

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1975.4.12>

УДК 539.194

Р. АВАРМАА, А. СУЙСАЛУ

## ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ХИНОНОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 77 И 4,2 К

R. AVARMAA, A. SUISALU. KINOONIDE FOSFORESTSENTS TÄHKETES LAHUSTES TEMPERA-  
TUURIL 77 JA 4,2 K

R. AVARMAA, A. SUISALU. PHOSPHORESCENCE OF QUINONES IN SOLID SOLUTIONS AT  
77 AND 4.2 K

1. Хиноны составляют важный класс относительно простых карбонильных соединений. Бензохинон широко используется при изучении реакций фотоокисления хлорофилла [1]. Некоторые производные нафтохинона — витамины К — представляют интерес с точки зрения их биологической активности.

Спектры поглощения и люминесценции хинонов изучались главным образом в кристаллическом состоянии или в стеклообразных растворах. Тонкоструктурные спектры фосфоресценции хинонов в *n*-парафиновых матрицах исследовались Д. Н. Шигориным и его сотрудниками [2-7].

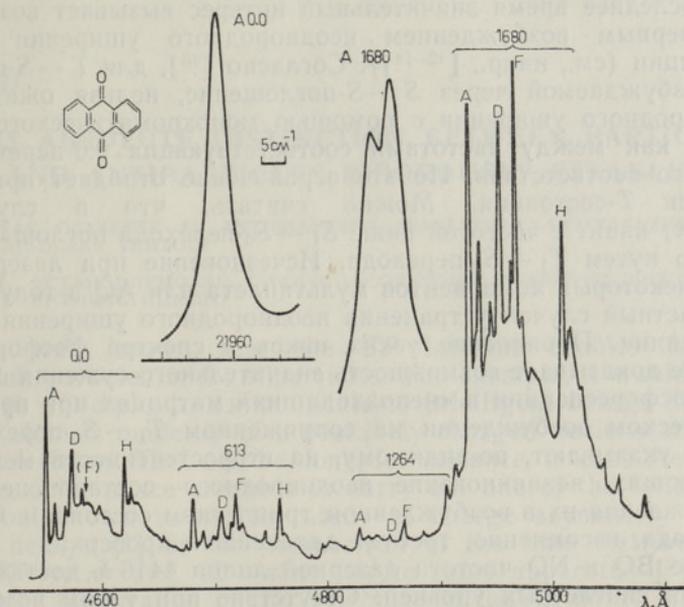
В настоящей работе изучались спектры и времена затухания люминесценции *para*-бензохинона (BQ), 1,4-нафтохинона (NQ) и 9,10-антрахинона (AQ) в разных растворителях при 77 и 4,2 К.

Спектры люминесценции измерялись на спектрометре ДФС-24, возбуждение осуществлялось ртутной лампой ДРШ-1000 через монохроматор ДМР-4 или кадмиевым лазером ЛГ-31. Избирательные спектры возбуждения снимались на установке, состоящей из монохроматора МДР-1 и спектрометра ДФС-12. Времена затухания определялись с помощью анализатора НТА-512В аналогично работе [8].

2. Для хинонов характерно проявление спектра фосфоресценции, состоящего в основном из прогрессии с колебательными интервалами около  $1650 \text{ см}^{-1}$  [2-7]. Частота чисто-электронного  $T_1 - S_0$ -перехода составляет  $18\,500 \text{ см}^{-1}$  в BQ,  $20\,000 \text{ см}^{-1}$  в NQ и  $22\,000 \text{ см}^{-1}$  в AQ; время затухания порядка  $10^{-3} \text{ сек}$ . BQ светится сильно только в смеси *n*-парафинов с толуолом [5], причем спектр фосфоресценции состоит из широких полосок. Как показали наши измерения, ни охлаждение до 4,2 К, ни применение монохроматического лазерного возбуждения ( $\lambda_e = 4416 \text{ Å}$ ) не вызывали заметного сужения полосок. В случае NQ лишь в толуоле при 4,2 К проявились слабые узкие пики — 0.0-линия при  $20\,130 \text{ см}^{-1}$  и два ее повторения с частотой  $1\,650 \text{ см}^{-1}$ .

Наиболее четкие результаты были получены для молекулы AQ. Уже при 77 К в *n*-парафиновых матрицах в спектре фосфоресценции AQ при возбуждении линиями ртути 313 и 365 нм наблюдалась довольно тонкая структура [2,6]. Были измерены также спектры возбуждения ( $\nu_{00} \approx 23\,300 \text{ см}^{-1}$ ) фосфоресценции, в которых найдено расщепление  $S_1$ -уровня на  $80 \text{ см}^{-1}$  (ср. [9]). При 4,2 К наиболее богатую и узколинейчатую структуру мы обнаружили в матрице толуола (рисунок). В спектре повторяются мультиплеты типа Шпольского, состоящие из десятка линий шириной около  $4 \text{ см}^{-1}$ ; основную прогрессию образует колебание с частотой  $1680 \text{ см}^{-1}$  и ангармонизмом  $25 \text{ см}^{-1}$ . Аномально ведет себя *F*-компонент мультиплетов — в 0.0-группе его не видно, а

во всех вибронных группах  $F$ -линия является самой интенсивной (рисунок). Были измерены  $\tau$  для шести отдельных линий спектра фосфоресценции. У большинства линий  $\tau$  составляло 2 мсек, а у  $F$ -компонента заметно больше — 3,5 мсек.



Участок спектра фосфоресценции AQ в толуоле при  $T = 4,2$  К. Возбуждение широкой ртутной линией 365 нм. Отдельно в расширенном масштабе показаны контуры одного из компонентов 0.0-мультиплета и его колебательного повторения с частотой 1680  $\text{см}^{-1}$ .

Аналогичный спектр люминесценции был получен при возбуждении AQ в толуоле лазерной линией 4416 Å, частота которой ниже  $S_1 - S_0$ -перехода. При лазерном возбуждении происходит некоторое перераспределение интенсивностей между компонентами мультиплетов: ослабляется  $A$ -серия и усиливается  $D$ -серия, а  $H$ -компоненты практически исчезают.

Спектр фосфоресценции AQ в этиловом спирте при 4,2 К (как и при 77 К) в случае широкополосного возбуждения состоит из полосок шириной около 300  $\text{см}^{-1}$ . При лазерном возбуждении на сильном сплошном фоне видно несколько пиков шириной  $\approx 50 \text{ см}^{-1}$ , по длинам волн расположенных примерно на месте  $A$ -серии в толуоле.

3. Любопытным представляется обнаруженное нами различие  $\tau$  для отдельных компонентов мультиплета в спектре фосфоресценции AQ в толуоле. Большая величина  $\tau$  и отсутствие 0.0-линии в  $F$ -серии указывают на усиление запрета  $T_1 - S_0$ -перехода для равновесных состояний ядер у типа центров, ответственных за возникновение  $F$ -компонентов. Так как матрица толуола не содержит тяжелых ядер, заметно влияющих на вероятности интеркомбинационных переходов, можно предположить, что излучательный  $T_1 - S_0$ -переход в AQ запрещен также по орбитальной симметрии\*. Запрещенный характер перехода\*\* выражается

\* Действительно, в молекуле BQ дипольные переходы из нижних триплетных состояний ( $^3A_u$  и  $^3B_{1g}$  [ $^{10}$ ]) в основное ( $^1A_{1g}$ ) запрещены по симметрии.

\*\* Для разрешенных переходов, когда применимо приближение Кондона, в колебательных прогрессиях должно наблюдаться пуассоновское распределение [ $^{11}$ ].

также в относительной слабости 0.0-линий для других компонентов и в других матрицах. По-видимому,  $F$ -компоненты мультиплетов принадлежат к типу примесных молекул АQ, которые в отличие от других типов находятся в симметричном окружении в матрице.

4. В последнее время значительный интерес вызывает возможность снятия лазерным возбуждением неоднородного уширения спектров флуоресценции (см., напр., [12-14]). Согласно [15], для  $T-S$ -фосфоресценции, возбуждаемой через  $S-S$ -поглощение, нельзя ожидать снятия неоднородного уширения с помощью монохроматического возбуждения, так как между частотами соответствующих 0.0-переходов нет однозначного соответствия. Но это ограничение отпадает при прямом возбуждении  $T$ -состояния. Можно считать, что в случае АQ ( $\tau \approx 2$  мсек) квант с частотой ниже  $S_1-S_0$ -перехода поглощался непосредственно путем  $T_1-S_0$ -перехода. Исчезновение при лазерном возбуждении некоторых компонентов мультиплета для АQ в толуоле представляет частный случай устранения неоднородного уширения спектров фосфоресценции. Проявление узких пиков в спектре фосфоресценции АQ в спирте доказывает возможность значительного сужения структуры спектров фосфоресценции в «неподходящих» матрицах при прямом монохроматическом возбуждении на сопряженном  $T_1-S_0$ -переходе. Эти результаты указывают, по-видимому, на второстепенность механизмов, предполагающих возникновение неоднородного состава центров во время нахождения их в возбужденном триплетном состоянии. Общность такого вывода, несомненно, требует дальнейшей проверки.

В случае ВQ и NQ частота лазерной линии 4416 Å достаточна для возбуждения синглетных уровней. Отсутствие при таком возбуждении явного сужения спектров фосфоресценции согласуется с выводами работы [15].

Авторы благодарны К. К. Ребане за полезные замечания по поводу затронутых в данном исследовании проблем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеев В. Б., Молекулярная фотоника, Л., 1970, с. 178.
2. Нурмухаматов Р. Н., Шигорин Д. Н., ЖФХ, 35, 72 (1961).
3. Щеглова Н. А., Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., ЖФХ, 36, 1938 (1962).
4. Щеглова Н. А., Шигорин Д. Н., ЖФХ, 38, 1261 (1964).
5. Щеглова Н. А., Шигорин Д. Н., Якобсон Г. Г., Тушишвили Л. Ш., ЖФХ, 43, 1984 (1969).
6. Шигорин Д. Н., Тушишвили Л. Ш., Щеглова Н. А., Докунихин Н. С., ЖФХ, 45, 511 (1971).
7. Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., Опт. и спектр., 36, 798 (1974).
8. Авармаа Р. А., Опт. и спектр., 32, 959 (1972).
9. Sidman J. W., J. Amer. Chem. Soc., 78, 4567 (1956).
10. Hochstrasser R. M., Johnson L. W., Trommsdorff H. P., Chem. Phys. Letters, 21, 251 (1973).
11. Ребане К. К., Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, М., 1968.
12. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Харламов Б. М., ЖЭТФ, 65, 1825 (1973).
13. Ребане К. К., Авармаа Р. А., Гороховский А. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 39, 1793 (1975).
14. Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 23, 238 (1974).
15. Тамм Т. В., Saari P. M., Chem. Phys. Letters, 30, 219 (1975).