

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИЗ ВЫСШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

В. Л. Богданов и В. П. Клочков

Исследована люминесценция раствора в гептане 1,2-бензантрацена из высшего возбужденного электронного состояния, отвечающему переходу в области $35\,000\text{ см}^{-1}$ (β -полоса), при ступенчатом возбуждении. Определены времена жизни электронного состояния и релаксирующих колебательных уровней того же состояния. Показано, что за время жизни возбужденного состояния ($\sim 10^{-13}$ с) успевает в основном завершиться внутримолекулярная колебательная релаксация. Межмолекулярная колебательная релаксация (передача колебательной энергии растворителю) является более медленным процессом и молекулы в течение длительности возбужденного состояния сохраняют полученный при возбуждении запас колебательной энергии.

В работах [1, 2] была исследована люминесценция, испускаемая органическими молекулами в жидких растворах из низшего возбужденного состояния S_1 в процессе колебательной релаксации (горячая люминесценция). Из полученных в [1, 2] спектров горячей люминесценции (ГЛ) следовало, что колебательная релаксация молекул с большим числом колебательных степеней свободы происходит в растворах в две стадии, причем скорость релаксации на начальной стадии много больше, чем на конечной. В [2] предполагалось, что быстрая стадия связана с внутримолекулярным перераспределением колебательной энергии и установлением близкого к больцмановскому распределения с «собственной» колебательной температурой, определяемой запасом колебательной энергии, а более медленная стадия — с процессом обмена колебательной энергией между возбужденными молекулами и средой, в результате которого колебательные температуры люминесцирующих молекул и растворителя выравниваются. В рамках такой схемы колебательной релаксации по отношению интенсивностей ГЛ и обычной люминесценции мы нашли, что для исследованных в [1, 2] веществ (родамин 6Ж и 3,6-тетраметилдиамино-N-метилфталимид) время жизни релаксирующих колебательных уровней $\sim 10^{-13}$ – 10^{-14} с, а время передачи колебательной энергии растворителю $\sim 10^{-11}$ с.

Для проверки предложенной в [1, 2] трактовки колебательной релаксации представляло интерес исследовать люминесценцию из высших возбужденных состояний S_n , время жизни которых, оцениваемое обычно $\sim 10^{-13}$ с [3, 4], не слишком сильно отличается от времен жизни высоких колебательных уровней, определенных в [1, 2]. В таких электронных состояниях вследствие их малой длительности не должна происходить передача избыточной над равновесной колебательной энергии растворителю.

Указанные особенности высших возбужденных состояний S_n должны проявиться в спектрах люминесценции.

Прежде всего следует ожидать, что в спектре испускания из состояния S_n ГЛ с релаксирующих колебательных уровней и люминесценция молекул, у которых колебательная релаксация в основном завершилась,

не должны резко различаться по интенсивности (при испускании из возбужденного состояния S_1 отношение интенсивности ГЛ с релаксирующих колебательных уровней и обычной люминесценции для сложных молекул, как показано в [1, 2], очень мало и составляет $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$). Тем самым время жизни высших возбужденных состояний может служить внутренним временным масштабом при определении длительностей колебательной релаксации.

Далее, спектр люминесценции из высших состояний, если за время жизни S_n не успевает происходить передача колебательной энергии растворителю, должен зависеть от энергии поглощенного фотона. Такое

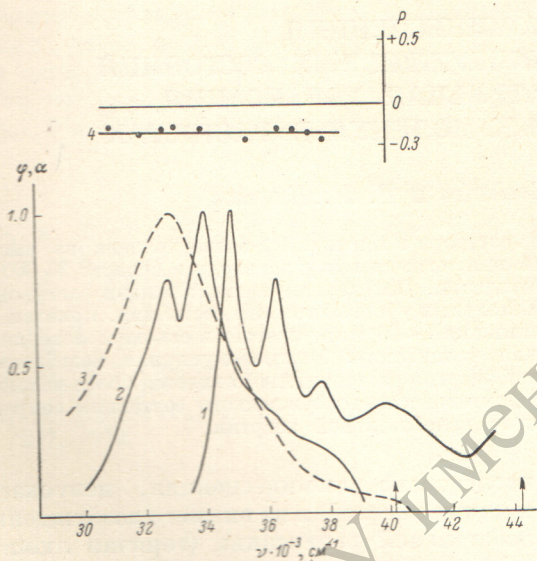


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2, 3) раствора 1,2-бензантрацена в гексане (3) и гептане (1, 2).

2 — $\nu_0 = 40\,100\text{ см}^{-1}$, 3 — $\nu_0 = 44\,200\text{ см}^{-1}$, 4 — зависимость степени поляризации (P) от ν_{ϕ} при $\nu_0 = 40\,100\text{ см}^{-1}$.

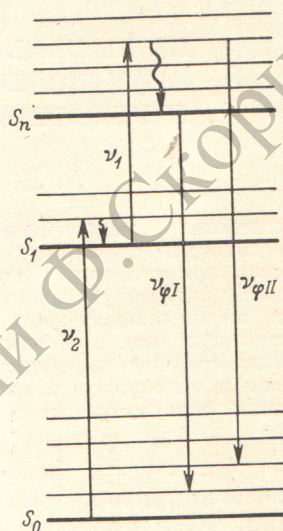


Рис. 2.

явление при исследовании горячей люминесценции из состояния S_1 обнаружить очень трудно из-за большой интенсивности обычной люминесценции.

Для экспериментальной проверки изложенных предположений была исследована коротковолновая люминесценция раствора 1,2-бензантрацена в гептане при комнатной температуре. Выбор объекта исследований был обусловлен тем, что это вещество имеет интенсивную коротковолновую полосу поглощения с отчетливо выраженной колебательной структурой (β -полоса по классификации Клара) (рис. 1).

Возбуждение коротковолновой люминесценции осуществлялось двухступенчатым способом, впервые предложенным Галаниным и Чижиковой [4], с помощью рубинового лазера с длительностью импульса ~ 30 нс. Для возбуждения использовались основное излучение лазера и его вторая гармоника. Схема переходов при двухступенчатом возбуждении изображена на рис. 2. Под действием излучения второй гармоники лазера ($\nu_2 = 28\,800\text{ см}^{-1}$) происходит переход из основного состояния S_0 в возбужденное S_1 . Высшие состояния S_n заселяются при переходах из S_1 в результате поглощения фотонов ν_1 . При возбуждении фотоном $\nu_1 = 14\,400\text{ см}^{-1}$ для исследованного раствора эффективная частота возбуждения ν_0 ($\nu_0 = \nu_{00}^{01} + \nu_1$, где ν_{00}^{01} — частота 0,0-перехода $S_0 \rightarrow S_1$) составляла $40\,100\text{ см}^{-1}$. Ее положение относительно спектра поглощения указано на рис. 1 стрелкой.

Люминесценция регистрировалась по перпендикулярной схеме на установке, описанной в [2]. Спектральная ширина щели монохроматора

ДМР-4 в области измеряемого спектра люминесценции была $150-200 \text{ см}^{-1}$. Для исключения реабсорбции использовался раствор с низкой оптической плотностью в исследуемой области спектра (концентрация 10^{-5} М/л). Интенсивность люминесценции находилась как разность интенсивностей свечения, наблюдающихся при облучении суммарным ($\nu_2 + \nu_1$) излучением и излучением только частоты ν_2 . Плотность потока фотонов в импульсе на частоте ν_1 составляла $\sim 5 \cdot 10^{25} \text{ фотон}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, а на частоте $\nu^2 - \sim 6 \times 10^{25} \text{ фотон}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. В этих условиях не наблюдалось тушения $^{[5-7]}$ длинноволновой ($S_1 \rightarrow S_0$) люминесценции раствора излучением ν_1 .

Длительность τ_n исследуемого высшего состояния S_n определялась по измеренному отношению квантовых выходов флуоресценции η_n/η_1 и известному $^{[8]}$ времени жизни состояния S_1 , равному 44 нс , согласно соотношению $^{[2]}$

$$\tau_n = \tau_1 \frac{\eta_n}{\eta_1} \frac{A_1}{A_n} \quad (1)$$

Здесь τ_1 — время жизни состояния S_1 , A_1 и A_n — интегральные вероятности спонтанных излучательных переходов из состояний S_1 и S_n соответственно. Поглощение возбужденными молекулами учитывалось тем же способом, что и в $^{[2]}$. Естественная длительность состояния S_1 , равная 232 нс $^{[8]}$, получена из данных о квантовом выходе η_1 и τ_1 , а для состояния S_n рассчитана по интегральному поглощению по формуле Стрикклера и Берга $^{[9]}$ ($\tau_{\alpha}^{(n)} = 0.7 \text{ нс}$). Расчет по (1) дает значение $\tau_n = 10^{-13} \text{ с}$.

Результаты спектральных исследований приведены на рис. 4. На этом же рисунке представлены результаты выполненных по обычной методике измерений степени поляризации люминесценции при облучении линейно поляризованным излучением лазера ν_1 . Плоскость поляризации лазерного излучения была перпендикулярна направлению наблюдения люминесценции.

Вся совокупность полученных данных — положение спектра измеренной люминесценции, распределение в нем интенсивности, частота проявляющегося в спектре колебания, наличие поляризации свечения 1 и ее постоянство по спектру — убедительно свидетельствует о том, что наблюдаемое свечение является люминесценцией молекул 1,2-бензантрацена из высшего возбужденного состояния S_n , ответственного за полосу поглощения с максимумом на частоте $35\,000 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 4 видно, что спектр люминесценции из S_n можно разделить на две части: длинноволновую часть (спектр $\varphi \text{ I}$, см. рис. 2), в которой проявляется колебательная структура, подобная наблюдаемой в спектре поглощения $S_0 \rightarrow S_n$, и коротковолновую (спектр $\varphi \text{ II}$), лежащую в области полосы поглощения. Длинноволновая люминесценция примерно зеркально симметрична спектру поглощения $S_0 \rightarrow S_1$. Этот факт позволяет предположить, что за люминесценцию $\varphi \text{ I}$ ответственны молекулы, в которых в основном завершился процесс внутримолекулярной колебательной релаксации. Наблюдающееся различие в ширине вибронных полос спектров поглощения и люминесценции следует приписать различной колебательной температуре молекул в состояниях S_0 и S_n . Это предположение подтверждается полным размытием колебательной структуры и сдвигом максимума полосы люминесценции в сторону меньших частот при увеличении энергии возбуждающего фотона (рис. 1, кривая 3, по данным работы $^{[11]}$), при поглощении молекулами в состоянии S_1 фотона с частотой $\nu_1 \approx 18\,500 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 44\,200 \text{ см}^{-1}$.

Предлагаемая трактовка причины уширения и сдвига максимума полосы люминесценции в длинноволновую сторону при увеличении запаса колебательной энергии полностью коррелирует с хорошо изученным явлением стабилизации флуоресценции в парах органических веществ $^{[12, 13]}$.

¹ Сравнительно малая величина степени поляризации (-0.18), видимо, связана с тем, что угол между поглощающим ($S_1 \rightarrow S_n$) и излучающим ($S_n \rightarrow S_0$) осцилляторами отличаются от 90° , что характерно для 1,2-бензантрацена $^{[10]}$.

Исследованиями этого явления показано [12, 13], что с увеличением энергии поглощенного фотона наблюдается размытие колебательной структуры вплоть до полного исчезновения при условии, что время жизни возбужденного состояния заметно меньше интервала между столкновениями, т. е. в том случае, когда нет обмена колебательной энергией между возбужденными молекулами и окружающей средой. В таких условиях молекулам приписывается «собственная» температура, зависящая от запаса колебательной энергии. При этом предполагается, что распределение энергии по колебательным уровням близко к больцмановскому.

Если в высших возбужденных состояниях нет обмена колебательной энергией с растворителем, то при возбуждении 1,2-бензантрацена в состоянии S_n излучением с частотой $\nu_1 = 14\,400\text{ см}^{-1}$ молекулы приобретают избыток колебательной энергии $\sim 5000\text{ см}^{-1}$, что приводит к заметному возрастанию «собственной» колебательной температуры² и объясняет большую, чем в спектре поглощения, ширину вибронных полос спектра люминесценции. Сильная зависимость диффузности контура полосы люминесценции от величины поглощенного фотона при переходах из состояния S_1 показывает, что за время жизни состояния S_n ($\sim 10^{-13}$ с) колебательная энергия практически не передается растворителю.

За коротковолновую часть спектра φ II ответственна люминесценция с релаксирующих колебательных уровней состояния S_n . Об этом свидетельствует ее положение, сопоставление формы спектра с ГЛ веществ, исследованных в [1, 2], и неизменность степени поляризации для всего спектра люминесценции. Из отношения интенсивностей люминесценции φ I и φ II можно оценить время жизни τ_n^e релаксирующих колебательных уровней v . Для 1,2-бензантрацена τ_n^e не больше $5 \cdot 10^{-14}$ с при возбуждении $\nu_1 = 14\,400\text{ см}^{-1}$.

Свечение φ II в спектре люминесценции из высших возбужденных состояний наблюдалось в [11] для всех 9 исследованных веществ. Эта часть спектра трактовалась в [11] как люминесценция с релаксирующих колебательных уровней. Следует заметить, что люминесценция в области $\nu_\varphi = 34\,000 - 36\,000\text{ см}^{-1}$, полученная в [11] для 1,2-бензантрацена при возбуждении излучением $\nu_1 = 18\,500\text{ см}^{-1}$, включает, по нашему мнению, кроме люминесценции с релаксирующих уровней, значительную долю антистоксовского свечения молекул, у которых внутримолекулярная колебательная релаксация завершилась, но запас колебательной энергии, полученный при поглощении фотона ν_1 , полностью сохранился.

Из сопоставления спектров люминесценции из S_n при разных ν_φ (рис. 1) видно, что увеличение ν_φ приводит к уменьшению отношения интенсивности коротковолновой части φ II ($\nu_\varphi > 36\,000\text{ см}^{-1}$) к интенсивности φ I. Этот факт свидетельствует о том, что с ростом запаса колебательной энергии возбужденных молекул уменьшается величина τ_n^v/τ_n^e , τ_n^e — время жизни молекул в состоянии S_n после завершения внутримолекулярной колебательной релаксации.

Отмеченная зависимость связана скорее всего с сокращением τ_n^e при возрастании степени возбуждения других типов колебаний молекулы, приводящего к усилению взаимодействия колебательных состояний [14]. Вместе с тем нельзя полностью исключить и зависимости от ν_φ скорости внутренней конверсии из высших возбужденных электронных состояний $W_n^e = 1/\tau_n^e$. В рассматриваемом случае с ростом запаса колебательной энергии мы должны предполагать понижение W_n^e .

В заключение отметим, что экспериментальные данные о люминесценции раствора 1,2-бензантрацена из высшего электронного состояния подтверждают предложенную в [1, 2] схему протекания процесса колебательной релаксации для многоатомных молекул в растворах и данные

² Если принять, что колебательная теплоемкость 1,2-бензантрацена близка к теплоемкости антрацена ($\sim 20\text{ см}^{-1}/\text{K}$ [13]), то полученный избыток колебательной энергии эквивалентен повышению температуры на $\sim 200\text{ K}$.

в [1, 2] оценки длительностей внутри- и межмолекулярных стадий этого процесса.

Благодарим А. С. Черкасова за предоставление вещества для исследований.

Литература

- [1] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 43, 1184, 1977.
- [2] В. Л. Богданов, В. П. Клочков. Опт. и спектр., 44, 707, 1978.
- [3] J. V. Birks. In Organic Molecular Photophysics, v. 2, 451. London, 1975.
- [4] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Краткие сообщ. по физике, № 4, 35, 1971; Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 941, 1972.
- [5] М. Д. Галанин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова. Письма ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [6] В. П. Клочков, В. Л. Богданов. В сб.: Спектроскопия молекулярных фотопревращений, 83. «Наука», Л., 1977.
- [7] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 38, 888, 1975.
- [8] J. V. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules, 129. London, 1970.
- [9] S. J. Strickler, R. A. Berg. J. Chem. Phys., 37, 814, 1962.
- [10] J. Pancíř, R. Zahradník. J. Phys. Chem., 77, 421, 1973.
- [11] H. B. Lin, M. R. Torr. Chem. Phys. Lett., 48, 231, 1977.
- [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] Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 32, 252, 1972.

Поступило в Редакцию 22 января 1978 г.