

## НУЛЬ-ПОЛЕВОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

*Е.И.Альшиц, Р.И.Персонов, Б.М.Харламов*

Впервые в спектре фосфоресценции сложной молекулы (коронен) зарегистрировано и измерено нуль-полевое расщепление триплетного уровня ( $0,095 \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$ ). Указаны новые возможности исследования параметров  $T_1$ -состояния оптическими методами.

1. Как известно, молекулы органических соединений наряду с синглетными электронными уровнями  $S_n$  обладают также системой возбужденных триплетных уровней  $T_n$ . Низжайший триплетный уровень  $T_1$  является метастабильным и играет важнейшую роль в преобразовании и передаче энергии электронного возбуждения. Оптические переходы  $T_1 \rightarrow S_0$  ответственны за фосфоресценцию.

Трехкратное вырождение триплетного уровня молекулы, строго говоря, снимается даже в отсутствие внешнего магнитного поля вследствие

спин-спинового и спин-орбитального взаимодействий и влияния кристаллического поля окружения [1]. В сложных органических молекулах определяющую роль играет спин-спиновое магнитное дипольное взаимодействие. Расщепление спиновых подуровней в нулевом поле характеризуется параметрами  $D$  и  $E$  (параметрами РНП, рис. 3, а). Параметры РНП (являющиеся основными в теории триплетных состояний молекул) весьма малы и составляют обычно  $0,01 - 0,1 \text{ см}^{-1}$ . Эти параметры экспериментально определяются методами ЭПР. В оптических спектрах фосфоресценции РНП никогда не наблюдалось, поскольку ширина полос в них на несколько порядков превышает указанные величины.

В наших работах [2, 3] и серии последующих работ показано, что спектральные полосы многих органических молекул в растворах при низких температурах уширены, в основном, неоднородно. Разработаны методы снятия этого уширения в спектрах флуоресценции [2 - 4], фосфоресценции [5] и поглощения [6] при монохроматическом возбуждении.

В настоящей работе с использованием лазерного возбуждения впервые экспериментально зарегистрировано и измерено нуль-полевого расщепление триплетного уровня в оптическом спектре фосфоресценции. Здесь приводятся первые результаты, полученные на коронене в бромистом бутиле, и отмечаются новые возможности определения характеристик триплетных состояний сложных молекул из оптических спектров.

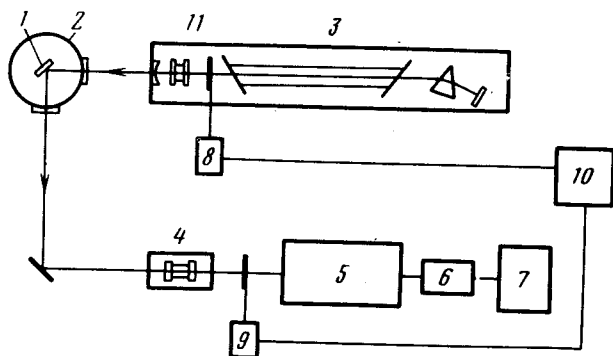


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - образец; 2 - оптический гелиевой криостат; 3 - Ag-лазер; 4 - интерферометр Фабри - Перо, сканируемый давлением; 5 - спектрометр ДФС-12; 6 - ФЭУ-79; 7 - система счета фотонов; 8, 9 - электромагнитные затворы; 10 - электронная схема управления затворами; 11 - селектор частоты (интерферометр)

2. Экспериментальная установка (рис. 1) включала в себя спектрометр с высокочувствительным счетчиком фотонов, скрещенный с интерферометром Фабри-Перо, сканируемым давлением. (Рабочий газ - воздух; область дисперсии -  $0,312 \text{ см}^{-1}$ ; коэффициент резкости  $> 12$ ). Фосфоресценция возбуждалась Ag-лазером ( $\lambda = 5145,3 \text{ \AA}$ ) в области

0-0 перехода  $T_1 \leftarrow S_0$ .<sup>1)</sup> В резонатор лазера был помещен интерферометр, позволивший сузить линию генерации до  $0,01 \text{ см}^{-1}$  (при мощности  $0,6 \text{ вт}$ ). Инструментальное разрешение (свертка аппаратной функции сканирующего интерферометра с контуром возбуждающей линии) составляло  $0,027 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$ .

Полное подавление рассеянного лазерного излучения, резонансного с регистрируемой линией флуоресценции, достигалось с помощью двухзатворного флуороскопа. Один из затворов был помещен в резонатор лазера и срывал его генерацию во время регистрации флуоресценции.

Концентрация растворов коронена в бромистом бутиле была  $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/литр}$ . Все измерения проводились при  $4,2\text{К}$ .

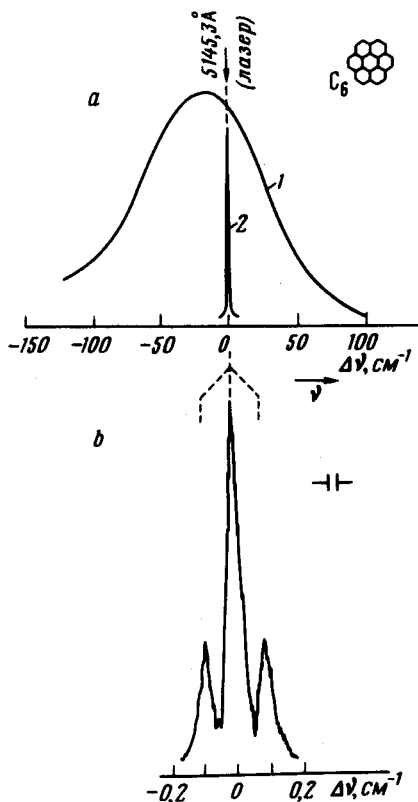


Рис. 2. Полоса 0-0 перехода в спектре флуоресценции коронена в бромистом бутиле при  $4,2\text{К}$ : *a* — при обычном  $S_1 \leftarrow S_0$  возбуждении  $\lambda_{\text{Hg}} = 313$  и  $365 \text{ нм}$  (кривая 1) и монохроматическом возбуждении Аг-лазером (кривая 2). Спектрометр ДФС-12. *b* — Интерферометрическая запись линии 0-0 при возбуждении Аг-лазером (с шириной линии  $\approx 0,01 \text{ см}^{-1}$ )

3. На рис. 2, *a* (кривая 1) приведена полоса 0-0 в спектре флуоресценции коронена при обычном  $S_1 \leftarrow S_0$  возбуждении. Ее ширина составляет  $\approx 120 \text{ см}^{-1}$ . При возбуждении линией лазера шириной  $\approx 0,1 \text{ см}^{-1}$  и регистрации с разрешением  $\approx 1 \text{ см}^{-1}$  полоса сужается на два порядка (кривая 2 на рис. 2, *a*). Однако при этом она все еще уширена неод-

<sup>1)</sup> Как показано в [5], для устранения неоднородного уширения в спектрах флуоресценции необходимо прямое возбуждение в области запрещенного  $T_1 - S_0$  перехода (а не обычное  $S_1 - S_0$  возбуждение). Коэффициент поглощения на этом переходе очень мал (у коронена  $\epsilon_{T_1 - S_0} < 10^{-2}$ ), что составляет основную трудность экспериментов по прямому возбуждению триплетного состояния.

нородно, а наблюдаемая ширина определяется спектральным разрешением. При сужении линии генерации лазера до  $\approx 0,01 \text{ см}^{-1}$  и увеличении разрешения (до  $0,027 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре отчетливо наблюдается нуль-полевая структура (рис. 2, в). Хорошо видно, что в последнем случае вместо одиночной линии в спектре присутствует "триплет". Этот триплет непосредственно связан с РНП. Проанализируем подробнее этот результат.

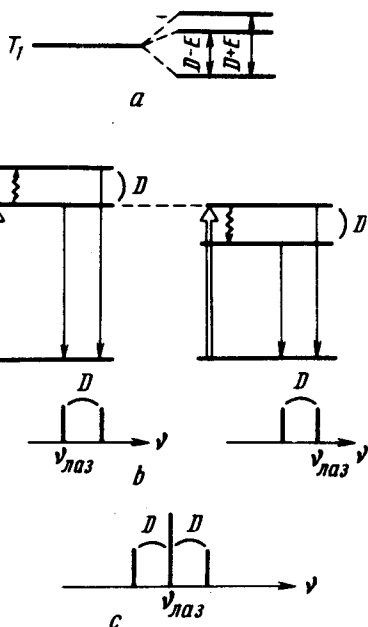


Рис. 3. а — Параметры РНП; б — уровни и спектральные дублеты двух типов центров, возбуждаемых одной и той же лазерной линией ( $D \neq 0$ ,  $E = 0$ ); в — возникающий в спектре "триплет"

У молекул с осями симметрии третьего и более высокого порядка (перпендикулярными к плоскости молекулы) параметр  $E = 0$  [1]. Молекула коронена обладает осью шестого порядка и ее триплетный уровень должен расщепиться только на две компоненты с  $\Delta\nu = D$ <sup>1)</sup>. В условиях неоднородного уширения одна и та же лазерная линия возбуждает два типа центров, каждый на один из своих подуровней (рис. 3, б). Каждый тип центров должен давать в спектре испускания дублеты. Но компоненты дублетов, лежащие на частоте лазера, совпадают и в спектре присутствует "триплет" (рис. 3, в)<sup>2)</sup>. Очевидно, что расстояния между его компонентами непосредственно дают параметр  $D$ . В нашем случае коронена измерения дали:  $D = 0,095 \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$  (что хорошо согласуется с данными ЭПР:  $0,096 \text{ см}^{-1}$  [7]).

1) В спектре фосфоресценции коронена переходы с двух нуль-полевых компонент  $T_1$  уровня запрещены по симметрии [1]. Однако в бромистом бутиле этот запрет снимается, по-видимому, вследствие нарушения симметрии свободной молекулы ( $D_{6h}$ ). Это подтверждается тем, что в этом растворителе запрещенная по симметрии линия  $0-0$  становится самой интенсивной в спектре [5].

2) В случае  $E \neq 0$  в спектре будут присутствовать "мультиплеты" из 7 линий.

4. Интерферометрическая запись линии 0 — 0 в спектре флуоресценции коронена позволяет оценить ее однородную ширину. Наблюдаемая ширина центральной компоненты составляет  $0,042 \pm 0,004 \text{ см}^{-1}$ . Отсюда (с учетом ширины инструментального контура) для однородной ширины линии 0 — 0 имеем:  $0,02 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$  <sup>1)</sup>.

5. Таким образом, приведенные выше данные доказывают возможность прямого наблюдения РНП в оптических спектрах органических молекул. Для получения более полной информации следует, наряду с частотами линий, проводить также измерения их ширины, формы, интенсивности и соответствующих температурных зависимостей. При этом из оптических спектров может быть получена информация, существенно дополняющая данные ЭПР. Так, например, по относительной интенсивности и ширине компонент РНП-мультиплета в оптическом спектре могут быть, в принципе, определены: радиационные времена жизни спиновых подуровней; вклад в параметры РНП влияния внешнего кристаллического поля (по уширению боковых компонент по сравнению с центральной); константы спин-решеточной релаксации и т.д.

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
31 октября 1977 г.

### Литература

- [ 1 ] С.Мак-Глинн, Т.Адзуми, М.Киноита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, гл. 9, 10; изд. М., изд. Мир, 1972 г.
- [ 2 ] Р.И.Персонов, Е.И.Альшиц, Л.А.Быковская, Письма в ЖЭТФ, 15, 609, 1972.
- [ 3 ] Р.И.Персонов, Е.И.Альшиц, Л.А.Быковская, Б.М.Харламов. ЖЭТФ, 65, 1825, 1973.
- [ 4 ] Е.И.Альшиц, Р.И.Персонов, А.М.Пындык, В.И.Стогов. Оптика и спектроскопия, 39, 274, 1975.
- [ 5 ] Е.И.Альшиц, Р.И.Персонов, Б.М.Харламов. Оптика и спектроскопия, 41, 803, 1976.
- [ 6 ] В.М.Kharlamov, R.I.Personov, L.A.Bykovskaya. Chem. Phys. Lett., 50, 407, 1977.
- [ 7 ] M.S. de Groot, J.H. van der Waals. Mol. Phys., 3, 190, 1960.

<sup>1)</sup> При более высоких концентрациях однородная ширина линии 0 — 0 несколько увеличивается. Это может быть связано с резонансным взаимодействием молекул в концентрированном растворе.