

## ВЫЖИГАНИЕ ПРОВАЛА И СУЖЕНИЕ ЛИНИИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НА ЗАПРЕЩЕННОМ $T_1 \approx S_0$ ПЕРЕХОДЕ В СПЕКТРЕ ПИРЕНА В СТЕКЛООБРАЗНОЙ МАТРИЦЕ

А.А.Гороховский, В.В.Пальм

Впервые осуществлено фотохимическое выжигание провала в неоднородно уширенном спектре  $0-0$  перехода  $T_1 \leftarrow S_0$  сложной органической молекулы на примере системы пирен в стеклообразной матрице бромистого бутила ( $P_y - BrBu$ ) при 1,8 и 4,2 К. Проведено сравнение с резонансным лазерному возбуждению спектром флуоресценции.

1. Так как нижний триплетный уровень  $T_1$  органических молекул является метастабильным и играет важную роль в процессах преобразования энергии и фотохимии, представляет интерес наблюдать на запрещенном по спину  $T_1 \leftarrow S_0$  переходе хорошо известный для  $S_n \leftarrow S_0$  переходов эффект фотохимического выжигания провала в неоднородно уширенных спектрах<sup>1,2</sup>. Трехкратно вырожденное  $T_1$  состояние молекулы вследствие, в основном, спин-спинового магнитного взаимодействия расщепляется на три подуровня  $T_x, T_y, T_z$  (рис. 1, а) – так называемое расщепление в нулевом поле<sup>3</sup>. Оно характеризуется параметрами  $E$  и  $D$ , которые для пирена (симметрия  $D_{2h}$ ) составляют  $|E| = 0,017 \text{ см}^{-1}$ ,  $|D| = 0,086 \text{ см}^{-1}$ <sup>4</sup>. В случае неоднородного уширения в резонансе с линией возбуждения на частоте  $\nu_0$  будут находиться три типа центров, поглощающие через  $T_x, T_y$  или  $T_z$  каждый. Если в результате возбуждения в  $T_1$  состояние идет фотохимическая реакция, в функции неоднородного распределения (ФНР) по энергиям, например,  $T_x \leftarrow S_0$  перехода образуются три провала (рис. 1, б). При последующей регистрации в спектре поглощения или возбуждения каждый из провалов в ФНР в свою очередь проявится в виде трех провалов (рис. 1, в). Так как из указанных девяти провалов три лежат на частоте  $\nu_0$ , в спектре будет наблюдаться мультиплет из семи провалов. Распределение интенсивностей в мультиплете в отсутствие насыщения<sup>5</sup> определяется вероятностями излучательных переходов с индивидуальных подуровней, не зависит от скоростей спин-решеточной релаксации и является симметричным относительно  $\nu_0$ <sup>1)</sup>.

В спектре лазерно возбужденной флуоресценции тонкая структура наблюдалась ранее<sup>6</sup>. Она будет подобна мультиплету провалов лишь в случае быстрой спин-решеточной релаксации, когда время жизни  $T_1$  состояния успевает установиться тепловое равновесие (рис. 1, д). При

1) Если фотохимия идет селективно по спину, то вид мультиплета зависит от скорости спин-решеточной релаксации; например, при отсутствии релаксации в спектре останется лишь три компонента, в общем случае асимметрично расположенные относительно  $\nu_0$ .

полном отсутствии релаксации в спектре фосфоресценции имеется лишь одна линия при  $\nu_0$  (рис. 1, e), являющаяся суммой переходов в трех различных центрах.

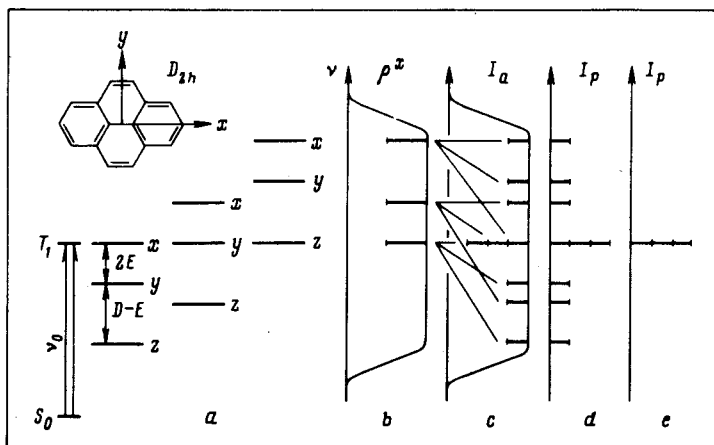


Рис.1. a – Структура  $T_1$  состояния пирена; b, c – провалы (b) в ФНР по частотам  $T_x \leftarrow S_0$  перехода и (c) в спектре поглощения или возбуждения; d, e – линия фосфоресценции при (d) быстрой и (e) отсутствии спин-решеточной релаксации

2. Для выжигания провала и его последующей регистрации в спектре возбуждения фосфоресценции использовался одночастотный кольцевой лазер CR-699-21 на красителе Rh 6G. Ширина линии генерации была  $10^4 \text{ см}^{-1}$ , стабильность контролировалась спектроанализаторами и была не хуже  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$  за время цикла выжигание + регистрация. Лазерное излучение мощностью 200 мВт фокусировалось на объекте в пятно диаметром 0,3 мм. Фосфоресценция регистрировалась при помощи спектрометра на частоте интенсивного вибронного перехода  $\nu_0 - 404 \text{ см}^{-1}$ . Паразитный фон лазерного излучения и флуоресценции объекта отсекались однодисковым фосфороскопом. Концентрация пирена составляла  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Измерения проводились при температуре 1,8 и 4,2 К.

3. Неоднородно уширенная полоса  $0 - 0$  перехода  $T_1 \rightleftharpoons S_0$  в спектре фосфоресценции Py – BgVu при возбуждении в область  $S_1 \leftarrow S_0$  перехода ( $\lambda = 371 \text{ нм}$ ) имеет максимум при  $\lambda = 587 \text{ нм}$  и полуширину  $180 \text{ см}^{-1}$ . Облучение линией лазера  $\lambda_0 = 590,1 \text{ нм}$  приводит к образованию в спектре возбуждения фосфоресценции устойчивого провала (рис. 2) вследствие фотохимической реакции, идущей через  $T_1$  состояние. Природа реакции будет обсуждена в другом месте. После 10 мин облучения около 15 % молекул, поглощающих на лазерной частоте, вступают в реакцию и, следовательно, форма провала из-за насыщения искажена мало <sup>5</sup> (рис.2, a). Увеличение дозы облучения приводит к углублению и уширению провала (рис. 2, б). Подсветка „белым” светом в область  $S_1 \leftarrow S_0$  перехода приводит к заплыванию провала и восстановлению исходного спектра. Ширина ненасыщенного провала при 1,8 К составляет  $\delta_h = 0,07 \text{ см}^{-1}$ , тонкая структура не проявляется. Измерения в других точках неоднородной полосы, а также при меньшей концентрации примеси ( $10^{-3}$  моль/л) дали близкие значения  $\delta_h$ .

С целью выяснить причины отсутствия у провала тонкой структуры, был измерен спектр фосфоресценции при лазерном возбуждении и регистрации в послесвечении при той же  $\lambda_0 = 590,1 \text{ нм}$ . Измерения проводились на сканируемом интерферометре Фабри – Перо, рассеянное лазерное излучение отсекалось двухдисковым фосфороскопом. Спектр накапливался путем многократного сканирования и повторения циклов регистрация-восстановление, при этом интерферометр был застabilизирован по лазерной линии (рис. 3). Видно, что в спектре фосфоресценции проявляется интенсивный центральный пик и слабые на уровне шумов, спутники. Ширина пика исправленная на инструментальный контур составляет  $\delta_p = 0,01 \text{ см}^{-1}$ .

4. Наблюдение в спектре фосфоресценции одиночной линии указывает на вымораживание спин-решеточной релаксации в системе Py – BgVu при 1,8 К. Это также подтверждается тем, что при 5 К боковые компоненты возгораются, что позволило оценить относительные веро-

яглости излучательных переходов как 1:0,3 : 0,1. Это согласуется с данными для производных пирена <sup>7</sup>. Однородная ширина линии 0 – 0 перехода  $T_1 \rightleftharpoons S_0$  составляет  $\Gamma = \delta_p / 2 = 0,005 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$  при 1,8 К. Вследствие небольшого сверхтонкого взаимодействия и малых вероятностей спин-решеточной релаксации, распада  $T_1 \rightarrow S_0$  и фотохимии, однородная ширина в основном определяется процессами фазовой релаксации по модуляционному механизму <sup>1)</sup>, и по порядку совпадает с уширением 0 – 0 перехода  $S_1 \rightleftharpoons S_0$  в кристаллических матрицах <sup>2</sup>

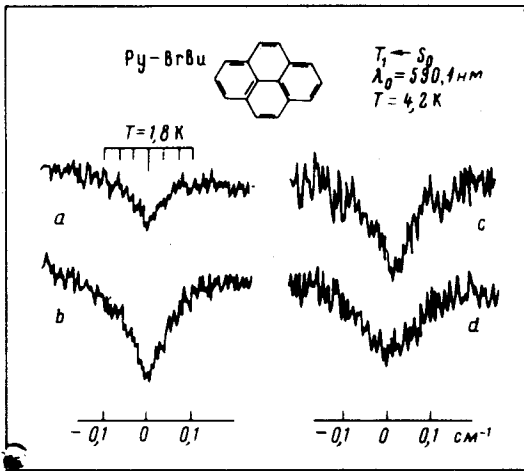


Рис. 2

Рис. 2. Провалы в спектре возбуждения флуоресценции; после выжигания в течение 10 (а) и 30 мин (b) при 1,8 К; немедленно после выжигания (с) и после выдержки в темноте в течение 30 мин (d) при 4,2 К. Над спектром (а) указано положение компонентов тонкой структуры, рассчитанное по данным <sup>4</sup>

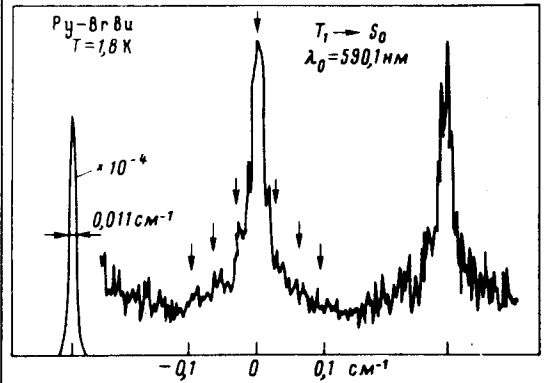


Рис. 3

Рис. 3. Интерферометрическая запись 0 – 0 линии флуоресценции при возбуждении лазером. Свободная дисперсия  $0,28 \text{ см}^{-1}$ . Линия в первом порядке – репер системы стабилизации, ее ширина характеризует инструментальный контур. Второй порядок сглажен. Число циклов измерение-восстановление 8, число сканирований 560. Стрелки – расчетное положение компонентов тонкой структуры

5. Наблюдаемый симметричный контур провала в спектре в условиях вымороженной спин-решеточной релаксации указывает на неселективный по спину характер фотохимии. Отсутствие тонкой структуры по-видимому объясняется относительно небольшой вероятностью поглощения на два из трех подуровней триплета и дополнительным уширением отдельных компонентов провала по сравнению с линией флуоресценции. Это уширение можно оценить по меньшей мере как расстояние между компонентами тонкой структуры  $\delta'_n \geq 2|E| = 0,034 \text{ см}^{-1}$ . Полученный результат  $\delta'_n / \delta_p \geq 3$  указывает на то, что в стеклообразной системе даже при гелиевых температурах имеются процессы перестройки матрицы, заметно изменяющие энергию 0 – 0 перехода за время выжигания  $\sim 10^3 \text{ с}$  и не оказывающие большого влияния за время жизни триплетного состояния 80 мс. Эти процессы перестройки могут быть связаны с а) изменением окружения примеси в результате участия молекул матрицы в фотохимической реакции <sup>8</sup>; и (или) б) процессами структурной релаксации стекла, например, при переходе в более стабильную фазу. Последнее подтверждается заметным изменением формы провала при 4,2 К за время темновой паузы (рис. 2, с, d): ширина растет, а глубина уменьшается.

1) Вследствие короткодействующего обменно-резонансного взаимодействия можно думать, что вклад триплет-триплетной миграции в  $\Gamma$  при данной концентрации невелик.

6. Измерения при 4,2 К дают значения  $\delta_h \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta_p \approx 0,06 \text{ см}^{-1}$ . Видно, что провал уширяется незначительно, а линия флуоресценции заметно быстрее, что характерно для модуляционного уширения. Это подтверждает результаты, полученные при 1,8 К. Таким образом, при 1,8 К вследствие существенно разных характерных времен ширина провала определяется тонким расщеплением  $T_1$  состояния, а также, по-видимому, перестройкой матрицы (характерное время  $\sim 10^3 \text{ с}$ ), а линии флуоресценции — модуляционным уширением (характерное время — время жизни  $T_1$  состояния  $\sim 0,1 \text{ с}$ ).

Авторы благодарны Л.А.Ребане за предложение темы, К.К.Ребане и Я.В.Кикасу за полезные обсуждения.

#### Литература

1. Горюховский А.А., Каарли Р.К., Ребане Л.А. Письма в ЖЭТФ, 1974, 20, 474.
2. Rebane L.A., Gorokhovskii A.A., Kikas J.V. Appl. Phys. B, 1982, B29.
3. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, Гл. 9., 10. М.: изд. Мир, 1972.
4. Bräuchle Chr., Kabza H., Voitländer J. Chem. Phys., 1980, 48, 369.
5. Горюховский А.А., Кикас Я.В. ЖПС, 1978, 38, 832.
6. Альшиц Е.И., Персонов Р.И., Харламов Б.М. Письма в ЖЭТФ, 1977, 26, 751.
7. Bräuchle Chr., Kabza H., Voitländer J. Chem. Phys. 1981, 55, 137.
8. Kikas J.V., Rebane K.K. Chem. Phys. Lett. (в печати);