в [6] ГЛ жидких растворов сложных молекул при комнатной температуре.

2. Основные трудности исследования и интерпретации ГЛ определяются ее низким квантовым выходом. При изучении образцов с квазилинейчатыми спектрами интерпретация основывается на анализе колебательной структуры спектра и условий возбуждения [2, 3]. К веществам с широкими полосами поглощения и испускания эти методы мало пригодны. Для исследования ГЛ таких веществ мы применили метод ступенчатого возбуждения: $S_0 \rightarrow S_1^* \rightarrow S_n^* \rightarrow S_1^*(v^*)$ (рис. 1). В результате последовательного поглощения двух фотонов возбуждается высшее электронное состояние S_n^* , после деградации которого по каналу внутренней конверсии молекулы оказываются на высоких колебательных уровнях v^* состояния S_1^* .

Схема установки изображена на рис. 2. Для возбуждения люминесценции использовался неодимовый лазер L (ЛТИПЧ-6) (излучение с $\lambda =$

$=1060$ и 530 нм); плотность мощности излучения, падающего на кювету K , составляла $7.1 \cdot 10^{25}$ и $1.6 \cdot 10^{24}$ фотон/(см²·с) соответственно. Излучение лазера ($\lambda=1060$ нм) было полностью поляризовано в плоскости, перпендикулярной плоскости рис. 2. Линзой L_1 ($f=280$ мм) излучение источника L фокусировалось на кювету с раствором. Коэффициент поглощения

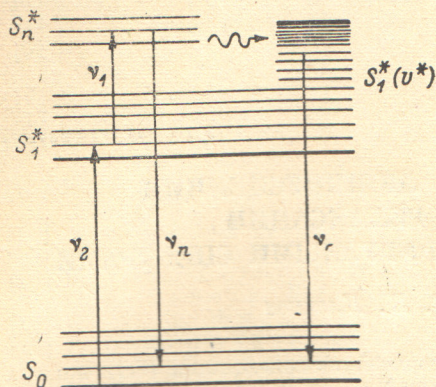


Рис. 1. Схема переходов.

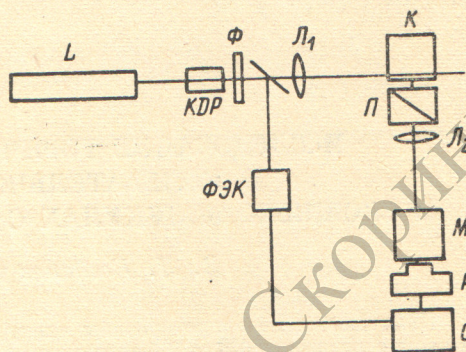


Рис. 2. Схема установки.
 Π — поляризатор, Φ — светофильтр.

раствора был $\sim 1.5-2.0$ см⁻¹ в максимуме полосы поглощения. Для уменьшения реабсорбции люминесценции лазерный луч проходил в 1 мм от стенки кюветы. Люминесценция регистрировалась фотоумножителем

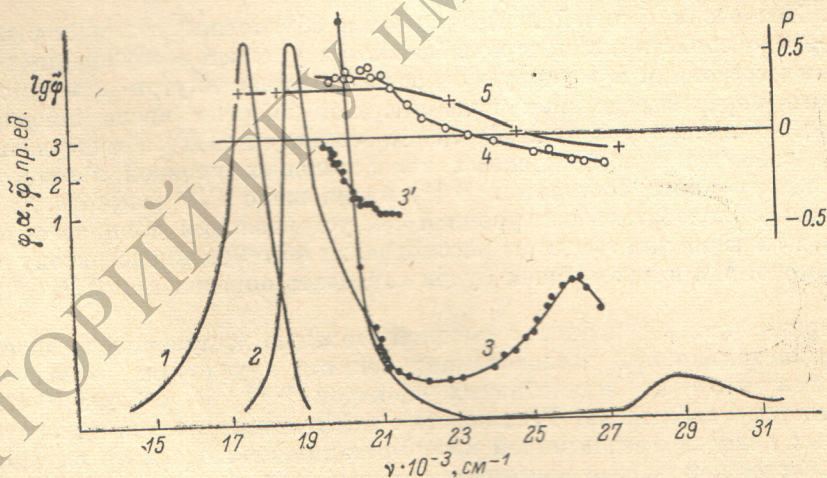


Рис. 3. Раствор роданина 6Ж в этаноле.

1 — равновесная люминесценция $\tilde{\varphi}$, 2 — поглощение α , 3 — «синяя» люминесценция $\tilde{\varphi}$, 3' — $\lg \tilde{\varphi}$, 4 — поляризация «синей» люминесценции в зависимости от частоты излучения ν_φ , 5 — поляризация равновесной флуоресценции в зависимости от частоты возбуждающего света ν_α , по данным [10].

ЭЛУ-ФТ P и осциллографом С8-2 O . Одновременно регистрировалась интенсивность второй гармоники неодимового лазера. Спектр люминесценции измерялся с помощью двойного кварцевого монохроматора M с дисперсией в области $19\,000-27\,000$ см⁻¹, изменяющейся в пределах $11-5.5$ нм/мм. Спектральная чувствительность установки определялась по спектрам с известным распределением интенсивности. Интенсивность люминесценции $\tilde{\varphi}$, возбуждаемой при двухступенчатом поглощении, измерялась по разности сигналов $\tilde{\varphi} = \varphi_{2+1} - \varphi_2$, где φ_2 — интенсивность люминесценции, возбуждаемой излучением только второй гармоники лазера (ν_2), а φ_{2+1} — суммарным излучением 530 ($18\,800$ см⁻¹) и 1060 нм

(9400 cm^{-1}) ($\nu_2 + \nu_1$). Предварительными опытами для исследованных веществ было установлено, что интенсивность обычной люминесценции ($S_1^* \rightarrow S_0$) в максимуме полосы при возбуждении излучением с частотой ν_2 и суммарным излучением $\nu_2 + \nu_1$ в пределах точности измерений ($\sim 5\%$) одна и та же.

3. Исследовались растворы родамина 6Ж (Р6Ж) в этаноле и глицерине и 3,6-тетраметилдиамино-N-метилфталимида (3,6-ТМДА-N-МФ)

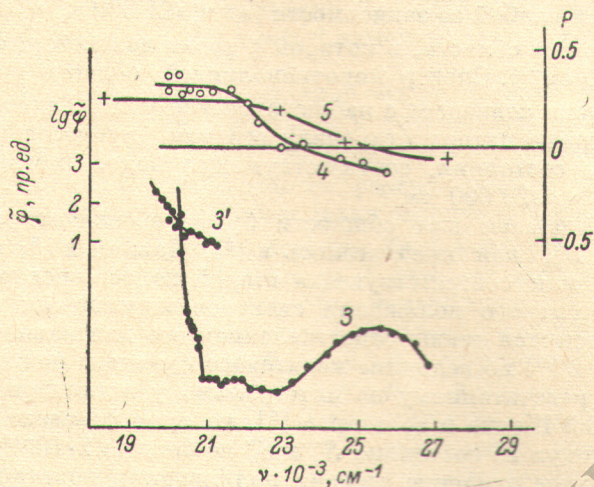


Рис. 4. Раствор родамина 6Ж в глицерине.
Обозначения те же, что и в рис. 3.

в этаноле. При возбуждении суммарным излучением с коротковолновой стороны спектра обычной люминесценции появляется добавочное свечение $\tilde{\varphi}^1$. Интенсивность этого «синего» свечения $\tilde{\varphi}$ в области $\nu_{\tilde{\varphi}} > 21\ 000\ \text{cm}^{-1}$

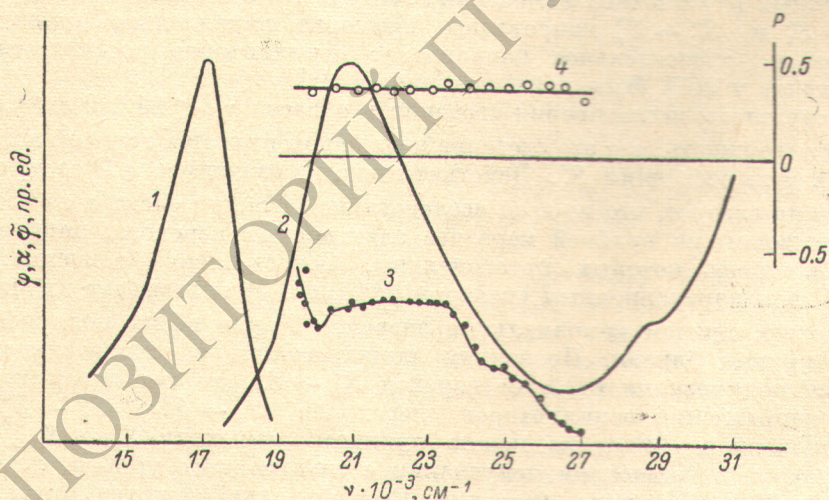


Рис. 5. Раствор 3,6-ТМДА-N-МФ в этаноле.
Обозначения те же, что и в рис. 3.

заметно больше интенсивности φ_2 ; в более низкочастотной области интенсивности этих свечений сопоставимы. При измерениях степени поляризации P в последнем случае учитывался вклад деполаризованной люминесценции φ_2 .

Спектры измеренного синего свечения приведены на рис. 3—5. Здесь же приведены данные о зависимости P от частоты синего свечения.

¹ Исследованные нами растворители в указанных условиях не излучают.

Из одинаковых значений P растворов Р6Ж в глицерине и этаноле следует, что длительность синего свечения заметно меньше времени переориентации молекул Р6Ж в этаноле, равного по измерениям [7] $3 \cdot 10^{-10}$ с. Отсюда следует, что длительность синего свечения не превышает 10^{-10} с, т. е. это свечение является короткоживущим.

В спектре ϕ Р6Ж (рис. 3, 4) можно выделить 3 области: коротковолновую ($\nu_{\phi} \geq 24\ 000$ см $^{-1}$) с максимумом $\nu_{\phi} \approx 26\ 000$ см $^{-1}$, область малой интенсивности ϕ и слабой ее зависимости от ν_{ϕ} ($21\ 000 \leq \nu_{\phi} \leq 24\ 000$ см $^{-1}$) и длинноволновую область, в которой ϕ резко возрастает с уменьшением ν_{ϕ} ($\nu_{\phi} \leq 21\ 000$ см $^{-1}$). Спектр коротковолновой области раствора в этаноле практически совпадает с наблюдавшимся ранее Галаниным и Чижиковой [8], которые интерпретировали его как флуоресценцию с высшего возбужденного состояния, соответствующего полосе поглощения с максимумом при $\nu_{\phi} \approx 29\ 000$ см $^{-1}$.

Мы в дальнейшем для общности будем обозначать это состояние² как S_n^* , а не S_2^* , как предлагалось в [8]. Данная в [8] интерпретация состояния S_n^* как соответствующая второй полосе спектра поглощения, кроме относительного положения спектров поглощения и люминесценции, подтверждается также сопоставлением его длительности ($2 \cdot 10^{-13}$ с), определенной в [8] по величине квантового выхода и радиационному времени жизни, рассчитанному по интегральному поглощению, с результатами измерений Шенка и соавторов [9], которые показали, что время релаксации молекул из состояния S_n^* в S_1^* не больше $2 \cdot 10^{-13}$ с.

Отрицательное значение степени поляризации коротковолнового свечения показывает, что направления осцилляторов переходов $S_1^* \rightarrow S_n^*$ и $S_n^* \rightarrow S_0$ примерно ортогональны. На рис. 3 приведена заимствованная из работы Феофилова [10] зависимость степени поляризации обычной люминесценции Р6Ж в вязком растворителе от частоты возбуждающего света, из которой следует, что направления осцилляторов переходов $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_n^*$ также примерно ортогональны. В таком случае из данных [10] и наших измерений P следует, что осцилляторы переходов $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_1^* \rightarrow S_n^*$ направлены примерно параллельно друг другу. Такое же относительное направление осцилляторов рассматриваемых переходов у Р6Ж было найдено в работе [11].

Результаты исследования свечения в области $\nu_{\phi} < 24\ 000$ см $^{-1}$ позволяют утверждать, что это свечение в основном является горячей люминесценцией из состояния S_1^* . Действительно, из зависимости P от ν_{ϕ} синего свечения следует, что во всей исследованной области спектра за свечение ответственны по крайней мере два электронных перехода, направления осцилляторов которых ортогональны. Сопоставление зависимости P от ν_{ϕ} с поляризационным спектром [10] (рис. 3) показывает их полную аналогию, причем максимальные значения P для обеих поляризационных кривых близки. Поскольку люминесценция с отрицательной степенью поляризации отвечает переходу $S_n^* \rightarrow S_0$, то (учитывая совпадение направлений осцилляторов переходов $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_1^* \rightarrow S_n^*$) все длинноволновое свечение можно приписать переходу $S_1^* \rightarrow S_0$. Предположение о возможном испускании с электронного уровня, лежащего между S_1^* и S_n^* , мало вероятно. Если бы такой переход давал вклад в свечение, то он должен был бы наблюдаться в спектре поглощения. Кроме того, для объяснения слабой спектральной зависимости люминесценции в широкой области требуется предположение о существовании по крайней мере нескольких электронных состояний в этой области, причем эти состояния, чтобы удовлетворить наблюдаемой интенсивности люминесценции и малой интенсивности поглощения должны быть достаточно долгоживущими ($\tau > 6 \cdot 10^{-13}$ с), что не согласуется с данными работы [9].

² Отметим, что при поглощении фотона с $\nu_1 = 9400$ см $^{-1}$ заселение состояния S_n^* возможно и через электронные состояния, переход в которые разрешен из S_1^* , но запрещен из S_0 .

Появление горячей люминесценции из состояния S_1^* связано с возбуждением высоких колебательных уровней v^* в результате поглощения возбужденными молекулами еще одного фотона ($\nu_1 = 9400 \text{ см}^{-1}$) и последующей внутренней конверсией $S_n^* \rightarrow S_1^* (v^*)$.

Спектр φ 3,6-ТМДА-*N*-МФ обусловлен, видимо, только ГЛ, так как этого вещества P (0.38) не зависит от ν_φ во всей области измерений (рис. 5). Отсутствие испускания $S_n^* \rightarrow S_0$ у этого вещества связано, очевидно, с малой вероятностью перехода $S_0 \rightarrow S_n^*$: в спектре поглощения 3,6-ТМДА-*N*-МФ имеется лишь слабый намек на полосу поглощения в области $\nu_2 \approx 29\,000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

В спектрах горячей люминесценции обоих исследованных веществ прослеживается общая закономерность: в коротковолновой области интенсивность ГЛ мала и сравнительно слабо зависит от ν_φ (область I), а в длинноволновой (область II) наблюдается резкий рост интенсивности ГЛ с уменьшением ν_φ . Мы полагаем, что такая спектральная зависимость ГЛ связана с наличием двух механизмов колебательной релаксации возбужденных молекул в растворах. Область I отвечает испусканию молекул с высоких колебательных уровней. Малая интенсивность ГЛ в этой области обусловлена высокой скоростью процесса внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии, сосредоточенной первоначально на высоких колебательных уровнях, заселяемых в процессе внутренней конверсии. Область II ГЛ соответствует, видимо, испусканию возбужденных молекул с более низких колебательных уровней после завершения внутримолекулярной колебательной релаксации, в ходе сравнительно медленного процесса передачи избыточной колебательной энергии от возбужденных молекул к молекулам растворителя. Такая схема колебательной релаксации предполагает, что в течение быстрой первой стадии устанавливается распределение по колебательным уровням внутри молекулы, близкое к больцмановскому, соответствующее температуре T^* , большей температуры среды T . На второй более медленной стадии «собственная» колебательная температура молекулы и температура среды выравниваются.

Доводом в пользу предлагаемого механизма релаксации является оценка величины колебательной теплоемкости $C_{\text{кол.}}$ по энергии поглощенного фотона (9400 см^{-1}) и изменению температуры молекулы $\Delta T = T^* - T$ по аналогии с люминесцентным методом определения $C_{\text{кол.}}$ для паров сложных молекул [12]. Полагая, что экспоненциально возрастающая с уменьшением ν_φ люминесценция (область II) является антистоксовой частью спектра ГЛ при температуре T^* , мы нашли, что для родамина 6Ж $T^* = 480 \text{ К}$, а $C_{\text{кол.}} = 50 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Такие величины $C_{\text{кол.}}$ характерны для сложных молекул [13]. Для 3,6-ТМДА-*N*-МФ, у неметилированного аналога которого в парах, по данным [13], $C_{\text{кол.}} = 30 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, аналогичную оценку выполнить не удалось, поскольку спектр ГЛ в области резкого изменения ее интенсивности оказался невозможно измерить в достаточно большом спектральном интервале.

На основании предложенной трактовки спектра ГЛ можно из полученных данных оценить скорость внутримолекулярной и межмолекулярной колебательных релаксаций исследованных веществ. Оценка скорости внутримолекулярной релаксации (k_n) производилась по соотношению

$$k_n = \frac{\varphi \sigma u}{\varphi_r}, \quad (1)$$

где φ — интенсивность обычной люминесценции в максимуме полосы, φ_r — интенсивность горячей люминесценции в области I, σ — сечение поглощения перехода $S_1^* \rightarrow S_n^*$ на частоте $\nu_1 = 9400 \text{ см}^{-1}$ и u — плотность излучения с частотой ν_1 .

Формула (1) следует из рассмотрения балансных уравнений для заселенности электронных состояний в стационарном режиме в предполо-

жении, что все молекулы из состояния S_n^* безызлучательно переходят в состояние S_1^* (ν^*). Необходимые для расчета k_b отношения $\varphi/\bar{\varphi}_r$ были измерены с учетом спектральной чувствительности установки. Сечения σ были определены по пропусканию излучения с $\nu_1 = 9400 \text{ см}^{-1}$ концентрированными растворами полностью поглощающими излучение с $\nu_2 = 18\,800 \text{ см}^{-1}$. Значения σ для растворов в этаноле составляют $\sim 1.8 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ у Р6Ж и $\sim 2.2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ у 3,6-ТМДА-Н-МФ. Из полученных данных мы нашли, что $\tau_b = 1/k_b \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ для Р6Ж и $\sim 10^{-12} \text{ с}$ для 3,6-ТМДА-Н-МФ.

Величину τ_b можно оценить также согласно соотношению

$$\tau_b = \tau_n \frac{\bar{\varphi}_r}{\bar{\varphi}_n} \frac{A_n}{A_1} \quad (2)$$

Здесь τ_n — длительность люминесценции из состояния S_n^* , A_1 и A_n — вероятности излучательных переходов $S_{11}^* \rightarrow S_0$ и $S_n^* \rightarrow S_0$ соответственно, $\bar{\varphi}_n$ — интенсивность люминесценции из состояния S_n^* . Для раствора Р6Ж расчет τ_b по длительности τ_n , определенной в [8] ($2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$), дает значение, близкое к приведенному выше.

Отметим, что величины τ_b , полученные из спектров ГЛ веществ с широкими полосами, следует рассматривать как верхний предел длительности процесса внутримолекулярной релаксации, поскольку спектры горячей люминесценции таких веществ образованы скорее всего совокупностью перекрывающихся широких полос испускания с разных релаксирующих колебательных уровней.

Найденные значения τ_b для сложных молекул представляются вполне реальными. У Р6Ж величина $\tau_b \sim 10^{-14} \text{ с}$ не противоречит данным работы [9], согласно которым время внутримолекулярной колебательной релаксации не превышает $2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Оценки скорости колебательной релаксации раствора Р6Ж удовлетворительно согласуются также с оценками другими методами [14].

Длительность ГЛ в области II, соответствующей испусканию молекул в процессе передачи избытка колебательной энергии от исследуемых молекул к растворителю (τ_x), также можно найти по соотношению (1). Для Р6Ж отношение $\bar{\varphi}_r/\varphi \approx 2.5 \cdot 10^{-2}$ было получено путем экстраполяции к частоте 0,0-перехода, измеренной в области II интенсивности $\bar{\varphi}$, полагая экспоненциальную зависимость от ν_r . Расчет по (1) для Р6Ж дает величину $\sim 2 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. Близкое значение τ_x имеет, видимо, и для 3,6-ТМДА-Н-МФ, поскольку τ_x должно быть больше $\tau_b \approx 10^{-12} \text{ с}$, но меньше, как следует из поляризационных данных, чем 10^{-10} с .

Из полученных нами значений τ_b следует, что скорость внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии в многоатомных молекулах очень велика. Этот выход находится в согласии с результатами экспериментальных работ [15-17]. В [15] по зависимости спектра возбуждения флуоресценции из высших возбужденных состояний от длины волны регистрации было найдено время $\tau_b \sim 5 \cdot 10^{-14} \text{ с}$. Исследования ГЛ в условиях матричной изоляции [16] показали, что даже у менее сложных молекул (антрацен) время релаксации, оптически активного колебания 1396 см^{-1} мало и составляет 10^{-12} с . Время внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии у простых многоатомных молекул в обычных условиях может быть и меньше, чем 10^{-12} с . Об этом свидетельствуют результаты исследований зависимости скорости мономолекулярной химической реакции от давления радикала втор.-бутила, у которого τ_b не превышает $2 \cdot 10^{-13}$ [17].

В заключение обратим внимание на то, что существование двух стадий колебательной релаксации в жидкой фазе: быстрой внутримолекулярной и медленной межмолекулярной было установлено ранее для сравнительно простых многоатомных молекул с помощью акустических измерений [18]. Из результатов нашей работы следует, что процесс колебательной релаксации сложных молекул в растворах также проходит в две стадии, причем

время внутримолекулярной релаксации (первая стадия) может быть на несколько порядков короче времени межмолекулярной релаксации.

Авторы признательны Б. С. Непоренту за полезное обсуждение и И. И. Резниковой за предоставление веществ для исследований.

Литература

- [1] К. К. Ребане, П. М. Саари, Т. Х. Мауринг. Изв. АН СССР, сер. физ., *37*, 848, 1973.
- [2] Т. Б. Тамм. Опт. и спектр., *32*, 623, 1972.
- [3] R. M. Hochstrasser, J. E. Wessel. Chem. Phys., *6*, 19, 1974.
- [4] E. R. Menzel. Chem. Phys. Lett., *24*, 545, 1974.
- [5] E. R. Menzel, K. E. Rieckhoff, E. M. Voigt. Chem. Phys. Lett., *13*, 604, 1972.
- [6] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., *43*, 1184, 1977.
- [7] T. J. Chuang, K. V. Eiseenthal. Chem. Phys. Lett., *11*, 368, 1971.
- [8] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Краткие сообщ. по физике, № 4, *35*, 1971; Изв. АН СССР, сер. физ., *36*, 971, 1972.
- [9] C. V. Shank, E. P. Ippen, O. Teschke. Chem. Phys. Lett., *45*, 291, 1977.
- [10] П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, сер. физ., *9*, 317, 1945.
- [11] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., *44*, 473, 1978.
- [12] Б. С. Непорент. ЖФХ, *21*, 1111, 1947.
- [13] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [14] B. S. Noporent. Pure Appl. Chem., *37*, 111, 1974.
- [15] И. Е. Залесский, В. Н. Котло, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. ДАН СССР, *218*, 324, 1974.
- [16] K. Rebane, P. Saari. J. Luminescence, *12/13*, 23, 1976.
- [17] П. Робинсон, К. Холбрук. Мономолекулярные реакции. «Мир», М., 1975.
- [18] А. Каллир, Дж. Ламберт. В сб.: Возбужденные частицы в химической кинетике, 214. «Мир», М., 1973.

Поступило в Редакцию 22 августа 1977 г.