EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED.
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR.
PHYSICS * MATHEMATICS

1987, 36, 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.1987.4.04

УДК 535.371

Т. РЕЙНОТ, Ю. СУББИ, Я. ААВИКСОО

ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛ ХИНИЗАРИНА В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ И В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАТРИЦЕ

(Представил К. К. Ребане)

1. Введение

В последнее время в связи с появлением метода получения свободных охлажденных молекул в сверхзвуковой струе [1] существенно возрос интерес к проблематике колебательной релаксации в возбужденном электронном состоянии больших молекул. Эти процессы отражаются прямым образом в спектре резонансного вторичного свечения (РВС), исследование которого в примесных центрах привело к обнаружению горячей люминесценции (ГЛ) [2, 3] — свечения, которое испускается в ходе колебательной релаксации. Исследование ГЛ позволило выяснить характерные времена и эффективные каналы колебательной релаксации и проводилось в ряде конденсированных систем [4]. Для ароматических молекул в матрицах Шпольского определенные времена распада основных внутримолекулярных колебаний лежат в пикосекундном диапазоне [5]. Исследования РВС свободных молекул в струях привели к заключению, что характер релаксационных процессов в этом случае определяется избытком колебательной энергии и условиями возбуждения [6]. Для самых низколежащих колебательных состояний (в случае свободных молекул) перераспределения колебательной энергии не происходит и свет испускается из первоначального (резонансного) колебательного состояния. В случае высоколежащих начальных состояний в области, где плотность вибронных состояний высокая, перераспределение (расплывание) колебательной энергии происходит быстро, и времена затухания соответствующих линий лежат в пикосекундном диапазоне. В промежуточных случаях временное поведение более сложное и может наблюдаться кинетика типа квантовых биений [7]. Следует отметить, что наблюдаемая динамика вибронного возбуждения подчиняется известной теореме Фока—Крылова [8], которая лежит в основе понимания динамической (нетермодинамической) релаксации. Применительно к релаксации примесного центра этот подход был развит в [9].

В этом контексте возникает фундаментальный вопрос: как идут процессы колебательной релаксации в одной и той же молекуле в разных окружениях или в чем заключается роль матрицы при распаде колебательного возбуждения [3, 9]. В настоящей работе проведено сравнение спектров ГЛ молекулы хинизарина, в сверхзвуковой струе аргона [10] и в замороженном растворе *н*-октана. Прямым временным разрешением свечения горячих линий определены соответствующие времена релаксации возбужденных состояний.

Отметим, что работ по прямому временному наблюдению колеба-

тельной релаксации больших молекул в матрицах пока крайне мало — исследовались молекулы перилена [11], антрацена [12] и тетрацена [13] в матрицах Шпольского и молекулы нафтазарина в матрицах неона и аргона [14]. Для систем Шпольского получены характерные времена релаксации полносимметричных Франк—Кондоновских колебаний в пределах десятков пикосекунд. Для нафтазарина в неоне зарегистрированы времена, достигающие 320 пс [15]. В [16] исследовались большие Ван-дер-Ваальсовские комплексы тетрацена в струях (до 200 молекул аргона) и сделан вывод, что время распада внутримолекулярного колебания тетрацена (ν=300 см$^{-1}$) лежит в наносекундной области. Таким образом, для близких ароматических молекул измеренные времена распада первых, низколежащих колебательных состояний отличаются на несколько порядков в зависимости от окружения. Выявление закономерностей такой зависимости пока еще предстоит.

2. Методика эксперимента

Хинизарин (1,4-диокси-9,10-антрахинон) очищался перекристаллизацией из раствора *н*-гептана с последующей 110-кратной зонной плавкой. Растворы хинизарина в *н*-октане (концентрация 10^{-3} моль/л) быстро охлаждались в иммерсионном гелиевом криостате, который откачивался ниже λ-точки. Спектры возбуждались непрерывным лазером на красителе кумарин-102, накачиваемом ультрафиолетовой линией (413 нм) криптонового лазера. В экспериментах с временным разрешением лазер работал в режиме синхронной накачки и выдавал перестраиваемые от 470 до 530 нм 5 пс импульсы с частотой повторения 80 МГц и средней мощностью 10 мВт. Ширина линии лазера была 3 см$^{-1}$. Стационарные спектры хинизарина в матрице Шпольского измерялись системой счета фотонов через монохроматор ДФС-12, спектры свечения свободных молекул в струе регистрировались через монохроматор МДР-2. Установка сверхзвуковой струи описана в [17]. Температура камеры сопла (диаметр сопла 150 мкм) составляла 120—180 °С, давление аргона — 190 торр. Для временных измерений с пикосекундным разрешением использовались спаренный монохроматор с вычитанием дисперсии (спектральное разрешение 6 см$^{-1}$) [18], электронно-оптическая камера с синхронной разверткой и оптический многоканальный анализатор. Полуширина временной аппаратной функции всей системы 10 пс.

3. Результаты и обсуждение

Спектры флуоресценции хинизарина в струе [10, 17, 19] и в матрице [20, 21] обладают богатой вибронной структурой по полносимметричным (A_1) колебаниям. Самые интенсивные линии флуоресценции соответствуют колебаниям с участием квазиароматических циклов, возникающих благодаря внутримолекулярной водородной связи [21]. Соответствующие безразмерные стоксовые потери меньше единицы, т. е. самые большие факторы Франка—Кондона имеют переходы без изменения колебательного состояния (или с изменением соответствующих квантовых чисел на единицу). Ярко выраженные резонансы Ферми (РФ) в спектре возбуждения свободных молекул и сильное перепутывание нормальных координат при электронном переходе свидетельствуют о сильной негармоничности колебаний молекулы.

Нас интересовали в первую очередь нижние колебательные состояния, для которых в свободных молекулах перераспределения энергии

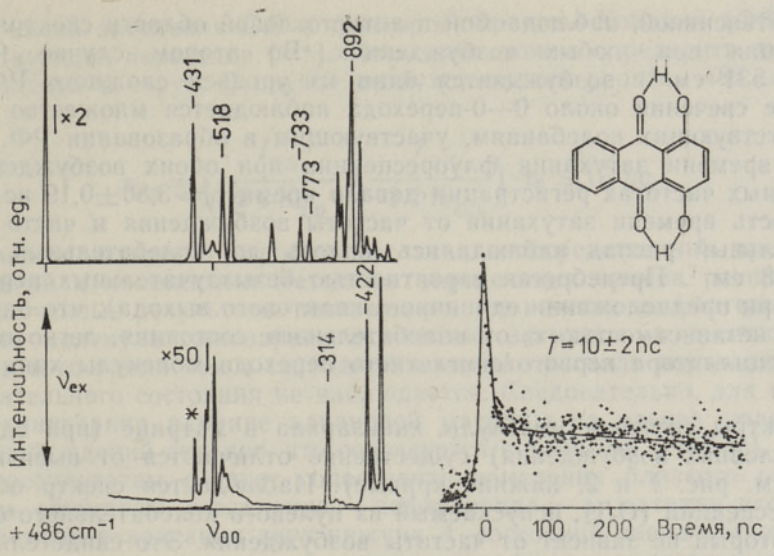

Рис. 1. Слева: спектры свечения молекулы хинизарина в сверхзвуковой струе аргона (сверху) и в матрице *н*-октана (T=1,8 К, снизу) при возбуждении на колебательный подуровень 486 см$^{-1}$. Цифры над пиками обозначают частоты участвующих в переходе A_1 колебаний. На нижней части рисунка бесфононная линия сильно реабсорбирована. Справа: временной ход свечения молекулы в матрице на частоте линии горячей люминесценции (в спектре отмечена звездочкой).

не происходит и в спектре флуоресценции проявляются только линии, исходящие из непосредственно возбуждаемого состояния. На верхних кривых рис. 1 и 2 изображены спектры свечения хинизарина в струе аргона при возбуждении на полносимметричные колебательные уровни ν_1'=486 см$^{-1}$ и ν_2'=531 см$^{-1}$ (ν_{00}=19 917 см$^{-1}$). В первом случае в спектре флуоресценции в антистоксовой относительно 0—0-перехода области появляется несколько сильных линий, из которых самая коротковолновая (переход $S_1(v=486)\rightarrow S_0(v=431)$) является также са-

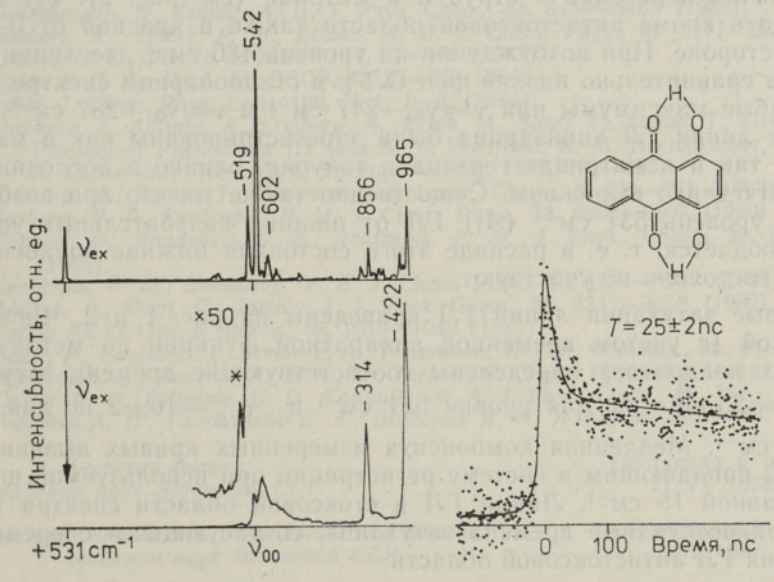

Рис. 2. То же самое, что и на рис. 1. Возбуждение на колебательный подуровень 531 см$^{-1}$.

мой интенсивной, наблюдаемой в антистоксовой области спектра флуоресценции при любых возбуждениях. Во втором случае ($\nu_{возб}=\nu_{00}+531$ см$^{-1}$) возбуждается один из уровней сложного РФ, и в спектре свечения около 0—0-перехода наблюдается множество линий, соответствующих колебаниям, участвующим в образовании РФ. Измерение времени затухания флуоресценции при обоих возбуждениях и на разных частотах регистрации давало время $\tau_0=3{,}80\pm0{,}19$ нс. Независимость времени затухания от частоты возбуждения и чисто экспоненциальный распад наблюдались вплоть до колебательных частот $\nu\approx1243$ см$^{-1}$. Пренебрегая вероятностью безызлучательных переходов (т. е. при предположении единичного квантового выхода), что оправдывается независимостью τ_0 от колебательного состояния, легко оценить силу осциллятора первого синглетного перехода молекулы хинизарина $F=1{,}0$.

Спектры свечения молекулы хинизарина в матрице (при одинаковых условиях возбуждения) существенно отличаются от вышеописанных (см. рис. 1 и 2, нижние кривые). Наблюдается спектр обычной люминесценции (ОЛ), испускаемый из нулевого колебательного состояния, который не зависит от частоты возбуждения. Это свидетельствует о быстром ходе колебательной релаксации в данном случае. Время затухания линий люминесценции $\tau_0=3{,}1\pm0{,}2$ нс. Сокращение времени распада по сравнению с временем распада в свободной молекуле обязано увеличению коэффициента преломления окружения и сдвигу частоты перехода.

Наряду с линиями обычной люминесценции в антистоксовой относительно 0—0-перехода области ($\nu_{00}=19\,113$ см$^{-1}$ в октане) видны слабые (обратим внимание на изменение масштаба на рис. 1 и 2) линии, которые соответствуют горячим переходам из первоначально возбужденных колебательных подуровней (ГЛ). Основой такой интерпретации служат совпадение частот наблюдаемых линий с частотами, вычисленными по известным колебательным частотам в S_0- и S_1-состояниях, а также спектры возбуждения этих линий. Отметим, что четкий РФ, наблюдаемый в струе и смешивающий состояния на протяжении 15 см$^{-1}$, в матрице не наблюдается и это нарушает прямое соответствие горячих переходов в струе и в матрице (см. рис. 2). ГЛ можно наблюдать кроме антистоксовой области также в красной от 0—0-перехода стороне. При возбуждении на уровень 486 см$^{-1}$ две линии попадают на сравнительно низкий фон ОЛ и в стационарном спектре видны как слабые максимумы при $\nu=\nu_{00}-247$ см$^{-1}$ и $\nu=\nu_{00}-287$ см$^{-1}$. Одни и те же линии ГЛ хинизарина были зарегистрированы как в матрице октана, так и в матрицах гептана и толуола, однако в последних они менее отчетливо выражены. Существенно также то, что при возбуждении на уровень 531 см$^{-1}$ (A_1) ГЛ от нижних колебательных уровней не наблюдается, т. е. в распаде этого состояния нижние полносимметричные состояния не участвуют.

Кривые затухания линий ГЛ приведены на рис. 1 и 2. Численной подгонкой (с учетом временной аппаратной функции по методу наименьших квадратов) определены соответствующие времена затухания — $\tau_{ГЛ}=25\pm4$ пс для уровня 531 см$^{-1}$ и $\tau_{ГЛ}=10\pm2$ пс для уровня 486 см$^{-1}$. Медленная компонента измеренных кривых вызвана фоном ОЛ, попадающим в систему регистрации при используемой ширине щели равной 15 см$^{-1}$. Линии ГЛ в стоксовой области спектра также имели пикосекундные времена затухания, согласующиеся с временами затухания ГЛ антистоксовой области.

Для независимой оценки времени жизни колебательного состояния можно использовать отношение интенсивностей линий ГЛ и ОЛ с уче-

том времени затухания ОЛ и факторов Франка—Кондона (ФФК) соответствующих переходов [2–4]. Последние можно определить из спектров молекул в струе. В случае возбуждения на уровень 486 $см^{-1}$ мы имеем

$$\tau_{гл} = \left(\frac{I_{гл}}{ФФК_{гл}} \Big/ \frac{I_{ол}}{ФФК_{ол}} \right) \cdot \tau_0 \simeq 15 \text{ пс},$$

что свидетельствует о хорошем согласии непосредственных временных измерений с косвенными методами определения времен распада.

Полученные результаты показывают, что нижние колебательные состояния молекулы хинизарина в *н*-октане затухают за десятки пикосекунд, в то время как в свободной молекуле распада первоначального колебательного состояния не наблюдается. Следовательно, для молекул типа хинизарина влияние алкановой матрицы на распад колебательных возбуждений сильное, что согласуется с данными [11, 12, 13]. Однако этим результатам следует сопоставить измерения близкого по физическим свойствам соединения — нафтазарина — в матрице неона [14], где времена релаксации двух нижних A_1-состояний равны 250 и 320 пс. Столь заметная зависимость времен релаксации родственных соединений требует дальнейшего исследования, в первую очередь измерения времен затухания ГЛ хинизарина в матрицах благородных газов.

Авторы благодарны К. К. Ребане и П. Саари за обсуждение и замечания, а также Э. Рейнот за очистку веществ и изготовление образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Levy, D. H.* Ann. Rev. Phys. Chem., **31**, 197—225 (1980).
2. *Ребане К., Саари П.* Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **17**, № 4, 241—244 (1968).
3. *Saari, P., Rebane, K.* Solid State Commun., **7**, 897—890 (1969).
4. *Rebane, K., Saari, P.* J. Lumin., **16**, 223—243 (1978).
5. *Tamm, T., Saari, P.* Chem. Phys., **40**, № 3, 311—319 (1979).
6. *Bloembergen, N., Zewail, A. H.* J. Phys. Chem., **88**, 5459—5465 (1984).
7. *Lambert, W., Felker, P. M., Zewail, A. H.* J. Chem. Phys., **81**, 2217—2232 (1984).
8. *Крылов Н. С., Фок В. А.* ЖЭТФ, **17**, 93—108 (1947).
9. *Пурга А. П.* Тр. ИФА АН ЭССР, **27**, 57—68 (1964).
10. *Subbi, J.* Chem. Phys. Lett., **109**, № 1, 1—6, (1984).
11. *Aaviksoo, J., Anijalg, A., Freiberg, A., Lepik, M., Saari, P., Tamm, T., Timpmann, K.* Picosecond Phenomena III (eds K. B. Eisenthal, R. M. Hochstrasser, W. Kaiser, A. Laubereau). New York, Springer-Verlag, 1982, 192—195.
12. *Freiberg, A., Tamm, T., Timpmann, K.* Laser. Chem., **3**, 249—261 (1983).
13. *Barbara, P. F., Rentzepis, P. M.* J. Chem. Phys., **72**, 6802—6807 (1980).
14. *Huppert, D., Bondybey, V. E., Rentzepis, P. M.* J. Phys. Chem., **89**, 5811—5815, (1985).
15. *Rentzepis, P. M., Bondybey, V. E.* J. Chem. Phys., **80**, 4727—4737 (1984).
16. *Amirav, A., Even, U., Jortner, J.* J. Phys. Chem., **86**, 3345—3358 (1982).
17. *Субби Ю. О.* Опт. и спектр., **58**, 1043—1049 (1985).
18. *Saari, P., Aaviksoo, J., Freiberg, A., Timpmann, K.* Opt. Commun., **39**, 94—98 (1981).
19. *Smulevich, G., Amirav, A., Even, U., Jortner, J.* Chem. Phys., **73**, 1—18 (1982).
20. *Carter, T. P., Gillespie, G. D., Connolly, M. A.* J. Phys. Chem., **86**, 192—196 (1982).
21. *Аношин А. Н., Гастилович Е. А., Шигорин Я. Н.* ЖФХ, **54**, 2474—80 (1980).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/VI 1986

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Переработанный вариант
3/II 1987

T. REINOT, J. SUBBI, J. AAVIKSOO

KINISARIINIMOLEKULI KUUM LUMINESTSENTS ÜLEHELIKIIRUSLIKUS JOAS JA MADALATEMPERATUURILISES MAATRIKSIS

On uuritud kinisariinimolekuli võnkerelaksatsiooniprotsesse *n*-oktaani maatriksis ja ülehelikiiruslikus joas. Mõlemal juhul on registreeritud kuuma luminestsentsi spektrid; otsese ajalise lahutusega on mõõdetud vastavad relaksatsiooniajad ning ära näidatud relaksatsiooniprotsesside olulised erinevused joas ja maatriksis.

T. REINOT, J. SUBBI, J. AAVIKSOO

HOT LUMINESCENCE OF A QUINIZARINE IN SUPERSONIC JET AND LOW-TEMPERATURE MATRIX

Vibrational relaxation processes of the quinizarine molecule have been studied in supersonic expansion and in *n*-octane Spol'skii matrix. The hot luminescence spectra have been measured with direct temporal resolution. Lifetimes of 10 and 25 ps have been found for the vibrational levels at 486 and 531 cm^{-1} in matrix. For the corresponding vibrations in free molecule no relaxation was observed — all emission was hot and decayed with radiational lifetime 3.8 ns.