

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОФЕНОНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Н. А. Борисевич, А. В. Дорожин и А. А. Котов

Изучено влияние интенсивности возбуждающего излучения на интенсивность и время затухания люминесценции паров бензофенона. Нелинейная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения и неэкспоненциальность затухания при больших интенсивностях возбуждения объясняются процессами поглощения возбуждающей радиации возбужденными молекулами бензофенона и триплет-триплетной аннигиляции, приводящими к безызлучательному распаду возбужденного состояния. Температурная зависимость интенсивности люминесценции указывает на участие термической замедленной флуоресценции в формировании полосы излучения бензофенона в газовой фазе.

В последнее время все более широкое применение в качестве источника возбуждения люминесценции получают различного рода лазеры, излучение которых обладает значительной интенсивностью. Однако специфическое влияние больших мощностей на характеристики люминесценции исследовано не во всех деталях. В настоящей работе приводятся результаты изучения влияния плотности E возбуждающего излучения на интенсивность I и характер затухания длительной люминесценции паров бензофенона, являющегося одним из модельных соединений, широко используемых для изучения закономерностей люминесценции многоатомных органических молекул.

Пары бензофенона находились в кварцевой кювете, оптическая часть которой имела горизонтальное сечение 3×3 см. Кювета подсоединялась к вакуумной системе и помещалась в печи, что позволяло независимо изменять температуру паров и их упругость. Вещество предварительно очищалось сублимацией в вакууме и затем зонной плавкой. Излучение регистрировалось на выходе монохроматора СРМ-2 с помощью фотоумножителя ФЭУ-79 и осциллографа С1-8 фотографированием импульса свечения с экрана ЭЛТ. Для возбуждения люминесценции использовалась вторая гармоника излучения рубинового лазера с модулированной добротностью. Энергия возбуждающего импульса контролировалась. Для измерения интегрального значения интенсивности импульса люминесценции параллельно входу осциллографа присоединялся конденсатор емкостью $0,01$ мкФ.

Длительная люминесценция паров бензофенона при стационарном ламповом (ламповом) импульсном возбуждении исследовалась в работах [1-4]. Влияние собственной упругости паров на длительность люминесценции при лазерном возбуждении рассмотрено в работах [5, 6]. Как следует из результатов работ [1-4], люминесценция паров бензофенона является мономолекулярным процессом с экспоненциальным затуханием. Интенсивность свечения линейно зависит от интенсивности возбуждающего света, что указывает на пренебрежимо малый вклад аннигиляционной замедленной флуоресценции в длительную люминесценцию рассматриваемого объекта. Значительная длительность люминесценции бензофенона в газовой фазе ($\tau \approx 140$ мкс [3]) обусловлена большим временем жизни триплетного состояния молекулы.

Мощное лазерное возбуждение приводит к качественно новым особенностям высвечивания бензофенона в газовой фазе. На рис. 1 представлена зависимость относительной интегральной интенсивности люминесценции I/I_m (I_m — интенсивность люминесценции в области насыщения) паров бензофенона от плотности энергии возбуждающего излучения, которая варьировалась в весьма широких пределах.¹ Как следует из рис. 1, при небольших плотностях энергии возбуждения интенсивность люминесценции линейно возрастает с ростом интенсивности возбуждения. Это обстоятельство находится в полном согласии с мономолекулярным механизмом свечения и не противоречит данным цитированных выше работ [1-4]. Однако дальнейшее увеличение плотности возбуждающего излучения приводит к весьма значительному отступлению от линейности. Нелинейная зависимость может быть обусловлена несколькими процессами, как мономолекулярными, так и бимолекулярными. Во-первых, это может быть насыщение поглощения (просветление) в канале $S_0 \rightarrow S_1^*$. Поскольку время

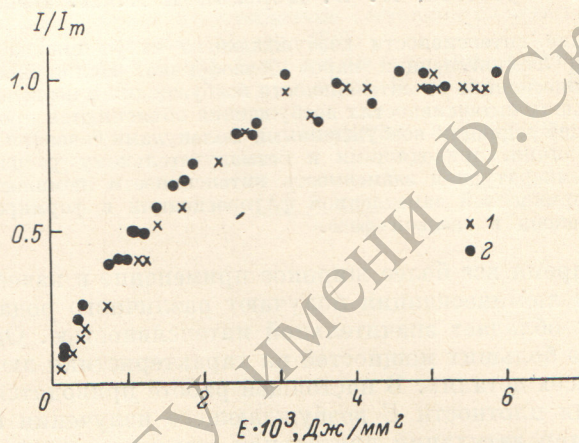


Рис. 1. Зависимость относительной интегральной интенсивности люминесценции от плотности возбуждающего излучения (упругость паров P : 1 — $1.7 \cdot 10^{-1}$, 2 — $5.1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.; температура паров $T=403$ К).

жизни триплетного состояния бензофенона велико и скорость конверсии $S_1^* \rightarrow T_1$ весьма высока, при некоторых плотностях энергии возбуждения все молекулы могут оказаться в триплетном состоянии, и дальнейшее увеличение интенсивности возбуждения не приведет к увеличению числа люминесцирующих центров.

Поскольку осуществляется эффективный переход синглетно возбужденных молекул бензофенона в триплетное состояние, весьма существенным при высоких интенсивностях возбуждения становится процесс поглощения квантов возбуждения триплетными молекулами. В результате молекулы попадают в высоковозбужденное электронное состояние, из которого, как показывает исследование зависимости квантового выхода люминесценции от частоты возбуждающего излучения ν_b [4], с очень большой эффективностью происходит их безызлучательная дезактивация, приводящая к падению интенсивности свечения. Возможное поглощение возбуждающего излучения синглетными возбужденными молекулами должно приводит к такому же результату. Для количественной оценки вклада каждого из перечисленных процессов в тушение люминесценции паров бензофенона необходимы специальные эксперименты.

¹ В данном случае измеряется интенсивность длительной люминесценции в послесвечении, так как короткоживущее испускание [5] при рассматриваемых давлениях малоинтенсивно.

Наконец, процесс триплет-триплетной аннигиляции также может приводить к тушению люминесценции при увеличении интенсивности возбуждающего излучения. При малых интенсивностях возбуждения концентрация триплетных молекул мала, распад их происходит в результате мономолекулярного процесса высвечивания и безызлучательной деградации, и $T-T$ -аннигиляция не вносит заметного вклада в скорость распада [2, 3]. Рост интенсивности возбуждения приводит к увеличению концентрации триплетных молекул, и процессом их аннигиляции пренебрегать нельзя. Кумуляция энергии двух триплетов в одной молекуле эквивалентна поглощению кванта частоты $\sim 48\,000\text{ см}^{-1}$, что, согласно данным [4], приводит к эффективному безызлучательному распаду высокоэнергетического электронного состояния ее. С увеличением плотности возбуждающей энергии вклад аннигиляции в тушение люминесценции должен возрастать.

Тушащий процесс $T-T$ -аннигиляции в отличие от перечисленных выше протекает не только во время возбуждения, а и в послесвечении, что должно отразиться на характере затухания люминесценции паров бензофенона. Действительно, если полагать, что исчезновение триплетов бензофенона происходит в результате мономолекулярного распада и в процессе $T-T$ -аннигиляции, то кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации триплетов после прекращения возбуждения, можно записать в следующем виде:

$$\frac{dn_T}{dt} = -\frac{n_T}{\tau} - \varepsilon n_T^2, \quad (1)$$

где n_T — мгновенная концентрация триплетов, ε — эффективность $T-T$ -аннигиляции. Из его решения

$$n_T = n_{0T} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left[1 + \varepsilon \tau n_{0T} \left(1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)\right]^{-1} \quad (2)$$

следует, что в общем случае убыль населенности триплетного состояния протекает по неэкспоненциальному закону. Экспоненциальное затухание свечения будет наблюдаться в том случае, когда аннигиляцией можно пренебречь, т. е. при малой начальной концентрации триплетных молекул n_{0T} , что имеет место при малой интенсивности возбуждающего излучения ($n_{0T} \rightarrow 0$ при $E \rightarrow 0$). Из (2) следует также, что распад триплетного состояния будет экспоненциальным и на далеких стадиях затухания свечения (при $t \gg \tau$). Рис. 2 иллюстрирует влияние интенсивности возбуждающего излучения на характер затухания люминесценции паров бензофенона. Экспоненциальное затухание свечения наблюдается только при весьма слабом возбуждении, оценить количественно энергию которого не представилось возможным (рис. 2, а). В трех других случаях (рис. 2, б-г) затухание неэкспоненциально, причем с ростом интенсивности возбуждения неэкспоненциальный участок захватывает больший временной интервал. На далеких стадиях затухание во всех случаях экспоненциально. Значение τ , вычисленное из кривой рис. 2, а, составляет 280 мкс.

Неэкспоненциальный характер затухания люминесценции паров бензофенона не может быть обусловлен имеющимися двумя компонентами его свечения [1, 5], так как при используемых нами давлениях паров, как уже отмечалось, вклад короткоживущего компонента мал. Неизменность кривых затухания по спектру люминесценции (при фиксированном E) указывает на отсутствие двух видов люминесцирующих центров, ответственных за формирование спектра испускания паров бензофенона.

В работе [5] длительная люминесценция паров бензофенона интерпретировалась как фосфоресценция, обусловленная прямыми оптическими переходами из триплетного состояния в основное. При такой интерпретации механизма свечения увеличение температуры паров должно приводить только к тушению люминесценции. Температурная зависимость интенсивности люминесценции в различных спектральных участках полосы люминесценции представлена на рис. 3. Кривая 1 соответствует макси-

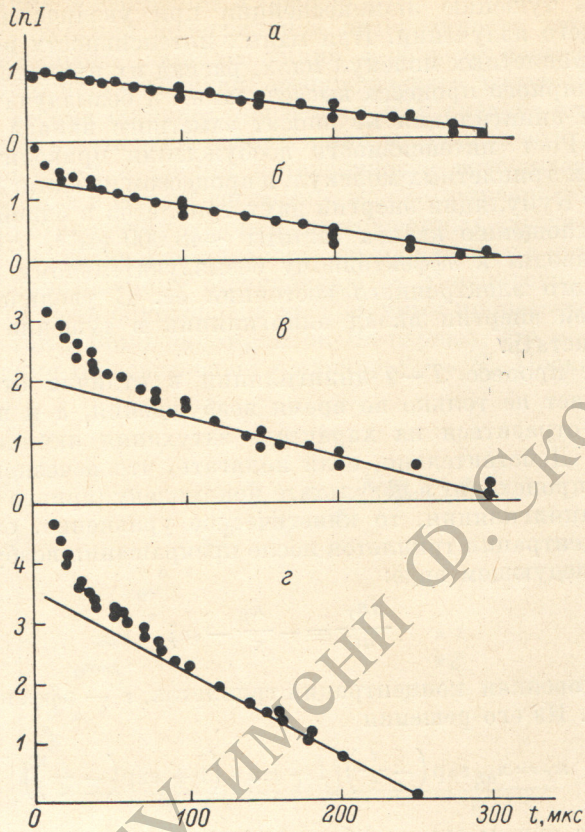


Рис. 2. Затухание люминесценции паров бензофенона при различных интенсивностях возбуждающего излучения.

а — $E \rightarrow 0$, б — $E=10^{-6}$, в — $3 \cdot 10^{-4}$, г — $8 \cdot 10^{-3}$ Дж/мм²
 ($P=5.1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст., $T=403$ К).

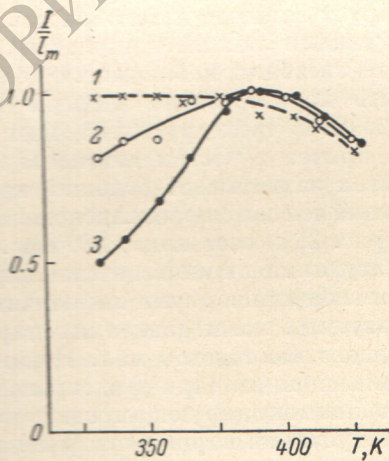


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности люминесценции в различных спектральных участках полосы.

λ , нм: 1 — 450, 2 — 420, 3 — 400
 ($P=1.5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.).

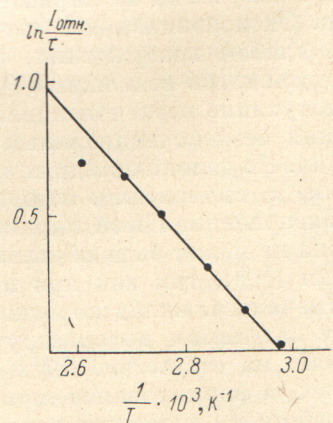


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивности к длительности люминесценции паров бензофенона от температуры ($\lambda=400$ нм).

дому полосы ($\lambda=450$ нм), кривая 2 ($\lambda=420$ нм) и кривая 3 ($\lambda=400$ нм) — коротковолновой части ее. Различие в температурной зависимости интенсивности люминесценции в указанных спектральных областях позволяет предполагать, что в формировании полосы испускания бензофенона в газовой фазе принимает участие как фосфоресценция, так и термическая замедленная флуоресценция, и полоса длительного свечения паров бензофенона представляет собой наложение этих полос. Самая длинноволновая часть полосы представляет собой чистую фосфоресценцию, самая коротковолновая — термическую замедленную флуоресценцию. В последнем случае, как показано в [3], должно выполняться соотношение

$$\frac{I}{\tau} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где I — интегральная интенсивность замедленной флуоресценции, τ — ее длительность, ΔE — энергетический интервал между нижними возбужденными синглетными и триплетными уровнями молекулы бензофенона. На рис. 4 в полулогарифмическом масштабе представлена зависимость от обратной температуры отношения интенсивности люминесценции ($\lambda=400$ нм) к ее длительности. Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую. Найденное из наклона этой прямой значение энергетического S_1-T_1 -промежутка молекулы бензофенона $\Delta E=1600$ см⁻¹, находящееся в удовлетворительном согласии с литературными данными [7], служит еще одним аргументом в пользу наличия термической замедленной флуоресценции в длительном испускании паров бензофенона, на что указывалось ранее в [1-4].

Литература

- [1] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. ДАН СССР, 175, 852, 1967.
- [2] Н. А. Борисевич, А. А. Котов. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1332, 1968.
- [3] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, А. А. Котов. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 490, 1970.
- [4] Н. А. Борисевич, А. А. Котов. ДАН БССР, 14, 798, 1970.
- [5] G. E. Busch, P. M. Rentzepis, J. Jortner. J. Chem. Phys., 56, 361, 1972.
- [6] J. A. Bell, M. Berger, C. Steel. Chem. Phys. Lett., 28, 205, 1974.
- [7] Н. Турро. Молекулярная фотохимия. «Мир», М., 1967.

Поступило в Редакцию 27 сентября 1976 г.