

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ

Ю. Т. Мазуренко

Рассмотрено проявление сложного процесса ориентационной релаксации полярного растворителя в температурном смещении спектра люминесценции раствора. Результаты вычислений сравнены с опытом. Показано, что температурная зависимость спектра люминесценции спиртовых растворов может быть удовлетворительно описана при учете трех времен релаксации растворителя.

В ряде работ [1-8] описан характерный коротковолновый сдвиг спектра люминесценции, наблюдаемый при охлаждении полярных растворов сложных молекул и отвечающий области температур, в которой время ориентационной дипольной релаксации растворителя (τ_d) сопоставимо с длительностью люминесценции (τ_f). Эта особенность растворов в полярных средах вызывается следующими причинами. Если при возбуждении молекулы изменяется ее дипольный момент, то должна измениться и энергия ее диполь-дипольного взаимодействия с окружением. Изменение энергии взаимодействия происходит со скоростью ориентационной релаксации в растворителе, поэтому степень его завершенности, а также сдвиг спектра люминесценции зависят от соотношения времен τ_d , τ_f и, следовательно, от температуры [1-10].

Общее рассмотрение кинетики взаимодействия возбужденной молекулы с полярным окружением и его спектрально-кинетических проявлений выполнено на основе модели Онзагера в работе [10]. Положение спектра люминесценции в зависимости от времени t пребывания молекулы в возбужденном состоянии описывается, согласно [10], выражением

$$\xi(t) = \xi_0 - \frac{1}{hc} (K_0 - K_\infty) (\mu_g^0 - \mu_g^0) A(t), \quad (1)$$

где ξ_0 — положение спектра при $t=0$ (т. е. в отсутствие релаксации); $K(\epsilon)$ — вытекающая из модели Онзагера функция диэлектрической проницаемости ϵ

$$K(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1) - 2(\epsilon - 1) \frac{\alpha}{a^3}} \frac{1}{a^3}, \quad (2)$$

α — поляризуемость молекулы растворенного вещества; a — молекулярный (онзагеровский) радиус; $K_0 = K(\epsilon_0)$; $K_\infty = K(n^2)$; ϵ_0 — статическое значение ϵ ; n — показатель преломления в оптической области; μ_g^0 , μ_g^0 — дипольные моменты молекулы растворенного вещества в основном и возбужденном состоянии; $A(t)$ — безразмерная функция, изменяющаяся от 0 до 1 и описывающая кинетику релаксации действующего на молекулу поля среды. Функция $A(t)$ зависит от характеристик релаксации ориентационной поляризации растворителя и может быть определена при Фурье-преобразовании спектра $K(\omega)$

$$A(t) (K_0 - K_\infty) = \frac{1}{2\pi} \int_0^t \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} [K(\omega) - K_\infty] e^{-i\omega t} d\omega \right\} dt. \quad (3)$$

Спектр $K(\omega)$ связан через (2) со спектром комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$.

Наблюдаемый на опыте спектр люминесценции является суммой «мгновенных» спектров, излученных в различные моменты времени t . Для центра тяжести суммарного спектра

$$\bar{\nu} = \int \int_{\nu} \nu I(\nu, t) d\nu dt \Big/ \int \int_{\nu} I(\nu, t) d\nu dt$$

нетрудно получить

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_\infty) \tau_f^{-1} \int_0^\infty A(t) e^{-t/\tau_f} dt, \quad (4)$$

$$(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_\infty) = \frac{1}{hc} (K_0 - K_\infty) (\mu_g^0 - \mu_g^\infty)^2, \quad (5)$$

где $\bar{\nu}_0$ и $\bar{\nu}_\infty$ — положения спектра при $t=0$ и $t=\infty$. Выражение (4) позволяет определить температурную зависимость спектра, если известна зависимость функции $A(t)$ от температуры. Простейшее приближение для $A(t)$ вытекает из дебаевской модели полярной жидкости [11], согласно которой релаксация поляризации диэлектрика происходит по экспоненциальному закону. В этом случае $A(t) = 1 - \exp(-t/\tau_R)$, причем τ_R , вообще говоря, отличается от времени диэлектрической релаксации τ_d [10]. Температурная зависимость спектра люминесценции в случае дебаевской модели определяется выражением

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_\infty) \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_R}. \quad (6)$$

Хотя выражение (6) правильно передает общий характер температурного смещения спектра, количественного совпадения расчета по (6) с опытом не наблюдается. Имеется систематическое расхождение, состоящее в том, что экспериментальная кривая целиком расположена в области температур более низких, чем кривая, вытекающая из выражения (6).

Как известно, подробные исследования диэлектрических свойств полярных жидкостей приводят к выводу, что процесс релаксации является более сложным, чем это следует из модели Дебая [12-16]. В усовершенствованной модели релаксация характеризуется суммой нескольких простых экспоненциальных процессов, с резко отличающимися временами. Рассмотрим применение этой более реалистичной модели к изучению температурной зависимости спектра люминесценции. В приближении нескольких (N) времен релаксации спектр $\varepsilon(\omega)$ должен состоять из N смещенных дебаевских полос [11], каждая из которых отвечает своему времени релаксации $\tau_d^{(k)}$

$$\varepsilon(\omega) = n^2 + \sum_{k=1}^N \frac{\varepsilon_0^{(k)} - \varepsilon_\infty^{(k)}}{1 - i\omega\tau_d^{(k)}}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_0^{(k)}$ и $\varepsilon_\infty^{(k)}$ — действительные величины, причем $\varepsilon_\infty^{(k)} = \varepsilon_0^{(k+1)}$, $\varepsilon_0^{(1)} = \varepsilon_0$, $\varepsilon_\infty^{(N)} = n^2$, $\tau_d^{(k+1)} \ll \tau_d^{(k)}$, $\tau_d^{(1)} = \tau_d$ — время релаксации, отвечающее основной (низкочастотной) полосе. Применяя к (7) формулу (2) с учетом того, что значения $\tau_d^{(k)}$ отличаются в десятки раз и, следовательно, отдельные полосы $\varepsilon^{(k)}(\omega)$ перекрываются слабо, найдем

$$K(\omega) = K(n^2) + \sum_{k=1}^N \frac{K_0^{(k)} - K_\infty^{(k)}}{1 - i\omega\tau_R^{(k)}}, \quad (8)$$

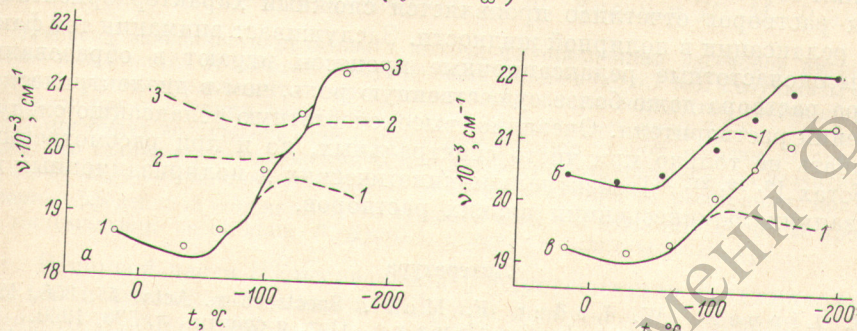
$$\tau_R^{(k)} = \tau_d^{(k)} \frac{(2\varepsilon_\infty^{(k)} + 1) - (\varepsilon_\infty^{(k)} - 1) \frac{2a}{a^3}}{(2\varepsilon_0^{(k)} + 1) - (\varepsilon_0^{(k)} - 1) \frac{2a}{a^3}}, \quad (9)$$

причем $K_{\infty}^{(k)} = K_0^{(k+1)}$, $K_0^{(1)} = K(\epsilon_0)$, $K_{\infty}^{(N)} = K(n^2)$. Вытекающая из (8) и (3) функция $A(t)$ содержит N экспонент, характеризующихся различными постоянными времени $\tau_f^{(k)}$. Подставляя $A(t)$ в (4), получим

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - \sum_{k=1}^N (\bar{\nu}_0^{(k)} - \bar{\nu}_{\infty}^{(k)}) \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_R^{(k)}}, \quad (10)$$

$$(\bar{\nu}_0^{(k)} - \bar{\nu}_{\infty}^{(k)}) = \frac{1}{hc} (K_0^{(k)} - K_{\infty}^{(k)}) (\mu_e^0 - \mu_g^0)^2. \quad (11)$$

Температурное смещение спектра люминесценции по (10) выглядит более сложно, чем по (6). При охлаждении раствора времена релаксации $\tau_R^{(k)}$ (так же как и $\tau_d^{(k)}$) увеличиваются. Поэтому при охлаждении последовательно осуществляются области температур, соответствующие условиям $\tau_f \sim \tau_R^{(1)}$, $\tau_f \sim \tau_R^{(2)}$ и т. д., в каждой из которых происходит частичное смещение спектра на величину $(\bar{\nu}_0^{(k)} - \bar{\nu}_{\infty}^{(k)})$.



Измеренные (точки) и вычисленные (сплошные линии) температурные зависимости спектров люминесценции растворов в *n*-пропанол.

a — 4-аминофталимид, *b* — 3-аминофталимид, *c* — 3-монометиламинофталимид. Штриховые линии показывают вклад в температурное смещение спектра первой (1), второй (2) и третьей (3) областей дисперсии *n*-пропанола.

Анализ выражений (10), (11) с учетом характера зависимости (2) $K(\epsilon)$, насыщающейся с увеличением ϵ , приводит к выводу, что даже слабые высокочастотные полосы $\epsilon^{(k)}(\omega)$ должны вносить существенный вклад в смещение спектра люминесценции. Например, в случае *n*-пропанола относительный вклад в статическое значение диэлектрической проницаемости трех областей дисперсии (отвечающих трем временам релаксации) составляет при -150°C (начиная от низкочастотной области) $0.96 : 0.03 : 0.01$. Те же области дисперсии вносят вклад в K_0 (и, следовательно, в смещение спектра) в пропорции $0.46 : 0.26 : 0.28$. Приведенная оценка непосредственным образом указывает на важность учета высокочастотных областей дисперсии растворителя и, следовательно, на значительную приближенность формулы (6).

Перейдем к сопоставлению полученных результатов с опытом. Спектры диэлектрической проницаемости в наиболее широком диапазоне частот исследованы для *n*-пропанола [14, 15]. Для этой жидкости прослежены температурные зависимости трех времен релаксации. С другой стороны, в работе [8] проведены температурные измерения спектров и длительности люминесценции растворов в *n*-пропанол ряда производных фталимида. Указанные результаты поэтому были выбраны для сопоставлений расчета и опыта. При вычислении теоретических зависимостей по (10), (11), (2) в качестве опорных точек были использованы взятые из опыта положения спектров при -196°C , когда релаксация за время τ_f практически не происходит, и при $+20^\circ\text{C}$, когда за время τ_f релаксация осуществляется полностью.¹ При отсутствии релаксации растворитель не увеличивает

¹ Длительность люминесценции рассматриваемых растворов имеет порядок 10^{-8} сек. [8].

стоксов сдвиг спектров поглощения и люминесценции, поэтому слабая температурная зависимость $\bar{\nu}_0$ могла быть учтена по данным [8] о температурной зависимости спектра поглощения. Использование указанных исходных данных позволило полностью исключить из вычислений величины μ_e^0 , μ_g^0 , a . Отношение a/a^3 принималось равным 1/2 [17-20].

Результаты вычислений, учитывающих три времени релаксации n -пропанола, показаны в сопоставлении с данными опыта на рисунке. Там же показан вклад в смещение спектра трех областей дисперсии растворителя. Как видно из рисунка, учет высокочастотных релаксаций имеет решающее значение для соответствия теоретических и экспериментальных зависимостей. Проведение аналогичных расчетов для растворов в других спиртах затруднено из-за отсутствия достаточно подробных данных об их высокочастотной релаксации. Однако сходство диэлектрического поведения спиртов [12-16] дает основание полагать, что выводы настоящей работы должны быть общими для спиртовых растворов.

Таким образом, в температурной зависимости спектров люминесценции вязких растворов отчетливо проявляется сложный характер ориентационной релаксации в полярной жидкости. Заслуживает внимания тот факт, что высокочастотные релаксационные процессы играют в образовании спектра раствора даже более существенную роль, чем в диэлектрическом поведении растворителя. Очевидно, высокочастотную релаксацию следует учитывать не только при чисто спектральных, но и при рассмотренных в работах [9, 10, 21, 22] спектрально-кинетических и поляризационных исследованиях люминесценции вязких растворов.

Литература

- [1] F. Lippert, W. Lüder, F. Moll. *Spectrochim. Acta*, **15**, 858, 1959.
- [2] Л. Г. Пикулик, М. А. Соломахо. *Опт. и спектр.*, **8**, 338, 1960.
- [3] Л. Г. Пикулик, М. А. Соломахо. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **22**, 1934, 1958.
- [4] А. С. Черкасов, Г. И. Драгнева. *Опт. и спектр.*, **10**, 466, 1961.
- [5] А. С. Черкасов. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **27**, 758, 1963.
- [6] Л. Г. Пикулик, Ф. Ф. Дрейцер. *ДАН БССР*, **5**, 57, 1961.
- [7] Ф. Ф. Дрейцер, Л. Г. Пикулик. *ДАН БССР*, **6**, 560, 1962.
- [8] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, **20**, 783, 1966.
- [9] Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **32**, 1360, 1968.
- [10] Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **28**, 905, 1970.
- [11] Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. ИЛ, М., 1960.
- [12] Р. Х. Коул. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **24**, 4, 1960.
- [13] Ч. Ф. Смайс. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **24**, 25, 1960.
- [14] S. K. Garg, C. P. Smyth. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1294, 1965.
- [15] F. Buckley, A. A. Maryott. *NBS Circular 589*, Washington, 1958.
- [16] C. P. Smyth. *«Molecular Relaxation Processes»*, London Chem. Soc. L.—N. Y., 1966.
- [17] Ch. Böttcher. *Theory of Electric Polarisation*. Amsterdam, 1952.
- [18] Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **10**, 717, 1964.
- [19] J. Schuyer. *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 933, 1953.
- [20] L. Bilot, A. Kawski. *Zs. Naturforsch.*, **18a**, 10, 1963.
- [21] Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, **21**, 550, 1966.
- [22] Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, **25**, 92, 1968.

Поступило в Редакцию 23 декабря 1971 г.