

Член-корреспондент АН СССР Н. А. БОРИСЕВИЧ,
Л. М. БОЛОТЬКО, В. А. ТОЛКАЧЕВ

ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Исследование триплетных состояний молекул в газовой фазе имеет принципиальное значение для выяснения механизма дезактивации электронного возбуждения. Использование импульсного лазерного возбуждения дает возможность изучить зависимость вероятности интеркомбинационного перехода от энергии молекул, их триплетные спектры и наблюдать межмолекулярную колебательную релаксацию в триплетном состоянии.

Работы, посвященные исследованию триплетных состояний сложных молекул в газовой фазе, немногочисленны (¹⁻⁷), и остается неясным влияние посторонних газов на триплетное поглощение.

Установка, с помощью которой нами измерялись спектры триплетного поглощения, описана в работе (⁸). Заселение триплетного состояния осуществлялось за счет интеркомбинационной конверсии молекул, возбужденных в синглетное состояние излучением второй гармоники лазера на рубине. Плотность возбуждающего излучения не превышала $15 \text{ Мвт} \cdot \text{см}^{-2}$, длительность импульса составляла 20 нсек., временное разрешение установки было около $1 \cdot 10^{-7}$ сек. Спектры триплетного поглощения определялись фотоэлектрическим методом по пропусканию света зондирующего источника. Длительность импульса зондирующего источника, лазерной искры в среде ксенона, составляла приблизительно 0,8 мсек., длина оптической части кюветы — 40 мм. Объектами исследования служили пары антрацена и 1,2-бензантрацена.

На рис. 1 приведены спектры триплетного поглощения чистых паров антрацена и 1,2-бензантрацена (кривые 1, 3) и паров этих веществ с добавкой постороннего буферного газа (кривые 2, 4). Они получены через 200 нсек. после импульса возбуждения. Время между столкновениями молекул антрацена в чистых парах составляет около 250 нсек., молекул 1,2-бензантрацена — 100 нсек. Время жизни синглетного состояния паров антрацена приблизительно равно 5 нсек. (^{9, 10}), а 1,2-бензантрацена — 50 нсек. (¹¹). При выбранных давлениях молекулы практически не взаимодействуют за время жизни в возбужденном синглетном состоянии и интеркомбинационный переход протекает в изолированных молекулах.

Молекулы, совершившие интеркомбинационный переход в разреженных парах, имеют значительный избыток колебательной энергии над равновесной в нижнем триплетном состоянии. Принимая, что термический и оптический способы изменения колебательной энергии сложных молекул для триплетного состояния эквивалентны, можно оценить колебательный перегрев $\Delta T = T^* - T$ молекул антрацена после интеркомбинационного перехода (T^* — эффективная температура триплетных молекул, T — опытная температура паров).

Чистоэлектронная энергия нижнего триплетного состояния E_T антрацена в парах — около $15\,000 \text{ см}^{-1}$ (¹²), а энергия возбуждающего кванта E_B равна $28\,800 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 347 \text{ нм}$). Считая, что колебательная теплоемкость C_K триплетных молекул та же, что и синглетных (¹³), находим $\Delta T = E_B - E_T / C_K = 730^\circ$.

Следует ожидать несколько меньшего перегрева молекул 1,2-бензантрацена, поскольку их триплетный уровень расположен выше (¹⁴) и теплоемкость больше, чем у антрацена.

Как известно (¹³), при понижении температуры паров спектры синглетного поглощения сдвигаются в коротковолновую область, возрастает поглощение в максимумах, колебательная структура становится более выраженной. Аналогичные изменения происходят с триплетными спектрами поглощения паров при добавлении посторонних газов (см. рис. 1). Триплетные молекулы, сталкиваясь с молекулами постороннего газа, отдают им часть избытка колебательной энергии, распределение триплетных молекул приближается к равновесному. Это равносильно понижению температуры паров. Отметим еще, что спектр триплетного поглощения паров антрацена в присутствии постороннего газа (рис. 1, 2) по форме очень близок к спектру триплетного поглощения растворов антрацена (¹⁵), но сдвинут в коротковолновую сторону приблизительно на 1500 см^{-1} .

На рис. 2 представлена зависимость логарифма оптической плотности $D^{\tau-\tau}$ триплетного поглощения антрацена и 1,2-бензантрацена для трех давлений азота от времени t_n , прошедшего от момента достижения импульсом возбуждения максимального значения до момента наблюдения. Измерения проводились на частотах $25\,000\text{ см}^{-1}$ для антрацена и $23\,200\text{ см}^{-1}$ для 1,2-бензантрацена, приблизительно соответствующих максимумам спектров поглощения молекул при небольших давлениях посторонних газов. Как видно из рисунка, скорость колебательной релаксации триплетных молекул существенно зависит от давления постороннего газа. Для антрацена при давлении азота 20 мм рт. ст. этот процесс заканчивается через 500 нсек. после возбуждения. Изменение триплетного поглощения паров антрацена со временем в присутствии постороннего газа обнаружено ранее в работе (³).

Число столкновений изучаемой молекулы с молекулами постороннего газа за время t_n при Z соударениях в единицу времени равно Zt_n и может изменяться двумя путями: изменением t_n при постоянном Z либо изменением Z при постоянном t_n .

На рис. 3 точками 1 изображены значения оптической плотности $D^{\tau-\tau}$ триплетного поглощения для различных Zt_n , полученные в разные моменты времени t_n после возбуждения при различных давлениях азота. Точки 2 на этом рисунке соответствуют значениям $D^{\tau-\tau}$, полученным изменением давления постороннего газа при постоянном t_n . В качестве постороннего газа использовались азот и аргон для антрацена ($t_n=250$ нсек.) и азот для 1,2-бензантрацена ($t_n=200$ нсек.). Оба способа изменения числа соударений дают совпадающие результаты. Таким образом, изменение триплетного поглощения паров антрацена и 1,2-бензантрацена определяется числом столкновений триплетных молекул с молекулами постороннего

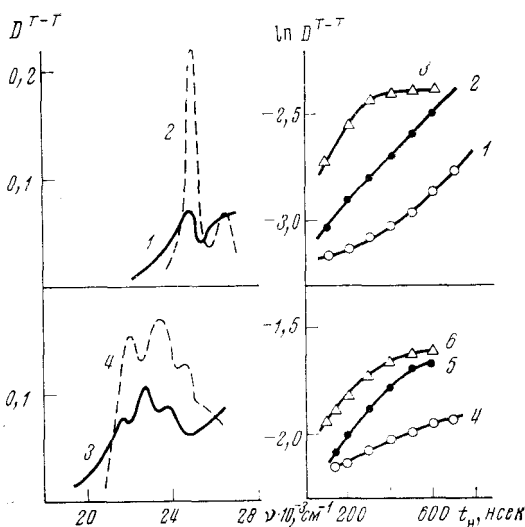


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектры триплетного поглощения паров. 1, 2 — антрацен ($P=0,2$ мм рт. ст., $T=453^\circ\text{ K}$), 3, 4 — 1,2-бензантрацен ($P=0,5$ мм рт. ст., $T=553^\circ\text{ K}$); 1, 3 — чистые пары, 2 — добавлено 760 мм рт. ст. азота; 4 — добавлено 560 мм рт. ст. азота

Рис. 2. Изменение триплетного поглощения паров во времени. 1—3 — антрацен ($P=0,1$ мм рт. ст., $T=453^\circ\text{ K}$) на частоте $25\,000\text{ см}^{-1}$, 4—6 — 1,2-бензантрацен ($P=0,5$ мм рт. ст., $T=553^\circ\text{ K}$) на частоте $23\,200\text{ см}^{-1}$ при давлениях азота 6 (1), 10 (2, 4), 20 (3, 5) и 36 (6) мм рт. ст.

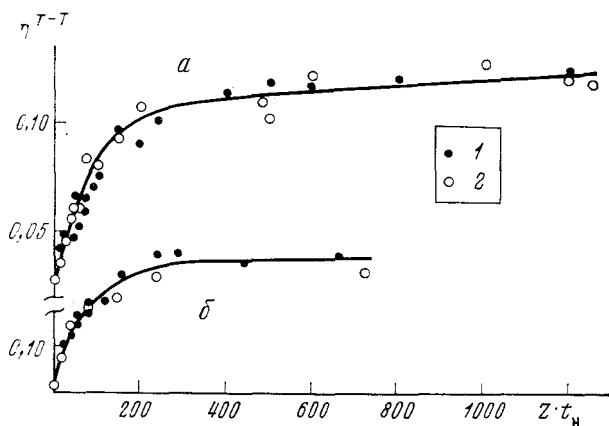


Рис. 3. Зависимость триплетного поглощения молекул от числа столкновений Zt_n с молекулами постороннего газа: *a* — антрацена ($P=0,1$ мм рт. ст., $T=453^\circ\text{K}$), *б* — 1,2-бензантрацена ($P=0,5$ мм рт. ст., $T=553^\circ\text{K}$). Точки 1 получены для различных t_n при постоянном Z , точки 2 — для различных Z при постоянном t_n

газа к моменту наблюдения, т. е. величиной запаса колебательной энергии молекул в триплетном состоянии.

Как видно из рис. 3, триплетное поглощение «насыщается» после приблизительно 200 соударений. Сечение поглощения паров антрацена на частоте $25\,000\text{ см}^{-1}$ в присутствии 700 мм рт. ст. N_2 при собственном давлении $P=0,1$ мм рт. ст. приблизительно в 4 раза превышает сечение поглощения чистых паров. Основной рост триплетного поглощения у обоих изученных веществ происходит при $Zt_n < 150$.

«Насыщение» триплетного поглощения соответствует установлению термически равновесного распределения молекул по колебательным уровням нижнего триплетного состояния. Так как после 200 столкновений с молекулами азота или аргона триплетная молекула антрацена теряет $13\,800\text{ см}^{-1}$, а молекула 1,2-бензантрацена — около $12\,000\text{ см}^{-1}$ избыточной колебательной энергии, то за столкновение передается в среднем энергия соответственно 70 и 60 см^{-1} .

Исследовалось влияние аргона на флуоресценцию паров антрацена при импульсном лазерном возбуждении ($\lambda=347\text{ нм}$). Если квантовый выход молекул в триплетное состояние изменяется под действием постороннего газа, то должен изменяться и квантовый выход флуоресценции. С помощью фотоэлектронного умножителя регистрировалось суммарное свечение паров антрацена при собственном давлении 0,1 мм рт. ст. Плотность возбуждающего излучения изменялась от 1,5 до 20 $\text{Мвт}\cdot\text{см}^{-2}$. В пределах точности эксперимента (15%) изменений интенсивности флуоресценции паров антрацена под действием постороннего газа не обнаружено. Это согласуется с результатами исследований влияния постороннего газа на квантовый выход флуоресценции паров антрацена в стационарном режиме возбуждения⁽¹⁶⁾. Хорошо известно⁽¹³⁾, что квантовый выход флуоресценции паров антрацена не зависит от температуры и энергии возбуждающего кванта.

Изложенное выше позволяет считать, что вероятность интеркомбинационной конверсии изученных молекул не зависит от давления постороннего газа, а в случае антрацена и от запаса колебательной энергии возбужденных молекул. Основной причиной изменения триплетного поглощения паров под действием постороннего газа является изменение запаса колебательной энергии молекул в триплетном состоянии.

Институт физики
Академии наук БССР
Минск

Поступило
13 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Porter, F. J. Wright, Trans. Farad. Soc., v. 51, № 9, 1205 (1955). ² G. Porter, M. A. West, Proc. Roy. Soc. A, v. 279, № 1378, 302 (1964). ³ S. J. Formosinho, G. Porter, M. A. West, Chem. Phys. Lett., v. 6, № 1, 7 (1970). ⁴ E. F. Zalewski, R. A. Keller, J. Luminescence, v. 1-2, 143 (1970). ⁵ C. W. Ashpole, S. J. Formosinho, G. Porter, Proc. Roy. Soc. A, v. 323, № 1552, 11 (1971). ⁶ S. J. Formosinho, G. Porter, M. A. West, ibid., v. 333, № 1594, 289 (1973). ⁷ G. S. Beddard, S. J. Formosinho, G. Porter, Chem. Phys. Lett., v. 22, № 2, 235 (1973). ⁸ Л. М. Болотъко, Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев, ЖПС, т. 18, № 6, 984 (1973). ⁹ K. H. Härdil, A. Scharman, Zs. Naturforsch., B. 12a, № 9, 715 (1957). ¹⁰ Н. А. Борисевич, Г. Б. Толсторожев, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 34, № 3, 654 (1970). ¹¹ G. Porter, M. R. Torr, Proc. Roy. Soc. A, v. 315, № 1521, 163 (1970). ¹² Н. А. Борисевич, Г. Б. Толсторожев, А. А. Когов, ДАН, т. 203, № 3, 554 (1972). ¹³ Н. А. Борисевич, Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, Минск, 1967. ¹⁴ Н. Турро, Молекулярная фотохимия, М., 1967. ¹⁵ G. Porter, M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. A, v. 245, № 1260, 238 (1958). ¹⁶ Н. А. Борисевич, Г. Б. Толсторожев, Докл. АН БССР, т. 14, № 10, 885 (1970).