

08,09

Влияние концентрации, температуры и скорости замораживания на параметры фосфоресценции аценафтена в матрицах н-гексана

© Н.В. Жданова, М.И. Дерябин

Северо-Кавказский федеральный университет,
Ставрополь, Россия

E-mail: zhdanova_n@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 30 октября 2014 г.

В окончательной редакции 25 сентября 2015 г.)

Исследовано влияние концентрации, температуры и скорости замораживания на спектры, кинетику и интенсивность фосфоресценции аценафтена в поликристаллических матрицах н-гексана. Установлены особенности трансформации квазилиний спектра фосфоресценции молекул, внедренных в кристаллическую решетку н-гексана, в широкие молекулярные полосы при высоких концентрациях раствора ($\sim 10^{-1}$ mol/l).

Показано, что причиной наблюдаемой трансформации квазилинейчатого спектра может быть искажение кристаллической решетки н-гексана при высоком содержании внедренных в нее молекул аценафтена.

1. Введение

Как известно, спектры люминесценции сложных органических молекул в замороженных кристаллических н-парафиновых растворах при 77 К состоят либо из узких квазилиний (эффект Шпольского) [1,2], либо из сравнительно широких полос, подобных спектрам стеклообразных растворов [1]. Считается, что за квазилинейчатые спектры ответственны примесные молекулы, внедренные в кристаллическую решетку н-парафинов, а спектры, представленные широкими полосами, принадлежат излучению молекул, вытесненных в различного рода дефекты [1,3]. Отметим, что н-парафиновые матрицы, в которых наблюдаются квазилинейчатые спектры при низких температурах, получили название матриц Шпольского. Эффект Шпольского и матрицы Шпольского находят широкое применение в научных исследованиях и в настоящее время [2,4]. Однако влияние концентрации внедренных молекул на кристаллическую матрицу, а следовательно, и на спектры примесных молекул изучено недостаточно, хотя такое влияние возможно и его необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов. Так, в работе [5] было показано, что квазилинии спектра фосфоресценции молекул аценафтена, внедренных в кристаллическую решетку н-гексана при 77 К, трансформируются в широкие полосы ($180\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) при концентрациях раствора порядка 10^{-1} mol/l. Для выяснения природы этой трансформации и установления условий ее появления необходимы экспериментальные данные о концентрационной и температурной зависимостях интенсивности, спектров и кинетики фосфоресценции аценафтена в матрицах н-гексана.

2. Методика эксперимента

Использовались аценафтен и гексан марки ХЧ. Раствор в кварцевой трубочке с толщиной стенок 0.2 mm и

внутренним диаметром 3 mm быстро замораживался при погружении в жидкий азот или медленно замораживался над его поверхностью.

Люминесценция исследованных растворов возбуждалась светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000 с фильтром, выделяющим область 290–320 nm. Спектры и контур 0–0-полосы многократно записывались на спектрометре ДФС-12. Ширина аппаратной функции была в пределах $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$.

При исследовании температурной зависимости интенсивности фосфоресценции измерялась интегральная интенсивность 0–0-полосы, нормированная на единицу при 77 К. Это не оказывало влияния на точность измерений, поскольку повышение температуры не влияло на распределение интенсивности между электронно-колебательными полосами спектра фосфоресценции аценафтена. Изменение температуры происходило в результате испарения азота под образцом. Образец при этом находился внутри массивного медного цилиндра. Температура измерялась медь-константановой термопарой, помещенной в замороженный раствор. Точность измерений температуры была 2 К. Изменения температуры за время записи контура 0–0-полосы не превышали 3 К. Для установления формы контура 0–0-полосы спектра 3 на рис. 1 при 77 К использовались соответствующие аналитические выражения

$$I = \frac{I_0}{1 + \alpha^2(\nu - \nu_0)^2}, \quad (1)$$

$$I = I_0 \exp[-b^2(\nu - \nu_0)^2] \quad (2)$$

для лоренцевой и гауссовой кривых соответственно.

Согласно (1) и (2), линейная зависимость и отклонение от нее в координатах $\sqrt{I_0/I - 1} \propto (\nu - \nu_0)$ для лоренцевой и $\sqrt{\ln(I_0/I)} \propto (\nu - \nu_0)$ для гауссовой кривых позволяли судить о форме контура 0–0-полосы. Вследствие искажения крыльев 0–0-полосы крыльями соседних полос нижняя часть контура (до 0.2 его высоты) не анализировалась.

Относительная заселенность триплетных уровней, ответственных за излучение в различных участках контура 0–0-полосы, определялась по известной из литературы формуле [6]

$$q = (\tau_r - \tau_i) / \tau_r, \quad (3)$$

где q — величина, показывающая долю молекул в триплетном состоянии от общего числа молекул, излучающих в регистрируемом интервале длин волн; τ_r и τ_i — времена затухания и разгорания фосфоресценции соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

Спектр фосфоресценции аценафтена в н-гексане при 77 К для различных концентраций и быстрого замораживания представлен на рис. 1. В зависимости от концентрации аценафтена в спектре преобладают либо квазилинии, либо полосы. Затухание интенсивности всех трех спектров фосфоресценции является экспоненциальным. При концентрации 10^{-5} mol/l преобладают полосы (спектр 1), смещенные в коротковолновую область на 50 cm^{-1} относительно квазилиний (спектр 2). Ширина 0–0-полосы спектра 1 составляет около 95 cm^{-1} . Время затухания излучения для данного спектра $\tau_{1r} = 2.55 \text{ s}$. При нагревании необезгаженного раствора наблюдается резкое падение интенсивности спектра 1 в температурной области 95–110 К (рис. 2). Данный вид тушения хорошо изучен [3]. Известно, что он обусловлен тушением молекулами кислорода триплетных возбуждений органических молекул, вытесненных в полости микрокристаллов н-парафинов. Это подтверждает и влияние скорости замораживания на интенсивность спектра 1. Интенсивность его полос возрастает относительно квазилиний (рис. 3) при медленном замораживании. Механизмы образования центров, ответственных за спектры 1

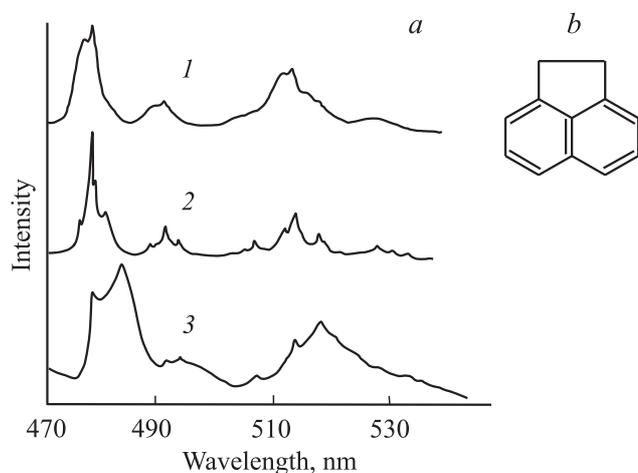


Рис. 1. а) Спектр фосфоресценции аценафтена в н-гексане при различных концентрациях ($T = 77 \text{ K}$, быстрое замораживание): $C = 10^{-5}$ (1), 10^{-3} (2) и $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ (3). б) Структурная формула аценафтена.

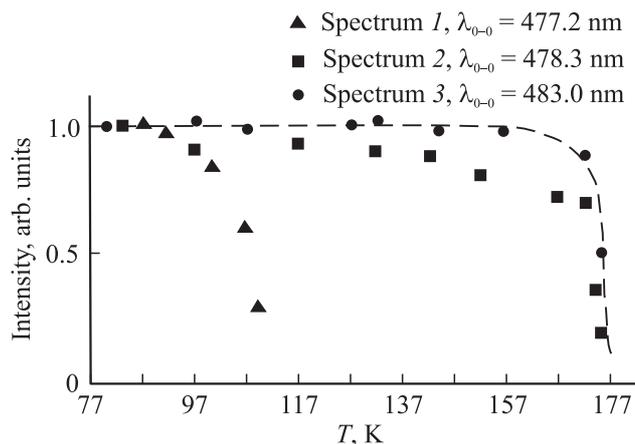


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности спектров фосфоресценции аценафтена в н-гексане, представленных на рис. 1.

и 2 для раствора аценафтена в н-гексане, исследовались ранее [7] по спектрам флуоресценции. Наши выводы и результаты изучения влияния концентрации совпадают с выводами авторов [7]. В излучении флуоресценции не наблюдалось спектра, подобного спектру 3, при высоких концентрациях раствора. По-видимому, это связано с тем, что авторы [7] использовали медленное замораживание раствора.

Интенсивности спектров 2 и 3 не испытывают кислородного тушения в температурной области 95–110 К (рис. 2). Это указывает на положение излучающих молекул внутри кристалликов н-гексана [3]. Различная ширина полос, смещение спектров относительно друг друга, разное время затухания ($\tau_{2r} = 2.82 \text{ s}$ и $\tau_{3r} = 2.65 \text{ s}$) указывают на различие условий, в которых находятся молекулы аценафтена, ответственные за эти два спектра, внутри кристаллической решетки н-гексана.

Квазилинейчатый спектр 2 при 77 К имеет мультиплетную структуру (рис. 4), состоящую из четырех компонент, соответствующих 0–0-переходу, с длинами волн 476.1, 478.3, 478.6 и 480.5 nm. Полуширина квазилинии наиболее интенсивной компоненты (478.3 nm) составляет около 10 cm^{-1} . В процессе нагревания квазилинии уширяются, структура мультиплета перестает разрешаться, и он превращается в бесструктурную полосу (рис. 4) с полушириной 180 cm^{-1} при 115 К. Эта величина близка к расстоянию между коротковолновой и длинноволновой компонентами мультиплета, равному 190 cm^{-1} . Интегральная интенсивность 0–0-мультиплета при этом не изменяется. Смещение максимума 0–0-полосы при 115 К относительно максимума наиболее интенсивной компоненты мультиплета (478.3 nm) не превышает 15 cm^{-1} . Связано ли наблюдаемое уширение квазилиний с уширением бесфонных линий или обусловлено перекачкой интенсивности в фонные крылья [8], объяснить, основываясь на этих результатах, нельзя. Однако они позволяют предположить возможные причины появления спектра 3.

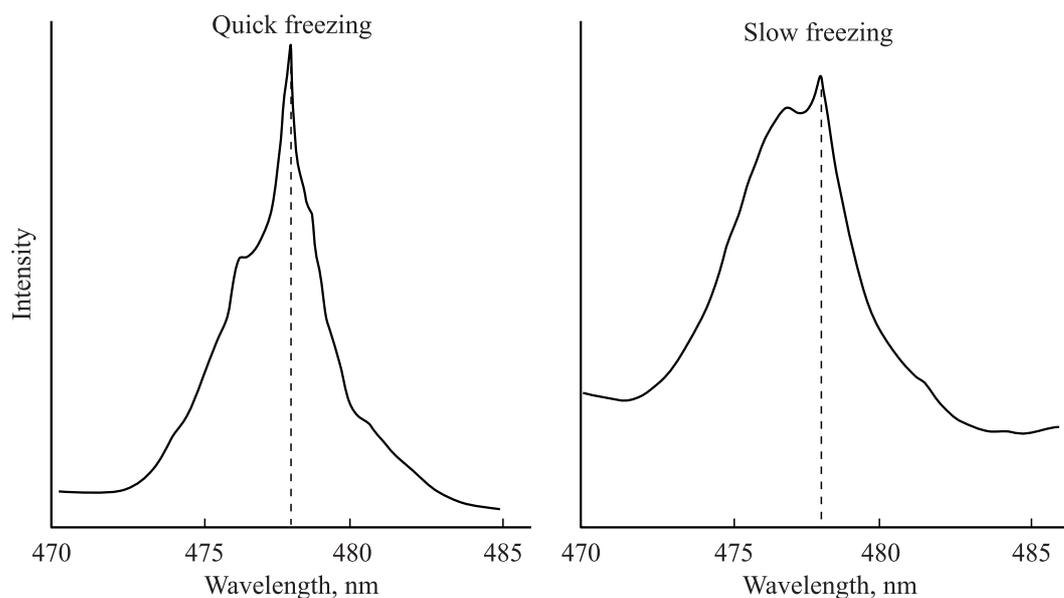


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности 0–0-полосы спектра 1 ($\lambda_{0-0} = 477.2$ nm) и квазилинии спектра 2 ($\lambda_{0-0} = 478.3$ nm) фосфоресценции аценафтена от скорости замораживания ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

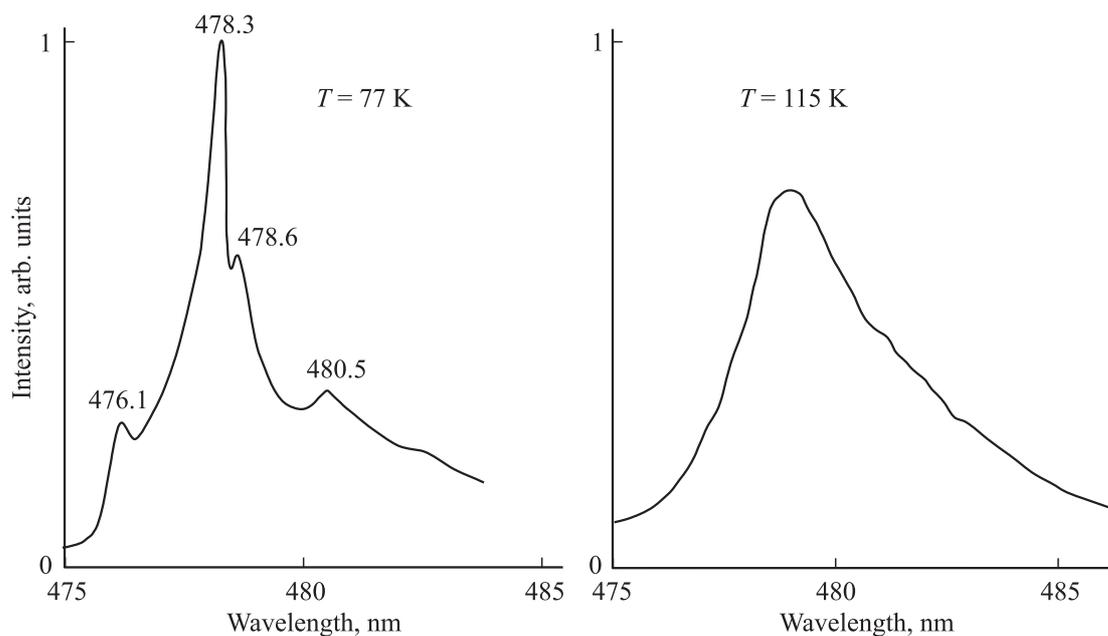


Рис. 4. 0–0-мультиплет квазилинейчатого спектра 2 фосфоресценции аценафтена в н-гексане при 77 и 115 K ($C = 10^{-3}$ mol/l).

Спектр 3 появляется при высоких концентрациях (порядка 10^{-1} mol/l) и быстром замораживании. При медленном замораживании полосы спектра 3 исчезают и наблюдается квазилинейчатый спектр (рис. 5) с интенсивностью, соответствующей интенсивности квазилинейчатого спектра для более низкой концентрации. Ширина 0–0-полосы (220 cm^{-1}) и ее смещение (225 cm^{-1}) относительно наиболее интенсивной квазилинии близки к расстоянию между длинноволновой и коротковолновой компонентами мультиплета квазилинейчатого спектра.

0–0-полоса и электронно-колебательные полосы спектра 3 при 77 K в пределах ошибки измерения смещены на одну и ту же величину относительно соответствующих квазилиний спектра 2. Последнее означает, что сдвиг спектра 3 определяется смещением электронного уровня молекул аценафтена. Смещение спектра 3, ширина и форма контура его 0–0-полосы при 77 K не зависят от концентрации. Относительная заселенность триплетных уровней не зависит от их положения в пределах уширенной 0–0-полосы и равна 0.28. Постоянство

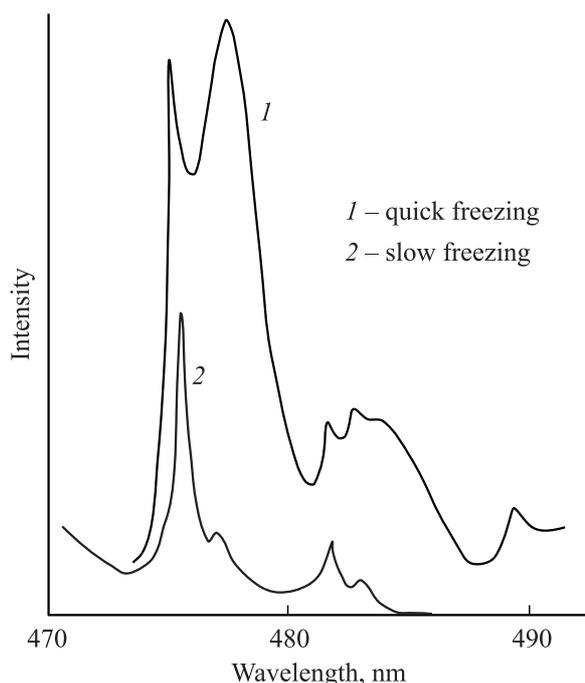


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности 0–0-полосы спектра 3 флуоресценции аценафтена от скорости замораживания.

этих величин указывает на отсутствие миграции возбуждений по триплетным уровням, следовательно, она не может быть причиной длинноволнового смещения спектра 3 [9].

Приведенные выше экспериментальные результаты и то, что наличие мультиплетов в спектрах Шпольского при 77 К обусловлено несколькими возможными ориентациями примесных молекул в *n*-парафиновых матрицах [10], позволяют предположить следующее. Высокая концентрация молекул аценафтена при быстром замораживании (кристаллизации) искажает кристаллическую решетку *n*-гексана. В результате этого увеличиваются число возможных положений молекул аценафтена в ней, а следовательно, и число мультиплетов. Большое число близкорасположенных мультиплетов не позволяет их разрешить при 77 К. Не исключено, что это можно осуществить при 4 К в результате уменьшения ширины квазилиний за счет понижения температуры. Наша экспериментальная установка позволяла проводить измерения при температурах 77 К и выше.

Интерес представляет и влияние температуры на спектр 3. Повышение температуры сопровождается смещением спектра в коротковолновую область и изменением формы контура 0–0-полосы (рис. 6). Температурный сдвиг спектра 3 происходит без изменения его интегральной интенсивности и равен 150 cm^{-1} для интервала температур от 77 до 140 К. Дальнейшее повышение температуры до точки плавления *n*-гексана не приводит к заметному смещению спектра 3. Указанное температурное смещение спектра является обратимым.

Форма контура 0–0-полосы спектра 3 при 77 К близка к лоренцевой (рис. 7). При повышении температуры контур 0–0-полосы деформируется. Его форма отклоняется от лоренцевой, при этом не являясь гауссовой, возникает асимметрия, связанная с расширением длинноволновой части контура. Относительная заселенность триплетных уровней при этом остается не зависящей от их положения в пределах 0–0-полосы. Последнее означает, что температурный сдвиг спектра 3 и изменение формы контура 0–0-полосы обусловлены влиянием температуры на функцию распределения молекул аценафтена по положению электронных уровней [9]. Установление механизма такого влияния требует дальнейших исследований.

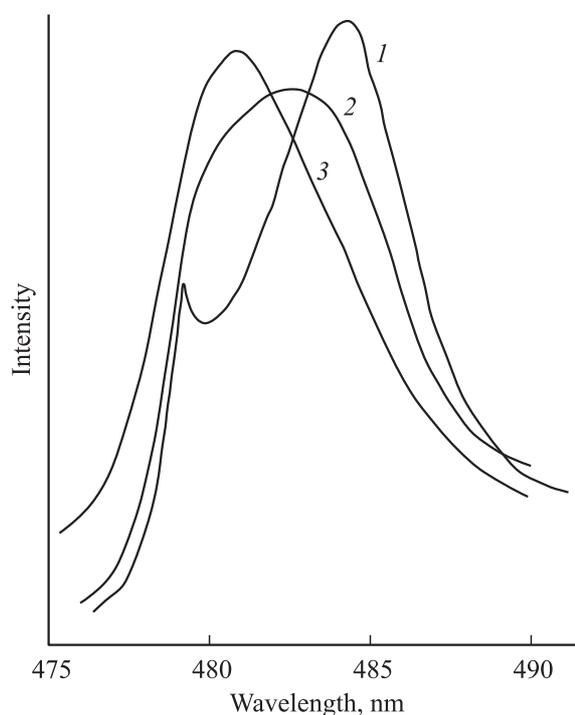


Рис. 6. 0–0-полоса спектра 3 флуоресценции аценафтена в *n*-гексане ($C \sim 10^{-1} \text{ mol/l}$). $T, \text{ K}$: 1 — 77 К; 2 — 107, 3 — 160.

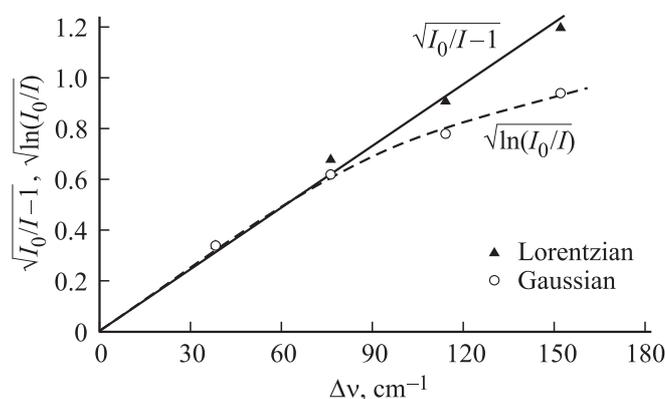


Рис. 7. Аппроксимация формы контура 0–0-полосы спектра 3 при 77 К (рис. 6, кривая 1).

4. Заключение

Таким образом, проведенное исследование показывает, что наблюдаемый эффект трансформации квазилиний спектра 2 в широкие полосы спектра 3 излучения фосфоресценции молекул аценафтена, внедренных в кристаллическую решетку *n*-гексана при 77 К, может быть объяснен искажением кристаллической решетки *n*-гексана при высоких концентрациях примесных молекул. Описанный эффект связан с зависимостью положения электронного уровня молекул, внедренных в кристаллическую решетку *n*-гексана, от их ориентаций, число которых существенно возрастает в результате искажения решетки при высоких концентрациях примесных молекул. Большое число близкорасположенных квазилиний в мультиплете и их ширина при 77 К делают невозможным их разрешение, в результате чего возникают широкие полосы. В процессе нагревания изменяется статистическое распределение молекул аценафтена, ответственных за спектр 3, по положению их энергетических уровней. Следствием этого является температурное смещение спектра 3 в коротковолновую область и изменение формы его 0–0-полосы. Причины этих изменений непонятны и могут быть установлены с использованием методики, описанной в [11].

Список литературы

- [1] Э.В. Шпольский. УФН **77**, 321 (1962).
- [2] А.В. Наумов. УФН **183**, 633 (2013).
- [3] Д.М. Гребенщиков, Р.И. Персонов. ЖПС **26**, 451 (1970).
- [4] Н.В. Жданова, Д.П. Валухов, Е.Ю. Сураева. ФТТ **54**, 1729 (2012).
- [5] М.И. Дерябин, Т.П. Дзарагазова, В.В. Падалка, В.В. Солодунов. Вестн. Ставропол. гос. ун-та **2**, 116 (1995).
- [6] М.В. Алфимов, М.Я. Бубен, А.И. Приступа. Опт. и спектр. **20**, 424 (1966).
- [7] J.J. Dekkers, G.Ph. Hoornweg, G. Visser, C. MacLean, N.H. Velthorst. J. Mol. Spectr. **68**, 56 (1977).
- [8] И.С. Осадько. Селективная спектроскопия одиночных молекул. Физматлит, М. (2000). 320 с.
- [9] О.В. Вашкевич, М.И. Дерябин. Опт. журн. **71**, 12 (2004).
- [10] M. Lamotte, A.M. Merle, J. Jousset-Dubien, F. Dupuy. Chem. Phys. Lett. **35**, 410 (1975).
- [11] A.A. Gorshchev, A.V. Naumov, I.Yu. Eremchev, Y.G. Vainer, L. Kador, J. Köhler. Chem. Phys. Chem. **11**, 182 (2010).