

## РАЗРУШЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОСЫ МГНОВЕННЫХ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ

*В.С.Павлович, С.В.Заблоцкий*

*Институт атомной и молекулярной физики АН Беларуси*

*Институт физики им. Б.И.Степанова АН Беларуси  
220702 Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 1 сентября 1993 г.

После переработки 25 октября 1993 г.

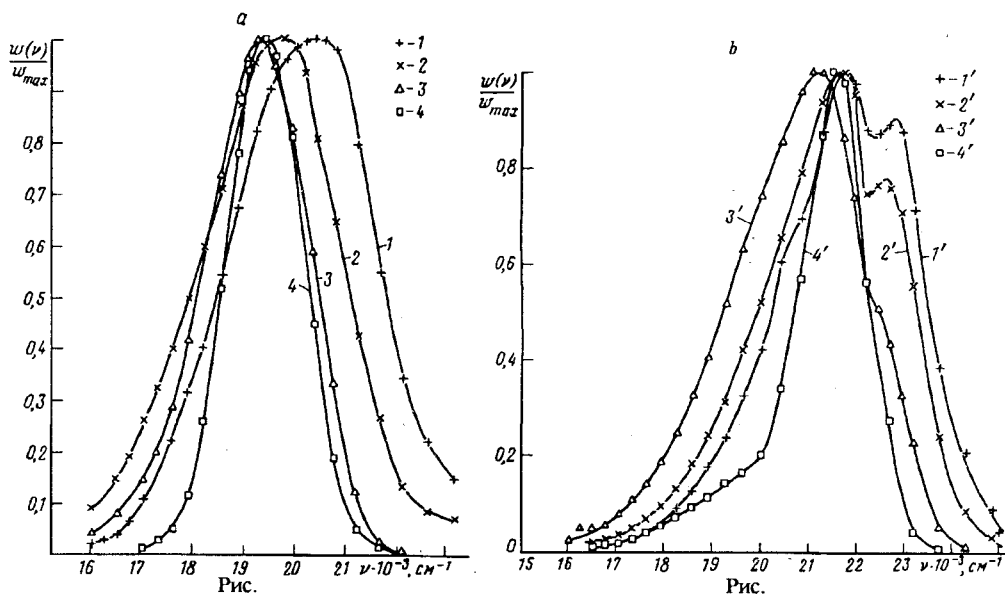
Исследована эволюция мгновенных спектров флуоресценции полярных соединений в спиртах при временах задержки  $t$ , в 5–6 и более раз превышающих среднее время жизни в возбужденном состоянии. С увеличением  $t$  наблюдалось разрушение колебательной структуры, слияние менее интенсивных колебательных полос и сжатие спектра, которое сменялось его расширением и частичным восстановлением структуры. Предполагается, что обнаруженные закономерности обусловлены неадиабатическими случайными возмущениями возбужденной молекулы, возникающими в результате скачкообразной переориентации молекул среды, их полярных фрагментов (ОН-групп), а также переориентацией фрагментов самих исследованных соединений. Такие возмущения модулируют фазу и амплитуду излучения, а также изменяют частоту, обеспечивая спектральное заимствование и перераспределение интенсивности в электронно-колебательном спектре испускания.

Спектры флуоресценции полярных соединений в полярных средах из-за флуктуаций межмолекулярных взаимодействий испытывают сильное неоднородное уширение. Они могут быть представлены в виде свертки функции распределения и элементарного спектра (см., например, [1]). Под элементарным спектром, как правило, понимают электронно-колебательную полосу индивидуальных примесных центров с фиксированной частотой максимума или чисто электронного перехода, уширенную трансляционными колебаниями и либрациями молекул окружающей среды. Для описания кинетики смещения мгновенного спектра привлекают модель Дебая, предполагая, что влияние ориентационной релаксации взаимодействий примесного центра с окружением описывается экспоненциальным или близким к нему смещением центра тяжести функции распределения. Как для флуоресценции [2–4], так и для фосфоресценции [5] при возбуждении в области максимума полосы поглощения зарегистрировано монотонное длинноволновое смещение мгновенного спектра с незначительными изменениями его формы. Поэтому элементарный спектр также считается неизменным со временем, а некоторые вариации полуширины мгновенных спектров связываются [4] с особенностями трансформации функции распределения. В [2–4] измерения кинетики спектра проводились для времен задержки, сравнимых со средним временем жизни в возбужденном состоянии  $\tau_e$  или примерно равных  $2\tau_e$ .

Для изучения влияния ориентационной динамики молекул среды на формирование контура полосы флуоресценции мы выполнили подробные измерения мгновенных спектров для 2-ацетилянтрацена (2АА) и 3-монOMETИЛАМИНО-N-метилфталимида (ЗММAMФ) в полярных стеклующихся при охлаждении растворах при временах задержки от 2,5 до 100 нс. Изменение  $t$  в весьма

широких пределах позволило получить информацию об эволюции спектров за время, в 5–6 раз превышающее  $\tau_e$ . Проводились измерения и при очень больших задержках, составляющих несколько микросекунд. Источником возбуждения служил азотный лазер с длительностью импульса 0,5 и 1 нс. Для всех объектов возбуждение (337 нм) попадало в область длинноволновой полосы поглощения. Исследовались растворы в изобутиловом, пропиловом и этиловом спиртах. Концентрация растворов составляла  $10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Об эволюции спектра можно судить по данным, приведенным на рисунке. По мере увеличения времени задержки полоса флуоресценции сначала смещается в длинноволновую область, затем направление смещения изменяется на противоположное. Более подробные данные по изменению направления смещения (обратному сдвигу) можно найти в [6], где также приведены ссылки на работы, в которых описана использованная нами методика измерений. Здесь же мы остановимся на рассмотрении других весьма характерных особенностях изменения формы мгновенных спектров – разрушении колебательной структуры, слиянии и сжатии (коллапсе) полосы и последующим расширению по мере увеличения времени задержки.



Мгновенные спектры флуоресценции: ЗММАМФ в изобутаноле при  $T = 223$  К и задержке 2,5; 5; 30; 60 нс (кривые 1–4) (а); 2АА в изобутаноле при  $T = 196$  К и задержке 10; 20; 40; 100 нс (1'–4') (б). Длительность возбуждающего импульса 0,5 (а) и 1,0 нс (б)

Коллапс спектра флуоресценции наблюдается для всех исследованных соединений. При этом сужение спектра после обратного коротковолнового сдвига сопровождается симметризацией контура с незначительным изменением положения центра тяжести полосы. Особенно наглядно это прослеживается в диффузных спектрах ЗММАМФ (рисунок а). Спектры 2АА (рисунок б), претерпевшие коллапс, менее симметричны. При температуре 196 К мгновенный спектр 2АА в изобутаноле при  $t = 100$  нс еще имеет остатки колебательной структуры на длинноволновом крыле спектра. Однако уже при  $t = 200$  нс

контур практически полностью симметричен с полушириной  $\Delta\nu = 800 \text{ см}^{-1}$ . Последующее увеличение задержки сопровождается расширением полосы и, что несколько неожиданно, частично восстановлением структуры. Это противоположное коллапсу явление имеет место при очень больших задержках: от 500 нс до 5 мкс. (Спектры при  $t > 100$  нс на рисунке не приводятся, поскольку в настоящем кратком сообщении акцентируется внимание на весьма характерных изменениях структуры полосы в области надежной регистрации сигнала, где ошибка измерений составляла 10–15%.)

При комнатной температуре мгновенные спектры 2АА в изобутаноле измерялись для  $t$  от 10 нс до 5 мкс. Для задержек  $t \leq 40$  нс они представляют широкую асимметричную полосу с максимумом  $21150 \text{ см}^{-1}$  и полушириной  $3300 \text{ см}^{-1}$ . При  $t > 50$  нс также наблюдается сужение и симметризация спектра (при  $t = 200$  нс  $\Delta\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ ), которая сменяется его расширением при микросекундных задержках. Положение максимума мгновенного спектра остается практически неизменным, что свидетельствует об очень быстром субнаносекундном установлении равновесия в строении сольватной оболочки. Здесь следует подчеркнуть, что время задержки, при котором коллапсированный мгновенный спектр имеет минимальную ширину, слабо зависит от температуры, по крайней мере в области температур выше точки стеклования растворителя.

Обнаруженные закономерности требуют дальнейшего развития представлений о роли межмолекулярных взаимодействий и ориентационной динамики молекул среды в формировании полос мгновенных спектров. В динамически активной среде величина электрического поля, действующего на возбужденную примесную молекулу со стороны окружения, вследствие активационных скачков с изменением временных ориентационных равновесных координат (с изменением временных оседлых положений) подвержена быстрым случайным изменениям. Возникающие при этом взаимодействия с колебаниями примесной молекулы, следует полагать, носят неадиабатический характер и вызывают амплитудно-фазовую модуляцию стационарных состояний. В результате интерференции стационарных состояний имеет место спектральное заимствование. Оно проявляется в перекачке интенсивности с боковых колебательных полос в более интенсивную, для которой колебательный интеграл перекрытия стационарных волновых функций  $S_1$ - и  $S_0$ -состояний имел максимальное значение. По аналогии с подобными явлениями в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеивания, рассмотренными в [7], можно заключить, что коллапс полосы мгновенного спектра свидетельствует о проявлении фазовой памяти и слабом характере реориентационного возмущения. Существенно также, что при переориентации происходит быстрое изменение частоты электронно-колебательного  $S_1 \rightarrow S_0$  перехода, вызванное изменением энергии стабилизации уровней  $S_1$ - и  $S_0$ -состояний.

Расширение полосы мгновенных спектров при очень больших задержках указывает на сильную дефазировку и потерю памяти. Несинхронной представляется система и сразу же после возбуждения.

Наряду со скачкообразными переориентациями молекул растворителя аналогичное, и, по-видимому, даже более сильное влияние на формирование контура полосы в динамически активной среде будут оказывать случайные изменения межмолекулярных взаимодействий в результате активационных реориентационных движений ОН-группы растворителя, а также внутримолекулярные случайные возмущения, вызванные изменением ориентации ацетил- (2АА)

и метиламино-групп (ЗММАМФ) самих примесных молекул. Все эти виды движения ответственны за уширение и перекрытие колебательных полос в элементарном спектре.

Приведенное объяснение, однако, не означает, что время коллапса мгновенного спектра должно сильно зависеть от температуры. Спектральное заимствование и коллапс спектра определяются корреляцией внутримолекулярного колебательного движения с активационными возмущениями и зависят, по-видимому, не столько от частоты переориентации, сколько от времени пребывания в активированном состоянии, иными словами, – от времени прохождения вершины потенциального барьера. Важными являются и два других временных параметра – длительность возбуждающего импульса и время регистрации мгновенного спектра. Поскольку возбужденная примесная молекула и ближайшее окружение среды образуют автономную систему, то можно считать, что коллапс мгновенного спектра является следствием автокорреляции спонтанных электронно-колебательных переходов и случайных реориентационных движений в среде и самой примесной молекуле.

- 
1. Н.Г.Бахшиев, В.С.Либов, Ю.Т.Мазуренко и др., Сольватохромия, Л.: Издательство Ленинградского университета, 1989.
  2. W.R.Ware, P.P.Chow, and S.K.Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 356 (1968); W.R.Ware, S.K.Lee, G.J.Brant, and P.P.Chow, *J. Chem. Phys.* **54**, 4729 (1971).
  3. T.Azumi, K.Itoh, and H.Shiraishi, *J. Chem. Phys.* **65**, 2550 (1976).
  4. В.Т.Коява, В.С.Павлович, В.И.Попечиц, А.М.Саржевский, *ЖПС* **34**, 1017 (1981).
  5. В.С.Павлович, П.П.Першукевич, Л.Г.Пикулик, *ЖПС* **39**, 779 (1983).
  6. В.С.Павлович, П.П.Першукевич, Л.Г.Пикулик, С.В.Заблоцкий, *Докл. АН БССР* **28**, 800 (1984).
  7. А.И.Бурштейн, С.И.Темкин, *Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях*. Новосибирск: Наука, 1982.