

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЕКТРАХ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская

1. Хорошо известно, что спектры поглощения и люминесценции многоатомных органических молекул в растворах состоят обычно из одной или нескольких широких полос. В целом ряде случаев при низких температурах удается получить спектры с тонкой структурой при внедрении исследуемых молекул в соответствующим образом подобранный кристаллическую н-парафиновую матрицу (эффект Шпольского [1]). Узкие бесфононные линии (БФЛ) в этих спектрах сопровождаются фононными крыльями (ФК), возникающими при переходах с рождением или уничтожением фонанов матрицы [2, 3].

Однако в большинстве растворителей и, в частности, в стеклообразной среде спектры остаются размытыми вплоть до гелиевых температур.

В настоящем сообщении приводятся первые результаты наших исследований природы широких полос в спектрах органических молекул в твердых растворах с использованием лазерного возбуждения флуоресценции в области чисто электронного 0-0-перехода. В процессе этих исследований для ряда соединений было обнаружено, что при определенных условиях возбуждения спектр с тонкой структурой может быть получен практически в любом растворителе.

2. На рис. 1, а и 2, а приведены спектры флуоресценции ароматического углеводорода – перилена при 4,2°К в двух существенно различных по своим свойствам растворителях: в нейтральном кристаллическом растворителе – н-ундекане и в полярном стеклообразном растворителе – абсолютном этаноле. Возбуждение флуоресценции в этих случаях осуществлялось обычным способом (ДРШ-1000, $\lambda = 365 \text{ нм}$). В обоих случаях спектры очень сходны и состоят из сравнительно широких ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) полос. Аналогичный характер носят и спектры поглощения этих растворов.

В принципе, возможны два предельных случая происхождения этих широких полос: 1) отдельные примесные молекулы обладают спектрами из узких БФЛ, но эти молекулы находятся в несколько различающихся локальных условиях, что приводит к неоднородному уширению. 2) Из-за сильного взаимодействия электронов примеси с колебаниями матрицы интенсивность БФЛ мала и в спектре проявляются только широкие ФК. Уширение в этом случае является, в основном, однородным. Для выяснения того, какой из двух случаев реализуется на самом деле, мы осуществили возбуждения флуоресценции перилена кадмийевым лазером ($\lambda = 4415,6\text{\AA}$, ширина линии $0,05 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 1, б и 2, б представлены спектры флуоресценции перилена в ундекане и в этаноле при возбуждении лазером в области 0-0-пере-

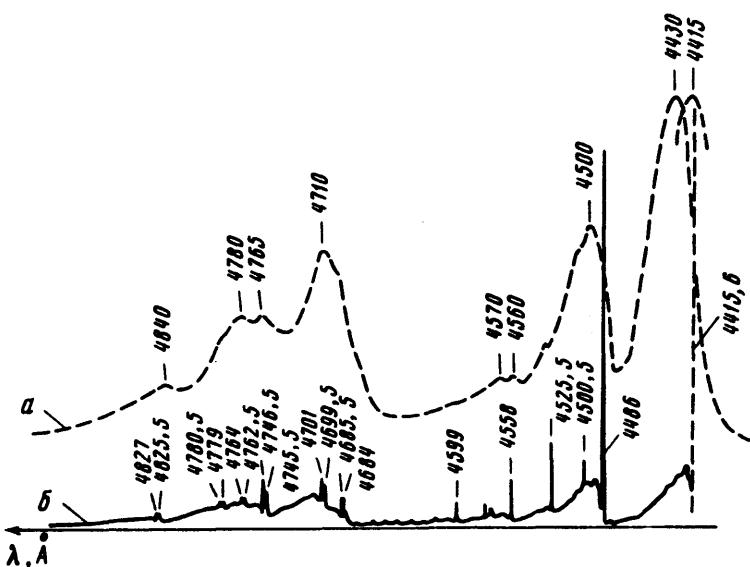


Рис. 1. Спектры флуоресценции перилена в н-ундекане при $4,2^{\circ}\text{K}$: *a* – при обычном возбуждении ($\lambda = 365 \text{ нм}$, ДРШ-1000); *b* – при лазерном возбуждении $\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$. Максимум 4415 \AA принадлежит самой длинноволновой полосе поглощения. Концентрация $\approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Спектрометр ДФС-12

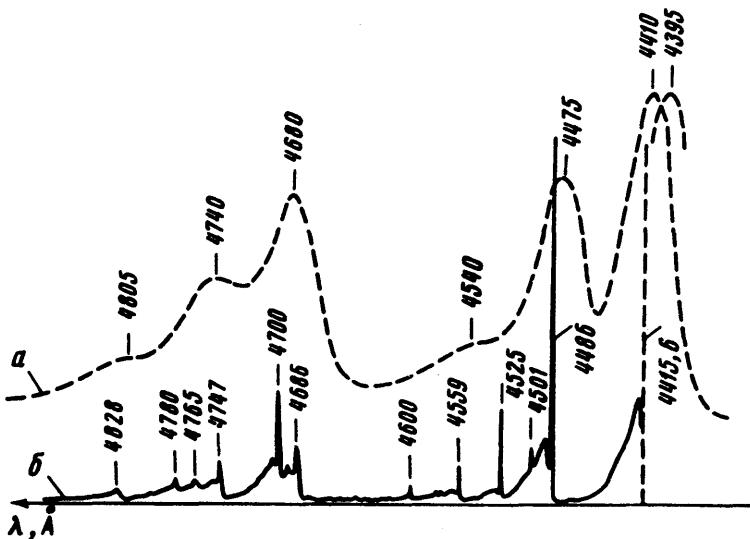


Рис. 2. Спектры флуоресценции перилена в этаноле при $4,2^{\circ}\text{K}$: *a* – при обычном возбуждении; *b* – при лазерном возбуждении

хода. Видно, что в этих спектрах присутствуют удивительно узкие линии, сопровождающиеся с длинноволновой стороны ФК. В результате вибрационного анализа этих спектров (в предположении, что линия 0-0 совпадает по частоте с линией лазера) были найдены следующие основные частоты: $355, 430, 550, 1300, 1370$ и 1580 см^{-1} (три последние в ундинкане расщеплены в дублеты). Все эти частоты являются час-

тотами колебаний молекулы перилена в основном электронном состоянии [4]. Это доказывает, что наблюдаемые в нашем случае узкие линии принадлежат примесным молекулам перилена.

Мы оценили ширину линий 4486 и 4525 \AA . В ундинане ширина первой линии оказалась $\approx 1 \text{ см}^{-1}$. Вторая же линия была существенно уже. В этаноле ширина этих линий была примерно 3 и 2 см^{-1} соответственно.

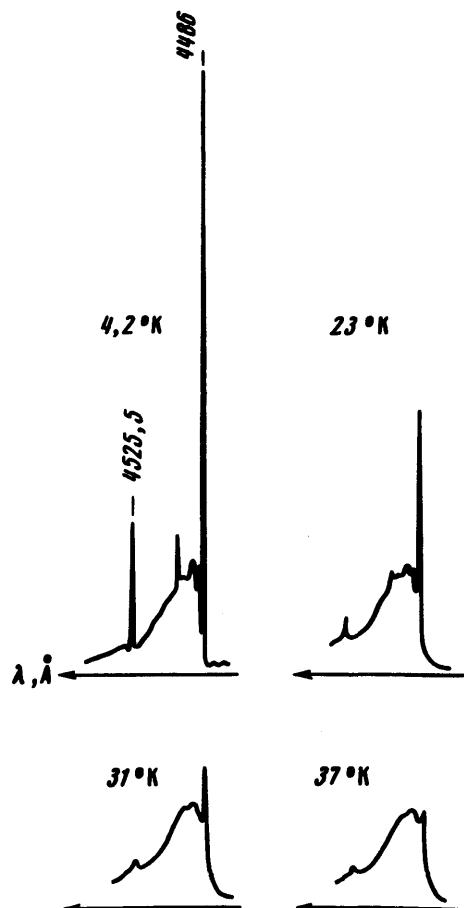


Рис. 3. Участок спектра флуоресценции перилена в н-ундекане при возбуждении кадмиевым лазером ($\lambda = 4415,6 \text{ \AA}$) при четырех различных температурах

Как известно, характерным признаком БФЛ является падение ее интенсивности с повышением температуры. На рис. 3 представлена запись участка спектра флуоресценции перилена в ундинане при четырех различных температурах. Видно, что при повышении температуры интенсивность узких линий резко падает и к 40°K они уже практически исчезают. Совершенно аналогично ведут себя линии в спектре раствора перилена в этаноле.

3. Обратимся теперь к интерпретации полученных результатов. В данном случае нам представляется возможной следующая схема формирования широких спектральных полос. В области перехода $0-0$ у каждой примесной молекулы имеется как узкая интенсивная БФЛ, так и сопровождающее ее ФК (с коротковолновой стороны от БФЛ в поглощении, и с длинноволновой – в испускании). Различия в локальных усло-

виях для разных примесных молекул приводят к разбросу в положениях соответствующих БФЛ и ФК. При этом ширина БФЛ мала, а ширина ФК достаточно велика по сравнению с величиной этого разброса. Поэтому при сложении нескольких узких БФЛ образуется более широкая линия без существенного увеличения интенсивности в максимуме, а при сложении сильно перекрывающихся ФК образуется широкая полоса с большой интенсивностью в максимуме. Хотя у каждого отдельного примесного центра интенсивность БФЛ в максимуме может существенно превышать интенсивность ФК, при сложении многих оптических полос такого рода возникает интенсивная широкая полоса, образованная, в основном, за счет наложения многих ФК. При возбуждении флуоресценции линией лазера мы главным образом затрагиваем лишь те центры, у которых длина волны БФЛ близка к длине волны излучения лазера. Вследствие этого именно эти примесные центры флуоресцируют наиболее интенсивно и в спектре отчетливо обнаруживаются соответствующие им БФЛ. Однако указанная схема нуждается еще в дополнительной экспериментальной проверке.

4. Отметим еще одно обстоятельство. При облучении спиртового раствора перилена при $4,2^{\circ}\text{K}$ светом лазера мощностью 30 мвт в спектре флуоресценции наблюдается падение интенсивности БФЛ с течением времени. При нагревании раствора до 20°K и повторном охлаждении до $4,2^{\circ}\text{K}$ исходный спектр полностью восстанавливается. При ослаблении лазерного излучения в 100 раз падение интенсивности линий практически отсутствует. Это падение при интенсивном облучении может быть связано с двухфотонной ионизацией молекул перилена через триплетное состояние [5]. Чтобы исключить указанный процесс, измерения со спиртовыми растворами проводились при мощности возбуждения $0,3 \text{ мвт}$.

5. В заключение отметим, что эффект появления в спектрах флуоресценции тонкой структуры при монохроматическом возбуждении в области 0-0-перехода открывает новую возможность тонких спектроскопических исследований сложных молекул как в кристаллических, так и в стеклообразных средах. Указанный эффект мы наблюдали также, помимо перилена и в случае некоторых других молекул.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 апреля 1972 г.

Литература

- [1] Э.В.Шпольский. УФН, 77, 321, 1962; 80, 255, 1963.
- [2] К.К.Ребане, П.Саари, Т.Тамм. Изв. АН ЭССР, физика и математика, 19, 251, 1970.
- [3] Р.И.Персонов, И.С.Осадько, Э.Д.Годлев, Е.И.Альшиц. ФТТ, 13, 2653, 1971.
- [4] М.М.Вальдман, Р.И.Персонов. Оптика и спектроскопия, 19, 531, 1965.
- [5] B.Brocklehurst, W.A.Gibbons, F.T.Lang, G.Porter, M.J.Savadatti. Trans. Farad. Soc., 62, 1793, 1966.