

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АДСОРБАТОВ АНТРАЦЕНА

В.В.Благовещенский, В.Е.Холмогоров

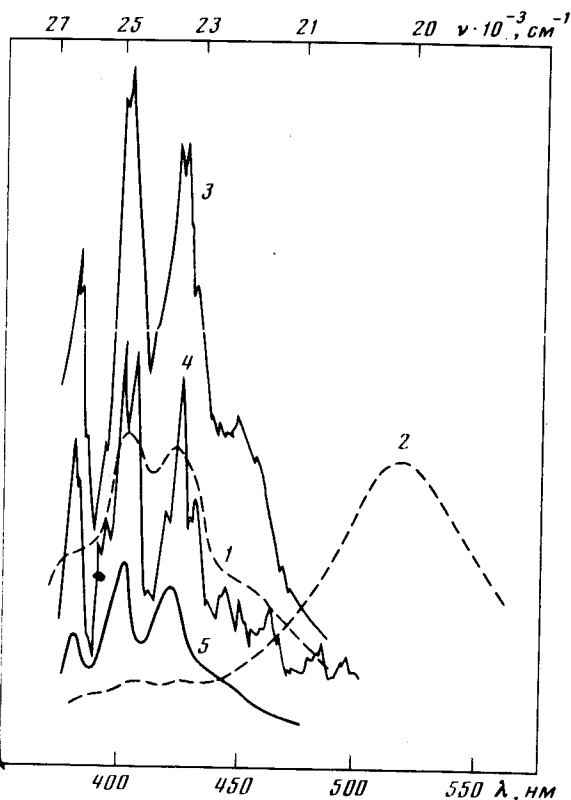
Обнаружено появление тонкой структуры в спектрах люминесценции адсорбатов антрацена в диапазоне температур 423 – 623 К.

До настоящего времени считалось, что тонкая структура спектра флуоресценции может реализовываться в двух случаях: при флуоресценции паров антрацена в случае возбуждения в полосе 0–0 перехода ^{1, 2} или при наблюдении спектров Шпольского ^{3, 4}, реализующихся для растворов антрацена в нормальных парафинах при 77 К.

Нами обнаружено появление тонкой структуры в спектрах флуоресценции адсорбатов антрацена на $Al_2O_3 - SiO_2$ и SiO_2 при нагреве до 423 К. Измерение спектров флуоресценции проводилось на импульсном спектрофлуориметре. В качестве источника возбуждения использовался импульсный азотный лазер ($\lambda = 337,1$ нм), длительность импульса возбуждения $8 \cdot 10^{-9}$ с. Образцы приготавливались по методике, изложенной в ⁵.

На рисунке представлены спектры флуоресценции адсорбата антрацена на $Al_2O_3 - SiO_2$, снятые при $T = 293$ и 423 К при разных задержках относительно импульса возбуждения. При температуре 293 К наблюдается излучение физически адсорбированного антрацена с временем жизни 10^{-8} с: кривая 1, и комплекса с переносом заряда антрацена в возбужденном состоянии (эксиплекса) с временем жизни $20 \cdot 10^{-9}$ с: кривая 2 ⁵. Нагрев образца до 423 К приводит к появлению тонкой структуры в излучении антрацена: кривые 3, 4. Видно, что с увеличением времени задержки тонкая структура проявляется сильнее. Время жизни возбужденных молекул антрацена при этом составляет $25 \cdot 10^{-9}$ с. Спектр адсорбата антрацена состоит из пяти отдельных групп линий, разделенных интервалом 1405 cm^{-1} . Каждая группа линий отвечает отдельно полосе обычного диффузного спектра антрацена: кривая 5. Анализ тонкой структуры спектра, состоящей из 25 линий показал, что все линии могут быть интерпретированы основными колебательными частотами антрацена: 390, 930, 1030, 1170, 1265, 1405, 1565 и 1665 cm^{-1} .

Наблюдаемые нами спектры флуоресценции не могут быть спектрами газообразного состояния антрацена поскольку, во-первых, спектр возбуждается не в полосе 0–0 перехода, и, во-



Спектры флуоресценции адсорбатов антрацена на $Al_2O_3 - SiO_2$, полученные при различных задержках относительно импульса возбуждения: 1 – спектр флуоресценции адсорбата $T = 293\text{ K}$, $\tau_3 = 5 \cdot 10^{-9}\text{ с}$; 2 – спектр флуоресценции адсорбата $T = 293\text{ K}$, $\tau_3 = 20 \cdot 10^{-9}\text{ с}$; 3 – спектр флуоресценции адсорбата $T = 423\text{ K}$, $\tau_3 = 5 \cdot 10^{-9}\text{ с}$; 4 – спектр флуоресценции адсорбата $T = 423\text{ K}$; $\tau_3 = 20 \cdot 10^{-9}\text{ с}$; 5 – спектр флуоресценции раствора антрацена в циклогексане

вторых, тонкая структура спектра наблюдается вплоть до температуры 623 К. Аналогия наблюдаемых спектров со спектрами Шпольского будет более правильной, так как адсорбаты антрацена можно считать внедренными в пористую матрицу, т.е. образуют систему, в которой применима модель "ориентированного газа". Адсорбаты молекул антрацена в состоянии физической адсорбции могут сохранить без существенного возмущения электронные и колебательные уровни, соответствующие их свободному состоянию. Алюмо-силикатная, также как и силикатная матрица удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к матрице для получения спектров Шпольского: она прозрачна в области поглощения и излучения антрацена, содержит поры, размеры которых сопоставимы с размерами молекул антрацена. Условие слабого взаимодействия матрицы с излучающими молекулами, по-видимому, реализуется при нагреве системы до 423 К. Кроме того, тонкая структура спектра наблюдается при возбуждении адсорбатов антрацена излучением с длиной волны 337,1 нм, далекой от полосы 0-0 перехода.

В флуоресценции адсорбата антрацена на силикагеле также наблюдается появление тонкой структуры спектра при нагреве до 423 К.

Литература

1. Ключков В.П., Смирнова Т.С. Оптика и спектроскопия, 1967, 22, 851.
2. Ключков В.П. Оптика и спектроскопия, 1968, 24, 40.
3. Шпольский Э.В. Успехи физических наук, 1960, 71, 215.
4. Болотникова Т.Н. ДАН СССР, сер. физическая, 1959, 13, 29.
5. Благовещенский В.В., Холмогоров В.Е. Теоретическая и экспериментальная химия, 1985, 21, 374.