

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ АНТРАЦЕНА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОННОГО 0—0-ПЕРЕХОДА

С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков и Ю. С. Демчук

Исследована зависимость от температуры квазилинейчатой и диффузной составляющих спектра флуоресценции паров антрацена. Показано, что с повышением температуры относительный вклад диффузной составляющей в интегральную интенсивность повышается. Положение полос дискретного спектра и их ширина не зависят от температуры.

Температурная зависимость диффузных спектров флуоресценции паров антрацена и его производных неоднократно подвергалась исследованиям [1-4]. Авторы [1-4] отмечали, что с повышением температуры и энергии возбуждающего кванта в спектре флуоресценции паров антрацена происходит смещение диффузных максимумов, а также перераспределение их интенсивности. В работах [5-7] установлено, что

а) при возбуждении в области чисто электронного 0—0-перехода ($\nu_{\text{в}} = 27\,685\text{ см}^{-1}$) спектр флуоресценции имеет две составляющие — дискретную и диффузную;

б) диффузная составляющая спектра флуоресценции по структуре соответствует структуре дискретного спектра (одинаковый период 1409 см^{-1}).

В настоящей работе приводятся результаты новых экспериментальных исследований влияния температуры на диффузный и дискретный спектры флуоресценции паров антрацена при возбуждении в области электронного 0—0-перехода и обсуждается природа сдвига максимумов полос диффузной составляющей.

На рис. 1 приведены микрофотограммы спектров флуоресценции паров антрацена, полученных при возбуждении светом частоты $\nu_{\text{в}} = 27\,685\text{ см}^{-1}$ и температурах *a* — 418, *b* — 428, *c* — 448, *d* — 488, *e* — 538, *e* — 573 К. Диффузные полосы спектров флуоресценции выделены штриховой линией и обозначены *A*, *B*, *C*, *D* (рис. 1). Наиболее коротковолновая полоса *A* диффузной составляющей соответствует, согласно [1-4], 0—0-полосе. Максимумы полос *B*, *C* и *D* отделены от максимума полосы *A* интервалами 390, 1409, $2 \times 1409\text{ см}^{-1}$ соответственно. С повышением температуры паров (рис. 1) максимумы полос диффузной составляющей смещаются в длинноволновую сторону, происходит перераспределение интенсивности между отдельными полосами, постепенно исчезает квазилинейчатая структура и проявляется тенденция к слиянию максимумов в одну широкую диффузную полосу. Аналогичное поведение отмечается в [1-3] и для случая, когда спектр полностью диффузный. На рис. 2 приведена температурная зависимость положения максимумов диффузной составляющей спектра флуоресценции. Следует отметить, что максимумы диффузных полос при повышении температуры смещаются по-разному (с различной скоростью). Экстраполяция кривых *A* и *B* (рис. 2) к температуре порядка 800 К показывает, что положения максимумов полос *A* и *B* должны совпасть. Раз-

личное смещение максимумов диффузных полос *A*, *B*, *C*, *D* при увеличении температуры приводит их к перекрыванию и образованию одного широкого диффузного максимума.

Чтобы объяснить температурное смещение максимумов полос диффузной составляющей спектра флуоресценции (например, для полос *A* и *C* смещение составляет 250 см^{-1}), достаточно предположить, что при повышении температуры снимается запрет с некоторых переходов между подуров-

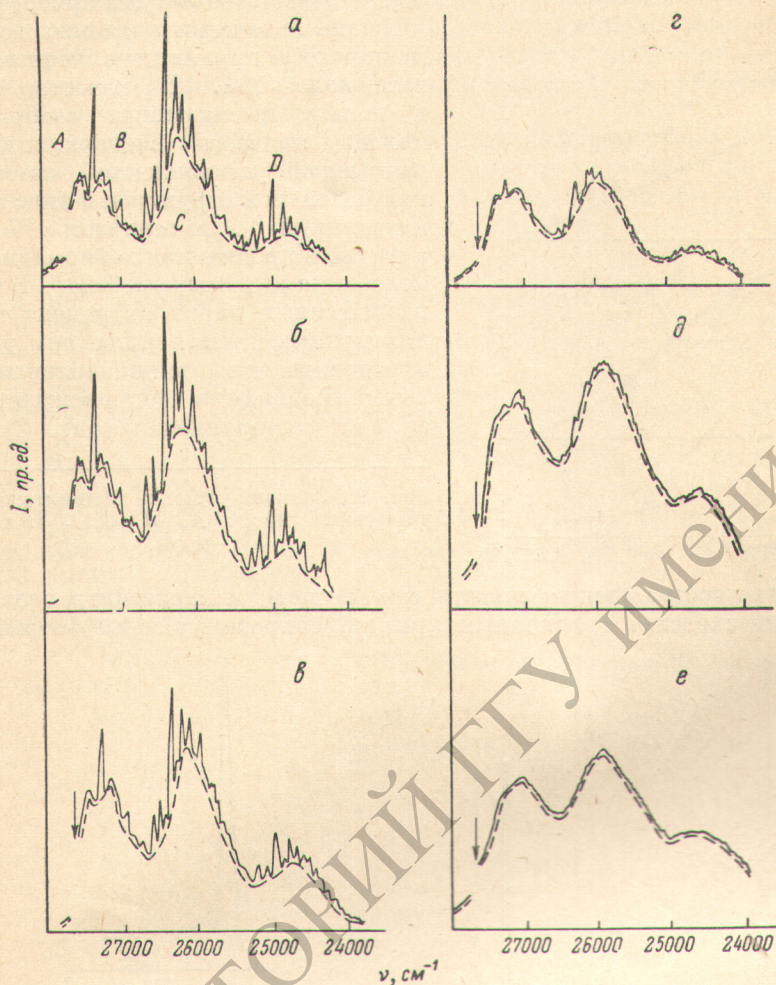


Рис. 1. Микрофотограммы спектров флуоресценции паров антрацена при $\nu_0 = 27\ 685 \text{ см}^{-1}$, давлении $P = 0.2 \text{ мм рт. ст.}$ и температурах 418 (*a*), 428 (*б*), 448 (*в*), 488 (*г*), 538 (*д*), 573 К (*e*) (масштаб по оси ординат различен).

нями основного и возбужденного электронных состояний и правила отбора для переходов между уровнями различных электронных состояний становятся менее строгими.

В этой связи следует отметить идею, впервые выдвинутую Терениным [8] и развитую Непорентом в серии работ [9], о роли низкочастотных деформационных колебаний в образовании вибронных спектров молекул с сопряженной π -электронной системой.

Напомним, что оптические колебательные переходы у дипольных молекул возможны лишь в том случае, если в процессе колебания атомов изменяется дипольный момент молекулы, а у бездипольных молекул, когда дипольный момент возникает в некоторой фазе колебаний; последнее может иметь место у дипольных и бездипольных молекул чаще всего в случае деформационных колебаний.

Всякая деформация типа перегиба или поворота одной части молекулы относительно другой, вызывающая отклонение от компланарности, изменяет степень сопряжения π -электронной системы, а значит и электронное состояние. Не исключено, что воздействие низкочастотных деформационных колебаний на электронное состояние ароматической молекулы приведет к появлению оптически активных деформационных¹ и других неполносимметричных колебаний. В качестве довода в пользу высказанных соображений можно привести экспериментальные данные об установленной нами в [7] колебательной структуре в виде слабых квазилиний с интервалом 77 см^{-1} , а также о проявлении деформационного колебания антрацена 926 см^{-1} . В сильно разреженных парах антрацена на изолированных квазилиниях нам удалось проследить, что с длинноволновой стороны квазилинии сопровождается диффузная составляющая (рис. 3). Этим

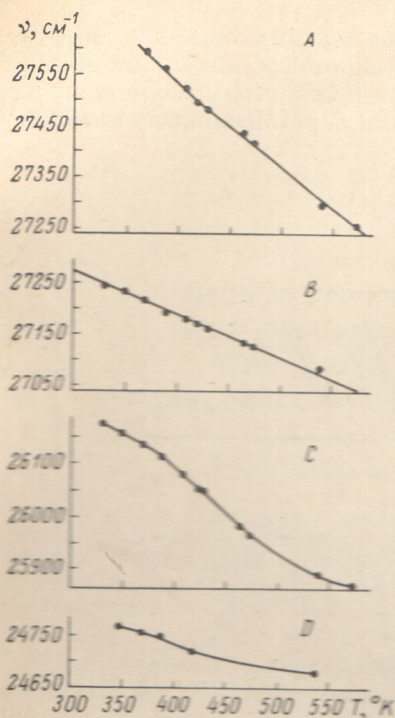


Рис. 2. Зависимость положения максимумов диффузных полос A, B, C, D от температуры.

диффузная составляющая спектра флуоресценции паров антрацена обнаруживает сходство с фоновым крылом, сопровождающим бесфонные

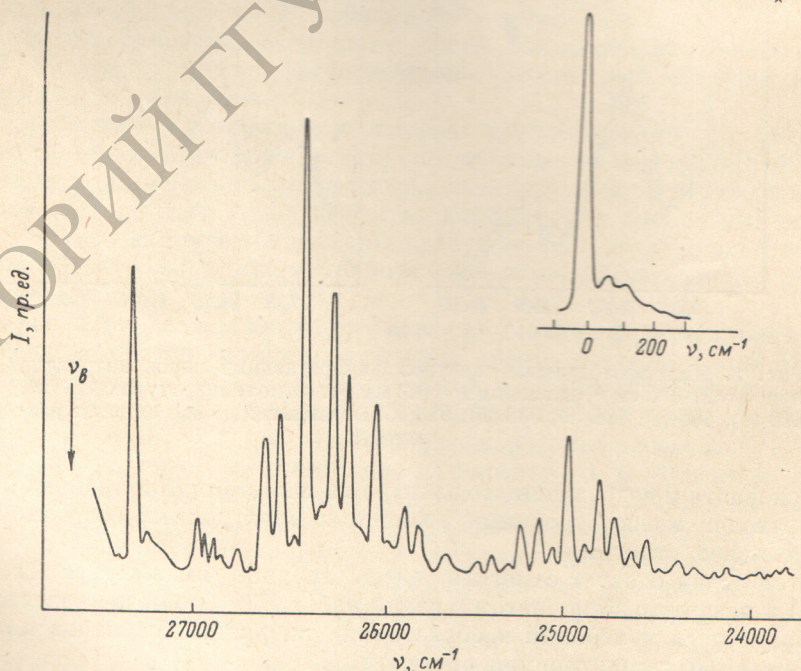


Рис. 3. Спектр флуоресценции паров антрацена при $\nu_p = 27\ 685 \text{ см}^{-1}$, давлении $P = 0.00002 \text{ мм рт. ст.}$ и температуре 328 К.

В правом верхнем углу показана отдельно квазилиния $\Omega_1 = 390 \text{ см}^{-1}$ и сопутствующее ей диффузное крыло.

¹ Влияние деформационных колебаний на развитие диффузной составляющей спектра флуоресценции антрацена будет рассмотрено в другой нашей работе.

линии в примесных центрах кристаллов [10]. Однако в отличие от примесных центров природа диффузной составляющей свободных молекул антрацена заключена во внутримолекулярном механизме.

Температурная зависимость квазилинейчатой составляющей спектра флуоресценции отличается от температурной зависимости диффузной составляющей. Так, с повышением температуры происходит перераспределение интенсивностей квазилинейчатой и диффузной составляющих в пользу последней без уширения квазилиний. Положение квазилиний от температуры не зависит, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, которые показывают, что в пределах ошибок измерений (~ 2 см⁻¹) положения квазилиний в интервале температур от 380 до 580 К остаются постоянными.

В заключение отметим, что приведенные экспериментальные данные существенно дополняют имеющиеся литературные материалы для выяснения природы образования диффузных спектров ароматических молекул.

Литература

- [1] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. ДАН БССР, 7, 309, 1963.
- [2] В. П. Клочков, С. М. Коротков. Опт. и спектр., 15, 52, 1963.
- [3] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [4] В. П. Клочков. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 373, 1973.
- [5] П. Прингсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, М., 1951.
- [6] В. П. Клочков. Опт. и спектр., 24, 40, 1968.
- [7] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук, Ю. С. Нагулин. Опт. и спектр., 36, 90, 1974.
- [8] А. Н. Теренин. ЖФХ, 18, 1, 1944; Изв. АН СССР, 9, 305, 1945.
- [9] Б. С. Непорент. ЖЭТФ, 21, 172, 1951; ДАН СССР, 92, 927, 1953; ЖФХ, 30, 1048, 1956; Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1372, 1958; Опт. и спектр., 32, 252, 1972.
- [10] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Изд. «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 6 марта 1974 г.