

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ "ВВЕРХ" В ВЯЗКИХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Н.А.Немкович, В.И.Мацейко, А.Н.Рубинов,
В.И.Томир*

В вязких растворах 3-амино-N-метилфталимида и 4-амино-N-метилфталимида обнаружено коротковолновое смещение во времени спектров флуоресценции и уменьшение длительности послесвечения в длинноволновой области спектра флуоресценции при антистоксовом возбуждении.

Известно, что сложные молекулы в растворе после акта оптического возбуждения растрачивают часть своей энергии за счет энергообмена с растворителем. Этот процесс сопровождается уменьшением частоты испускаемого кванта света во времени, т. е. смещением спектра флуоресценции в длинноволновую область в процессе испускания. Экспериментально такое смещение спектра хорошо наблюдается для дипольных молекул красителей в вязких полярных растворах при стоксовом возбуждении [1 — 3]. Механизм явления связан с межмолекулярной ориентационной релаксацией сольвата молекулы красителя к состоянию равновесия из энергетически более высокого, неравновесного франк-кондоновского состояния, в котором он оказывается в результате изменения дипольного момента молекулы при переходе ее на возбужденный электронный уровень.

В данной работе описывается новое явление, которое также связано с межмолекулярной ориентационной релаксацией сольвата, но в отличие от вышеупомянутого случая состоит не в уменьшении, а в увеличении энергии испускаемых квантов во времени, начиная с момента возбуждения. Это явление, которое может быть названо релаксацией "вверх", наблюдалось для полярных растворов красителей при их антистоксовом возбуждении.

Для исследований использовался лазерный наносекундный флуориметр, аналогичный описанному в [4]. Он позволял снимать в наносекундном диапазоне спектры флуоресценции в фиксированные моменты времени (мгновенные спектры), а также импульсы флуоресценции на разных участках спектра свечения (ширина спектральной щели 12 \AA). Возбуждение флуоресценции осуществлялось коротким импульсом ($\tau_{0,5} = 2$ нсек) перестраиваемого по частоте лазера на красителе с узкой ($\Delta\lambda = 0,5\text{ \AA}$) линией. Длительность послесвечения рассчитывалась по измеренным импульсам флуоресценции с помощью аналогичного компьютера по методике, аналогичной описанной в [5].

В качестве объектов исследования были выбраны производные фталимида 3-амино-N-метилфталимида и 4-амино-N-метилфталимида в н-пропанол, для которых характерно сильное влияние универсальных межмолекулярных взаимодействий (УММВ) на параметры флуоресценции.

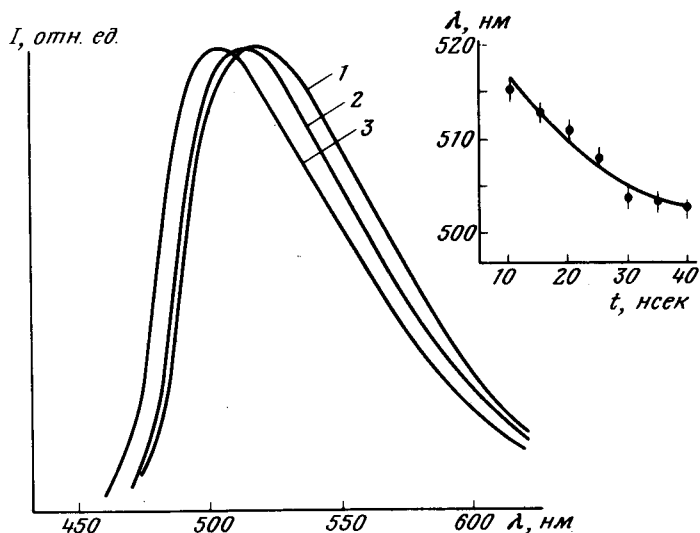


Рис. 1. Изменение во времени спектра флуоресценции 3-амино-N-метилфталимида ($C = 10^{-3}$ моль/л); $\tau_{\text{рег}} = 10$ нсек (1), 20 нсек (2) и 30 нсек (3).

Проведенные исследования показали, что возбуждение флуоресценции в антистоксовой области спектра в условиях, когда время ориентационной релаксации сольвата τ_p по величине близко к времени жизни возбужденного состояния молекулы τ^* , приводит к качественно иному поведению спектра флуоресценции во времени по сравнению с обнаруженным в работах [1 – 3], где возбуждение осуществлялось в стоксовой области спектра. На рис. 1 показаны мгновенные спектры флуоресценции 3-амино-N-метилфталимида в н-пропанол ($T = -90^\circ\text{C}$) при возбуждении частотой 472 нм. На этом же рисунке приведена зависимость положения максимумов мгновенных спектров флуоресценции от времени после начала возбуждения. Как видно из рис. 1, после акта возбуждения спектр испытывает существенное смещение во време-

ни в коротковолновую сторону относительно своего начального положения ($\lambda = 515$ нм) к положению, соответствующему испусканию равновесных центров при комнатной температуре ($\lambda = 492$ нм). Смещение максимума спектра люминесценции весьма значительно и достигает 13 нм; время релаксации спектра составляет около 30 нсек. Эксперименты показали, что в замороженных растворах смещение спектра люминесценции во времени отсутствует.

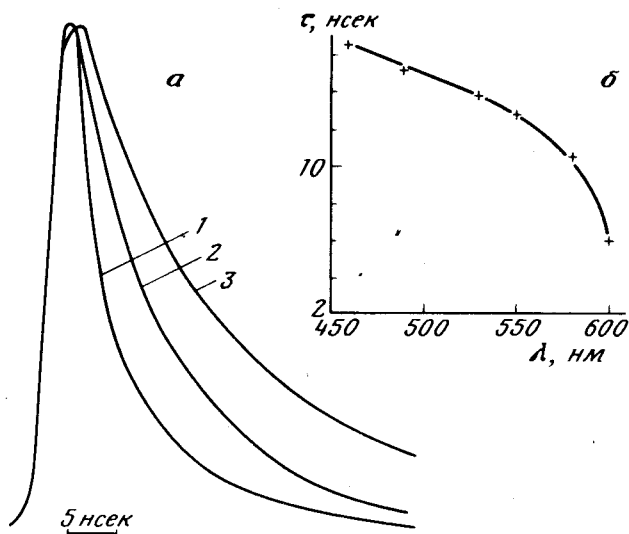


Рис. 2. Временной ход (А) флуоресценции 3-амино-*N*-метилфталимида ($C = 10^{-3}$ моль/л) на длинах волн $\lambda_{рег} = 600$ нм (1), 530 нм (2) и 460 нм (3) и спектр длительности послесвечения (Б)

На рис. 2 приведены импульсы флуоресценции 3-амино-*N*-метилфталимида, снятые на разных участках спектра. В правом углу рисунка показана зависимость длительности послесвечения от длины волны регистрации. Видно, что на длинноволновом краю спектра затухание флуоресценции происходит значительно быстрее, чем на коротковолновом, причем длительность свечения на длинах волн 460 и 600 нм различается более, чем в 2,5 раза. Аналогичные результаты получены для молекул 4-амино-*N*-метилфталимида.

Обнаруженное явление релаксации спектров флуоресценции "вверх" объясняется на основе предложенных в [6, 7] представлений о неоднородном ориентационном уширении спектров сложных органических молекул в полярных растворителях. Согласно [6, 7] в полярных растворах красителей наряду с равновесными конфигурациями сольватов, имеется непрерывный статистический набор неравновесных конфигураций, отличающихся более высокими энергиями ориентационного взаимодействия и, соответственно, более низкими энергиями электронного перехода молекулы красителя. В жестких матрицах (замороженные растворы, полимерные среды) такой набор конфигураций зафиксирован и не изменяется во времени, т. е. имеется закрепленное неоднородное уширение спектров. Экспериментально оно проявляется в явлении "батохромной люминесценции" [7], заключающемся в смещении стационарного спектра флуоресценции в красную область при переходе от стоксового к антистоксовому возбуждению. В жидких растворах, используемых в данной работе,

при антистоксовом возбуждении также происходит селективное возбуждение конфигурационно неравновесных сольватов. Их свечение вначале характеризуется спектром, смещенным в длинноволновую область относительно равновесного положения, затем с течением времени происходит перестройка конфигурации сольватов к равновесному состоянию, что сопровождается уменьшением энергии ориентационного взаимодействия и увеличением электронной энергии молекулы красителя. Этот процесс и проявляется в наблюдаемом коротковолновом смещении спектра флуоресценции в процессе испускания.

Следует отметить, что аналогичное коротковолновое смещение спектра флуоресценции должно наблюдаться и для невязких растворов (когда $r_p \ll r^*$), но в более коротком временном интервале. Так в [8], при антистоксовом возбуждении незамещенного родамина в этаноле в течение 200 псек наблюдалось коротковолновое смещение (на 6 нм) спектров усиления.

Институт физики
Академии наук Белорусской ССР

Поступила в редакцию
13 мая 1979 г.

Литература

- [1] W.Ware, P.Chow, S.Lee. Chem. Phys. Lett., 2, 356, 1968.
- [2] W.Ware, S.Lee, G.Brant, P.Chow. J. Chem. Phys, 54, 4729, 1971.
- [3] Ю.Т.Мазуренко, В.С.Удальцов. Оптика и спектроскопия, 44, 714, 1978.
- [4] Н.А.Немкович. Тезисы II Всесоюзной конференции по лазерам на красителях и их применению. Душанбе, 1977.
- [5] T. Binkert, H. Tschanz, P. Linsli. J. Lumina., 5, 187, 1972.
- [6] А.Н.Рубинов, В.И.Томин. Оптика и спектроскопия, 30, 859, 1971.
- [7] А.Н.Рубинов, В.И.Томин. Оптика и спектроскопия, 29, 1082, 1970.
- [8] Б.А.Бушук, А.Н.Рубинов, А.П.Ступак. Acta Phys. et Chem, 24, 387, 1978.