

УДК 535.37 : 539.19

АНТИСТОКСОВОЕ ПАДЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ

Козма Л., Немкович Н. А., Рубинов А. Н., Томин В. И.

Измерены времена жизни возбужденного состояния τ , квантовый выход, мгновенные и стационарные спектры люминесценции полярных растворов родамина 6Ж, родамина В и ряда фталимидов при широком варьировании частоты возбуждения. Установлено, что время жизни возбужденного состояния в случае жидких растворов не зависит от частоты возбуждения, а в замороженных растворах τ уменьшается в антистоксовой области, начиная примерно с частоты 0—0-перехода. Последнее явление связано с увеличением вероятности безызлучательных переходов для сольватов с низкими значениями 0—0-частоты, в которых реализуются значительные реактивные поля. Показано, что увеличение вероятности безызлучательных переходов для «красных» сольватов не является причиной антистоксового падения квантового выхода жидких растворов. Антистоксовое падение квантового выхода объясняется наличием у поглощающих в этой области молекул избытка колебательной энергии из-за взаимодействия ее колебательного движения с вращательным и поступательным движением молекул окружения.

Впервые антистоксовое падение квантового выхода люминесценции сложных органических соединений в растворе наблюдали в [1, 2]. Систематические исследования этого явления в [3-4, 5] показали, что оно наблюдается для большого числа органических соединений. По мнению Вавилова, падение выхода в антистоксовой области связано с тем, что не каждый возбуждающий квант вызывает переход в возбужденное состояние. Авторы в [6] предполагали, что антистоксовая люминесценция происходит вследствие двухфотонного поглощения, а в [7] и [8] связывали антистоксовое падение квантового выхода с поглощением возбуждающего света нелюминесцирующими димерами. Справедливость подобного утверждения не подтвердилась последующими экспериментальными исследованиями [9]. В [10] антистоксовый спад квантового выхода объяснялся термическим невозбуждающим поглощением. Однако в результате изучения влияния температуры на изменение коэффициента поглощения в антистоксовой области этот механизм был отвергнут. В [11] показано, что в некоторых растворах красителей антистоксовое падение выхода связано с наличием примесей. Однако эксперименты в [12, 13] на чистых растворах подтвердили существование антистоксового падения выхода.

Наиболее детальное из современных исследований антистоксового падения квантового выхода проведено с участием одного из соавторов данной работы [12], который в результате серии экспериментов пришел к выводу, что антистоксовый спад квантового выхода не обусловлен наличием в растворе примесей, димеров и т. д., а непосредственно связан с молекулой люминофора. Более конкретный вывод о причинах падения выхода сделан не был.

В последние годы при антистоксовом возбуждении в полярных растворах красителей обнаружен ряд новых эффектов [14, 15], связанных с наличием значительного неоднородного уширения их электронных уровней. Учет новой модели полярного раствора позволяет по-иному трактовать спектрально-люминесцентные свойства растворов, в том числе при антистоксовом возбуждении.

Одной из важнейших молекулярных характеристик является время жизни возбужденного состояния τ , которое, так же как и квантовый выход люминесценции η , зависит от вероятностей оптических и неоптических переходов. Параллельное измерение τ и η при широком варьировании частоты возбуждения может прояснить механизм антистоксового падения квантового выхода. В настоящей работе приводятся результаты подобного комплексного исследования.

Эксперимент и результаты

Измерение времен жизни возбужденного состояния, мгновенных и стационарных спектров флуоресценции осуществлялось с помощью лазерного спектрофлуориметра, аналогичного описанному в [16]. Измерение квантового выхода флуоресценции проводилось с помощью спектральной интегрирующей сферы так же, как в [12]. В связи с тем, что при антистоксовом возбуждении растворов

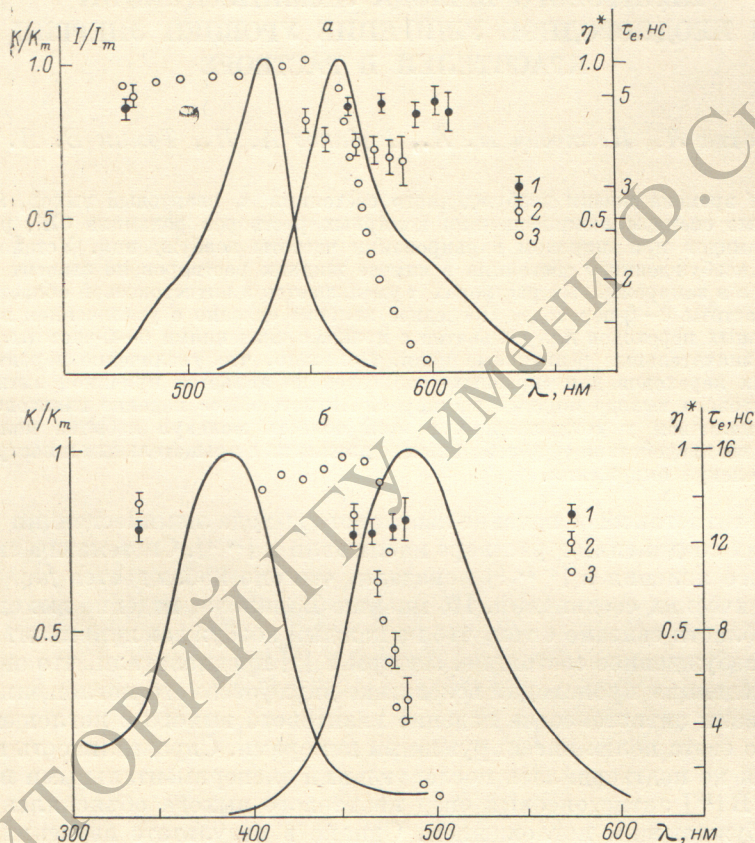


Рис. 4. Зависимость времени жизни возбужденного состояния (1, 2) и квантового выхода люминесценции (3) этанольных растворов родамина 6Ж (а) и 3-аминофталимида (б).

Температура раствора $+25^\circ\text{C}$ (1, 3) и -140°C (2), концентрация 10^{-4} М/л.

сильно проявляется присутствие примесей, особое внимание уделялось чистоте объектов. Растворители проверялись на отсутствие регистрируемой люминесценции в условиях эксперимента. Чистота объектов исследования контролировалась по отсутствию зависимости спектров флуоресценции от частоты возбуждения и по постоянству τ по спектру испускания в жидком растворе.

В работе детально исследованы представители двух классов органических соединений: 3-аминофталимид (ЗАФ), 3-амино-N-метилфталимид (ЗАНМФ), 4-амино-N-метилфталимид (4АНМФ) и родамин 6Ж, родамин Б. Проведенные исследования показали, что для всех указанных соединений в различных полярных растворителях (этанол, пропанол, изобутанол, поливиниловый спирт и т. д.) наблюдается антистоксовое падение квантового выхода. Это иллюстри-

рует рис. 1, на котором подобные зависимости приведены для этанольных растворов ЗАФ и родамина 6Ж. Для жидких растворов нами не обнаружена зависимость τ от частоты возбуждающего света даже в далекой антистоксовой области, когда квантовый выход люминесценции падает практически до нуля. В твердых растворах для всех изученных соединений, наоборот, наблюдается монотонное уменьшение τ при уменьшении длины волны $\lambda_{\text{в}}$ возбуждающего света, начиная примерно с частоты чисто электронного перехода. Из рис. 1, б следует, что в случае ЗАФ уменьшение τ в антистоксовой области весьма значительно. Аналогичные зависимости получены и для других производных фталимида (рис. 2). В случае родамина 6Ж (рис. 1, а) и родамина Б падение τ не так

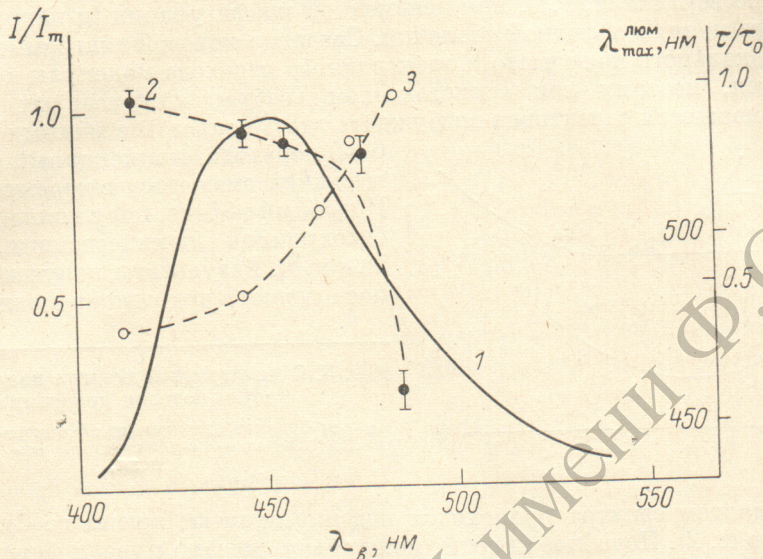


Рис. 2. Спектр люминесценции ($\lambda_{\text{в}}=337$ нм) (1), зависимость времени жизни возбужденного состояния (2) и положения максимума спектра люминесценции (3) от частоты возбуждения раствора 3-амино-N-метилфталимида в н-пропанол.

Температура -140°C , концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ М/л, $\tau_0=26$ нс (время жизни возбужденного состояния при стоксовом возбуждении).

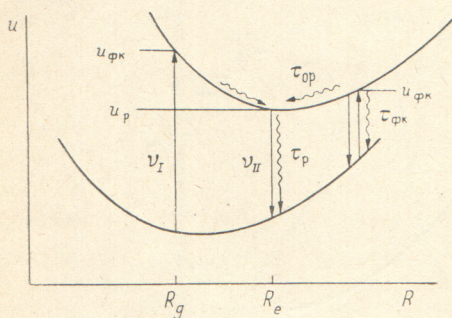
велико. Приведенные на рис. 1 и 2 значения τ измерялись в максимуме спектра люминесценции. Они совпадали по длительности с τ , измеренными на склонах спектра испускания, что свидетельствует об отсутствии заметных концентрационных эффектов, связанных с направленным переносом энергии.

При измерении мгновенных спектров флуоресценции жидких и твердых растворов в широком диапазоне изменения $\lambda_{\text{в}}$ не было обнаружено их смещения со временем. Стационарные спектры спонтанного испускания жидких растворов также не зависели от частоты возбуждения. В замороженных растворах при смещении частоты возбуждения в красную область одновременно с падением τ происходил батохромный сдвиг стационарного спектра флуоресценции для всех соединений (рис. 2). При этом форма спектра существенно не изменялась. Исследована также кинетика спектров испускания производных фталимида в вязких растворах. Полученные результаты находятся в соответствии с данными [15].

Обсуждение

Анализ полученных результатов по зависимости τ от $\lambda_{\text{в}}$, а также влиянию частоты возбуждения на мгновенные и стационарные спектры люминесценции показал, что непротиворечивое объяснение наблюдаемых закономерностей может быть дано в рамках представлений о неоднородном ориентационном уширении электронных спектров сложных молекул в полярном растворе. Напомним основные принципиальные моменты в современном представлении полярного раствора. В настоящее время для моделирования свойств полярного раствора наиболее обоснована полевая диаграмма [17] энергетических состояний соль-

вата (рис. 3), представляющая зависимость потенциальной энергии сольвата от напряженности локального электрического поля R . Потенциальная энергия в каждом электронном состоянии представляет кривую с минимумом, соответствующим устойчивой конфигурации сольвата, в которой все электрические силы, определяющие взаимодействие диполей образующих сольват молекул, скомпенсированы. Равновесные значения локальных электрических полей R_g и R_e различаются в общем случае для обоих комбинирующих электронных состояний ($R_g \neq R_e$) из-за соответствующего различия электрических дипольных моментов p_g и p_e . В соответствии с принципом Франка—Кондона оптические переходы между подуровнями возбужденного и основного состояний происходят лишь по вертикали, т. е. при неизменной конфигурации (и напряженности реактивного поля) сольватной оболочки. Согласно полевой диаграмме, при увеличении локального поля частота электронного перехода молекулы непрерывно уменьшается, поэтому при антистоксовом возбуждении твердых растворов в силу возможности селективно возбуждать здесь сольваты с малыми частотами



0—0-перехода стационарный спектр испускания смещается в красную область. Подобный эффект, получивший название батохромной люминесценции, обнаружен в [14]. Результаты, полученные нами, показывают, что одновременно с бато-

Рис. 3. Схема уровней энергии полярного раствора (полевая диаграмма).

По оси ординат отложена полная энергия сольвата, по оси абсцисс — напряженность его реактивного поля.

хромным сдвигом спектра происходит падение времени жизни возбужденного состояния (рис. 2). Подобное явление может быть связано с увеличением вероятности безызлучательных переходов с возбужденных ориентационных подуровней при их сближении с подуровнями основного состояния. Подтверждением служат данные ряда работ о влиянии «энергетического зазора» на вероятности переходов. В частности, в [18] показано, что для исследованных нами производных фталимида наблюдается падение τ при смещении спектра испускания в длинноволновую область при увеличении полярности растворителя или нагревании раствора.

Переход от жесткого к жидкому раствору, где выполняется условие быстрой переориентации молекул в сольвате $\tau_{ор} \ll \tau$, существенно изменяет ситуацию. Положение стационарного спектра, а также величина времени жизни возбужденного состояния перестают зависеть от частоты возбуждающих квантов (рис. 1). Это связано с тем, что в результате быстрого энергообмена за времена $\sim 10^{-10} - 10^{-11}$ с устанавливается равновесное распределение по ориентационным степеням свободы, которое зависит только от температуры и физической природы сольватов, но не зависит от $\lambda_{в}$. В принципе, если сделать интервал регистрации достаточно малым $\Delta t_{рег} < \tau_{ор}$, то можно проследить процесс осуществления энергообмена между ориентационными состояниями. Он проявляется в быстром ($\sim 10^{-10}$ с) временном смещении спектра испускания. При изучении временных характеристик люминесценции жидких растворов методами наносекундной спектроскопии энергообмен между сольватами не регистрируется, так как его скорость превышает временное разрешение установки. Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных по зависимости τ от частоты возбуждения находит однозначное объяснение с учетом неоднородного уширения электронных уровней в полярных растворах.

Сложнее объяснить антистоксовое падение квантового выхода жидких растворов исследованных соединений. Мы рассчитали квантовый выход жидкого раствора при антистоксовом возбуждении в рамках 4-уровневой схемы (т. е. в предположении, что испускание происходит только из франк-кондоновского и равновесного подуровней, а в процессе ориентационной релаксации переходов

из промежуточных подуровней в основное состояние нет). Процесс флуоресцентного распада возбужденного состояния описывался системой балансных уравнений.

Решение системы балансных уравнений для случая δ -образного возбуждения имеет вид

$$\left. \begin{aligned} N_{\text{фк}}(t) &= N_{\text{фк}}(0) \exp(-t/\tau^*), \\ N_{\text{р}}(t) &= \frac{N_{\text{фк}}(0)}{\tau_{\text{ор}}} \cdot \frac{\tau^* \tau_{\text{р}}}{\tau_{\text{р}} - \tau^*} [\exp(-t/\tau_{\text{р}}) - \exp(-t/\tau^*)], \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $N_{\text{фк}}$, $N_{\text{р}}$ — населенность франк-кондоновского и равновесного ориентационных уровней; $\tau_{\text{ор}}$, $\tau_{\text{фк}}$, $\tau_{\text{р}}$ — время ориентационной релаксации, время жизни франк-кондоновского уровня в жестком растворе, время жизни равновесного уровня соответственно; $\tau^* = \frac{\tau_{\text{ор}} \tau_{\text{фк}}}{\tau_{\text{ор}} + \tau_{\text{фк}}}$ — время жизни франк-кондоновского уровня в жидком растворе.

Число испущенных квантов за время от момента возбуждения ($t=0$) до полного прекращения люминесценции ($t=\infty$)

$$W_{\text{л}} = \int_0^{\infty} A_{\text{фк}} N_{\text{фк}}(t) dt + \int_0^{\infty} A_{\text{р}} N_{\text{р}}(t) dt = N_{\text{фк}}(0) \tau^* \left(A_{\text{фк}} + A_{\text{р}} \frac{\tau_{\text{р}}}{\tau_{\text{ор}}} \right). \quad (2)$$

Здесь $A_{\text{фк}}$, $A_{\text{р}}$ — вероятности спонтанных переходов с испусканием из франк-кондоновского и равновесного уровней. Если учесть, что число поглощенных квантов

$$W_{\text{л}} = N_{\text{фк}}(0), \quad (3)$$

то квантовый выход люминесценции

$$\eta = \frac{W_{\text{л}}}{W_{\text{л}}} = \tau^* \left(A_{\text{фк}} + A_{\text{р}} \frac{\tau_{\text{р}}}{\tau_{\text{ор}}} \right). \quad (4)$$

В жидком растворе $\tau_{\text{р}} \gg \tau_{\text{ор}}$, поэтому при условии $A_{\text{фк}} \approx A_{\text{р}}$ (4) можно упростить и с учетом того, что $\tau^* = \frac{\tau_{\text{ор}} \tau_{\text{фк}}}{\tau_{\text{ор}} + \tau_{\text{фк}}}$, переписать в виде

$$\eta^* = A_{\text{р}} \frac{\tau_{\text{фк}}(\lambda_{\text{в}}) \tau_{\text{р}}}{\tau_{\text{фк}}(\lambda_{\text{в}}) + \tau_{\text{ор}}}. \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что заметное уменьшение квантового выхода в зависимости от $\lambda_{\text{в}}$ может происходить лишь при $\tau_{\text{фк}} \leq \tau_{\text{ор}}$; в случае $\tau_{\text{фк}} \gg \tau_{\text{ор}}$ $\eta^* = A_{\text{р}} \tau_{\text{р}} = \text{const}$ и квантовый выход не зависит от частоты возбуждения. Как следует из результатов, полученных в настоящей работе (рис. 1, 2), даже при далеком антистоксовом возбуждении, когда падение η значительно, время жизни возбужденного состояния твердых растворов τ (которое при расчете и принималось равным $\tau_{\text{фк}}$) составляет несколько наносекунд. В то же время из пикосекундных измерений известно, что $\tau_{\text{ор}}$ в жидком этаноле составляет ~ 100 пс, т. е. в нашем случае $\tau_{\text{фк}} > \tau_{\text{ор}}$. Таким образом, оценки по формуле (5) показывают, что зависимостями $\tau(\lambda_{\text{в}})$, полученными нами для твердых растворов, нельзя объяснить антистоксовый спад выхода люминесценции жидких растворов. Физически это означает, что увеличение вероятности безызлучательных переходов для сольватов с низкими частотами 0—0-перехода, связанное с реализацией в них значительных реактивных полей R , не может быть причиной наблюдаемого существенного антистоксового падения выхода жидкого раствора. Эффект зависимости η от $\lambda_{\text{в}}$ в антистоксовой области находит свое объяснение, если предположить, что измеренные значения τ в твердых растворах существенно превышают истинные значения $\tau_{\text{фк}}^{\text{ист}}$ в жидком растворе. Главная причина, ответственная за это, по нашему мнению, кроется в специфике молекулярного движения молекул жидкости, конкретнее в связи поступатель-

ного и вращательного броуновского движения молекул раствора с колебательным. Действительно, сольваты с более длинноволновыми спектрами поглощения характеризуются большими реактивными полями R . Эти поля реализуются при сближении молекулы люминофора с молекулами окружения или при упорядочении направлений дипольных моментов молекул, входящих в первую координационную сферу. В любом из этих случаев, процесс увеличения реактивного поля связан с тепловыми флуктуациями и сопровождается переходом части поступательной и вращательной энергии молекул окружения в колебательную энергию молекулы люминофора. Следовательно, сольваты, заселяющие подуровни правой ветви нижней кривой полевой диаграммы (рис. 4), в случае жидкого раствора характеризуются не только значительными реактивными полями R , но и избытком колебательной энергии молекулы люминофора. В то же время, как показано в [19, 20] при исследовании разреженных паров, рост запаса колебательной энергии вызывает увеличение вероятности безызлучательных переходов и существенное падение квантового выхода люминесценции ряда молекул люминофора. Следовательно, значительный избыток колебательной энергии «красных» сольватов увеличивает вероятность неоптических переходов и существенно уменьшает η и τ при антистоксовом возбуждении жидких растворов. Однако из-за быстрого рассасывания избытка колебательной энергии сольвата эффект падения τ жидкого раствора должен наблюдаться сразу после возбуждения в пикосекундном диапазоне. Наносекундной аппаратурой, которая использовалась в настоящей работе, его зарегистрировать нельзя.

Литература

- [1] Walter B. — Wied. Ann., 1888, B. 34, S. 332; 1889, B. 36, S. 552.
- [2] Lommel E. — Wied. Ann., 1878, B. 3, S. 113, 251.
- [3] Vavilov S. I. — J. Phys. URSS, 1927, v. 42, p. 311.
- [4] Harison G., Leighton P. — Phys. Rev., 1931, v. 38, p. 899.
- [5] Fabrikant V. A. — Phys. Z. UdRSS, 1933, B. 3, S. 567.
- [6] Velentiner S., Roessinger M. — Z. Phys., 1926, B. 36, S. 81.
- [7] Förster Th. Fluoreszenz Verbindungen Göttingen, 1951.
- [8] Jablonski A. — Acta Phys., 1954, v. 13, p. 239.
- [9] Kozma L., Farkas E., Fekete M. — Acta Phys., 1970, v. 15, p. 97.
- [10] Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М., 1951.
- [11] Гуринович Г. П., Круглик Е. К., Севченко А. Н. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 27, с. 556.
- [12] Козма Л. — Автореф. докт. дис. Сегед (ВНР), 1976.
- [13] Wilson R. W., Morgan J. P., Callis P. R. — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 36, p. 618.
- [14] Рубинов А. Н., Томин В. И. — Опт. и спектр., 1970, т. 29, в. 6, с. 1082.
- [15] Немкович Н. А., Мацейко В. И., Томин В. И. — Опт. и спектр., 1980, т. 49, в. 2, с. 274.
- [16] Немкович Н. А., Мацейко В. И., Томин В. И. — Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 566.
- [17] Степанов Б. И., Рубинов А. Н., Томин В. И. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, с. 862.
- [18] Пикулик Л. Г., Гладченко Л. Ф., Костко М. Я. — ЖПС, 1965, т. 2, с. 160.
- [19] Непорент В. С. — ЖФХ, 1950, т. 24, с. 1219.
- [20] Борисевич Н. А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. М., 1967.

Поступило в Редакцию 30 августа 1983 г.