

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ АНТРАЦЕНА В МАТРИЦАХ ШПОЛЬСКОГО ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Fluorescence spectra of anthracene in heptane at 77 K have been analyzed for various excitation frequencies. It has been found that a specific character of the molecular distribution function in frequencies of 0-0 transition is caused by the existence of two subensembles of anthracene molecules which are associated with ordered and disordered types of the activator implantation. From the similar widths of homogeneous profiles of both the implantation types it has been inferred that electron-phonon interactions of an activator with a matrix in ordered and disordered phases are similar in nature.

Несмотря на то, что изучению спектров полициклических молекул в матрицах Шпольского посвящено значительное число работ (см. [1, 2]), ряд вопросов требует дополнительных исследований. В первую очередь это касается соотношения однородного и неоднородного уширения и, в частности, характера функции неоднородного уширения в матрицах Шпольского. В большинстве работ молекулы в матрицах Шпольского исследуются при неселективном (широкополосном) возбуждении. Однако важная информация о характере уширения может быть получена при селективном возбуждении. В настоящей работе приводятся результаты исследований спектров антрацена в гептане при возбуждении узкополосным ($\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$) перестраиваемым лазером при 77 К.

Матрицы Шпольского получались путем замораживания тонкого слоя раствора на поверхности охлаждаемого жидким азотом хладопровода, помещенного в вакуумный оптический криостат специальной конструкции. Температура образца не превышала температуру жидкого азота более чем на 2 К. Люминесценция возбуждалась излучением перестраиваемого по частоте пикосекундного лазерного источника, описанного в [3]. Система регистрации, работающая в режиме счета фотонов, включала: монохроматор ДФС-12, многоканальный временной анализатор в качестве промежуточного накопителя, устройство управления, позволяющее осуществлять многократное сканирование спектра для накопления информации, блок сопряжения с ПЭВМ.

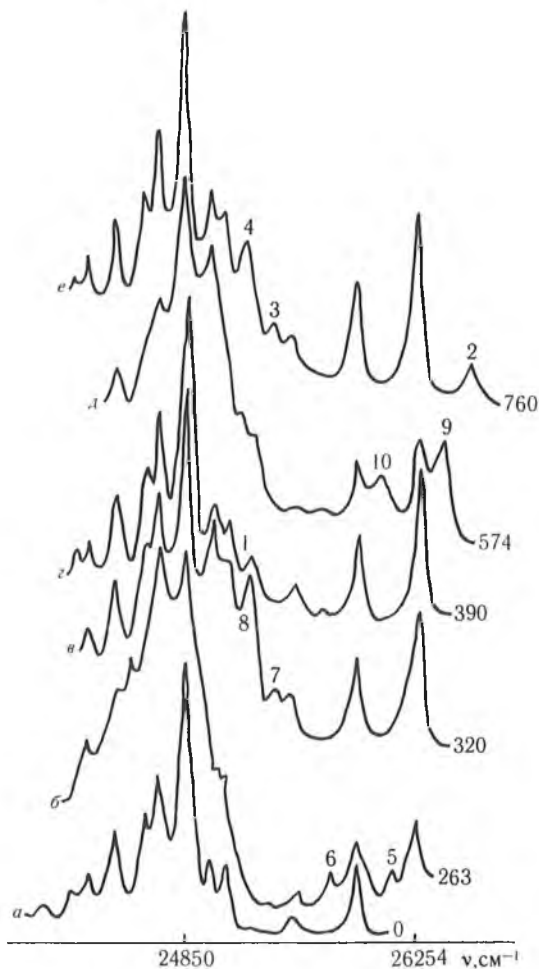
Спектры флуоресценции антрацена в гептане при 77 К для различных частот возбуждения приведены на рисунке, где цифры у кривых указывают на разность между частотой возбуждения и частотой 0—0-перехода антрацена в матрице гептана [4] ($\nu_{0-0} = 26254 \text{ см}^{-1}$). Отметим следующие особенности спектров флуоресценции.

1. При изменении частоты возбуждения в диапазоне $\nu_{0-0} \pm 100 \text{ см}^{-1}$ существенных изменений в спектрах ни по форме, ни по положению полос не наблюдается. Таким образом, можно сказать, что ширина полос в спектрах флуоресценции ($\sim 40 \text{ см}^{-1}$) определяется однородной шириной контура.

2. При возбуждении в области полос поглощения, соответствующих колебанию 390 см^{-1} и его первому обертону (см. рисунок, *z, e*), в спектрах появляются линии 1—4, которые формально могли бы быть интерпретированы как горячие. Так, полоса 1, смещенная примерно на 400 см^{-1} в область более высоких частот по отношению к интенсивной полосе 1403 см^{-1} , может соответствовать переходу с уровня 390 см^{-1} возбужденного состояния на уровень 1403 см^{-1} основного состояния. Аналогично антистоксова полоса 2 может соответствовать переходу с 780 см^{-1} возбужденного состояния на 390 см^{-1} основного состояния. Подобным же образом к горячим линиям формально могут быть отнесены полосы 3 и 4. Однако, как будет видно из дальнейшего, подобное объяснение не соответствует действительности.

3. Спектры *б, в* получены при возбуждении длиной волны, лежащей в промежутке между частотами 0—0-перехода и $\nu_{0-0} + 390 \text{ см}^{-1}$ (первого нормального колебания). Полосы 5 и 6 спектра *б* смещены относительно полосы возбуждения на 400 и 790 см^{-1} соответственно. Такой вид спектра указывает на то, что данные полосы принадлежат спектру флуоресценции центров, частота 0—0-перехода которых не совпадает с частотой 0—0-перехода спектров Шпольского, т. е. они принадлежат селективно

возбуждаемым узкополосным излучением центрам из подансамбля, имеющего широкую функцию распределения по частотам чисто электронного перехода. В отличие от центров, ответственных за формирование спектров Шпольского, обсуждаемый подансамбль образован молекулами, находящимися в неупорядоченной фазе матрицы. Таким образом, полосы 5 и 6 в спектре *б* соответствуют переходам с $\nu' = 0$ возбужденного состояния на уровни $\nu'' = 400 \text{ см}^{-1}$ и $\nu'' = 2 \cdot 400 \text{ см}^{-1}$ основного. Предлагаемая интерпретация полностью подтверждается анализом спектров *в*, *д*. Так, полосы 7 и 8 в спектре *в*, отстоящие на 1260 см^{-1} и 1400 см^{-1} от частоты возбуждения, объясняются как соответствующие переходам с $\nu' = 0$ на $\nu'' = 1265 \text{ см}^{-1}$ и $\nu'' = 1410 \text{ см}^{-1}$, а полосы 9 и 10 в спектре *д* — переходам $0-0$ и $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 400 \text{ см}^{-1}$.



Спектры флуоресценции антрацена в гептане ($T = 77 \text{ К}$, $C = 10^{-5} \text{ М/л}$) при частотах возбуждения: *а* — 26254; *б* — 26517; *в* — 26583; *г* — 26633; *д* — 26828; *е* — 27015 см^{-1} .

Общая картина формирования спектров испускания в такой системе (функция распределения молекул по частотам $0-0$ -перехода включает узкий пик и широкий пьедестал) выглядит следующим образом. При возбуждении частотами, близкими к $0-0$ -переходу «центров Шпольского», возбуждаются в основном эти центры, спектр флуоресценции не зависит от частоты возбуждения. Это положение сохраняется и при некоторых отстройках (в пределах одной-двух полуширин однородного контура), так как за счет достаточно высоких крыльев однородного уширенной полосы поглощение в крыльях доминирует над поглощением широкого неоднородно уширенного пьедестала, отвечающего неупорядо-

ченной фазе. Кроме того, при малых отстройках селективно возбуждаемые спектры флуоресценции центров неупорядоченной фазы близки по частоте к спектрам Шпольского (их положение отличается на величину отстройки). Поскольку их доля в общей флуоресценции невелика, они скрываются под крыльями полос спектра Шпольского. При больших отстройках относительный вклад спектров Шпольского, возбуждаемых в далеких крыльях линий, падает.

Селективно возбуждаемые из неупорядоченной фазы спектры флуоресценции, сдвинутые на величину отстройки относительно спектров Шпольского, становятся сопоставимы с последними по интенсивности, что и приводит к усложнению наблюдаемой картины (см. б, в, д). При возбуждении же на частотах, соответствующих переходам на более высокие колебательные подуровни для подансамбля, отвечающего упорядоченной фазе, одновременно возбуждаются центры, принадлежащие неупорядоченной фазе, но возбуждение осуществляется в 0—0-полосу (см. рисунок, з) и вибранный уровень, соответствующий $\nu = 390 \text{ см}^{-1}$ (е). В результате на обычный спектр Шпольского накладываются спектры флуоресценции неупорядоченной фазы, сдвинутые на 400 см^{-1} (з, е). Некоторые из полос переходов в этих спектрах совпадают по частотам с линиями спектров Шпольского, другие же (например, полоса 2 спектра е, соответствующая 0—0-переходу для неупорядоченной фазы, а также полосы 4,3, соответствующие переходам с $\nu' = 0$ на $\nu'' = 1410 \text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 1265 \text{ см}^{-1}$) свободны от наложения и создают в итоге иллюзию появления горячих полос.

Контур функции неоднородного уширения для молекул неупорядоченной фазы обладает интересной особенностью. Попытка получить спектры флуоресценции при селективном возбуждении в области частот более низких, чем частота 0—0-перехода для спектров Шпольского, не увенчалась успехом: при увеличении отстройки форма спектра не меняется, происходит лишь монотонное падение интенсивности. Такое поведение однозначно указывает на асимметричное расположение контура функции неоднородного уширения относительно пика, соответствующего упорядоченной фазе; этот контур практически полностью находится в области более высоких частот.

Иными словами, упорядоченный подансамбль характеризуется наиболее низкими частотами электронного перехода. Практически все центры, соответствующие неупорядоченной фазе, имеют большие частоты перехода, т. е. более низкие энергии взаимодействия с матрицей. Заслуживает особого внимания также то обстоятельство, что ширина полос, соответствующих селективно возбуждаемым спектрам испускания неупорядоченной фазы, близка к их ширине в обычных спектрах Шпольского. Отметим в этой связи, что наблюдение тонкоструктурных спектров при температурах выше гелиевых оказывается возможным только в редких случаях [5].

Полученные результаты показывают, что возможность наблюдения тонкоструктурных спектров в матрицах Шпольского при азотных температурах, свидетельствующая об относительно низком электрон-фононном взаимодействии в этих системах, обусловлена скорее не спецификой упорядоченного характера внедрения примеси в кристаллическую структуру матрицы, а некоторыми общими свойствами системы матрица—активатор: тонкоструктурность имеет место не только для спектров упорядоченной фазы (Шпольского), но и для центров, входящих в неупорядоченную фазу.

Работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф 36-219).

1. Нурмухаметов Р. Н. // Успехи химии. 1969. Т. 38. Вып. 2. С. 351.
2. Shpol'skii E. V., Bolotnikova T. N. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 37. № 1-2. P. 183.
3. Саечников К. А., Гулис И. М. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1989. № 1. С. 6.
4. Болотникова Т. Н., Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Уткина Л. Ф. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 21. Вып. 4. С. 420.
5. Гуринович Г. П., Старухин А. С., Некрасов В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 6. С. 1350.

Поступила в редакцию 22.10.93.