

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА ПО ДИФFUЗНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЛИ ИСПУСКАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. А. Толкачёв

УДК 535.37;535.34

Институт физики НАН Беларуси,
220072, Минск, Беларусь; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 2 июля 2020)

Показано, что снижение температуры из-за уменьшения заселенностей “горячих”, необходимых для переходов в антистоксовых областях состояний, сужает область, в которой рассматриваемым методом локализуется частота чисто электронного перехода. Соответственно, возрастает чувствительность к неоднородности ансамбля хромофоров, определяющего спектр. На данных эксперимента рассмотрены примеры изменения индикации положения частоты чисто электронного перехода в спектрах поглощения и испускания при снижении температуры.

Ключевые слова: электронный спектр, чисто электронный переход, низкотемпературный спектр, неоднородность уширения.

It is shown that as low temperature narrows the population of “hot” active in antistokes transition molecules, it results in narrowing of range, where by this method the pure electronic transition is localized. As the result, the sensibility to chromophore inhomogeneity is growing. The examples of the pure electronic transition frequency determination from experimental absorption and emission spectra at low temperature are presented.

Keywords: *electronic spectrum, pure-electronic transition, low temperature spectrum, inhomogeneous broadening.*

Введение. Метод определения расстояния между оптически комбинирующими электронными состояниями тестировался на диффузных спектрах ансамблей различных видов электронных хромофоров — от газовой фазы молекул до молекулярных и квазимолекулярных кристаллов [1—7]. Установлено, что при неоднородности, полиморфизме хромофоров, формирующих спектр, метод не работает, но индицирует неоднородность. Основной вывод тестирования — применимость к достаточно однородным ансамблям хромофоров [6] и качественная индикация неоднородности [4]. Однако при снижении температуры однородных ансамблей хромофоров в различных средах индицировалась их неоднородность. В [6] указана возможная причина этого без привлечения достаточного объема экспериментальных данных, поэтому необходимо дополнительное ее изучение. Понижение температуры стартового для оптического перехода состояния ослабляет как внутренние, так и внешние возмущения хромофоров, что допускает вырождение и нарушение условия микроскопической обратимости вероятностей переходов, положенного в основу метода. В настоящей работе рассматривается одна из причин термической зависимости и приводятся примеры проявления изменения однородности хромофоров с температурой в эксперименте.

Термические ограничения метода. Как отмечено в [6], причиной изменения работы метода с понижением температуры может быть сужение энергетического спектра переходящих состояний. Рассматриваемый метод основан на выполнении одного из фундаментальных положений квантовой

FEATURES OF DETERMINING PURE-ELECTRONIC TRANSITION FROM DIFFUSE ABSORPTION OR EMISSION SPECTRA AT LOW TEMPERATURES

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by)

механики — микроскопической обратимости квантовых процессов, в данном случае оптических переходов между электронными состояниями хромофоров, вырождение в которых снято системой внутренних и внешних возмущений. Тогда невырожденные простые, элементарные начальное и конечное состояния под влиянием внешнего (здесь оптического) возмущения при эрмитовости оператора возмущения (\hat{H}_{ext}) переходят с равной вероятностью друг в друга независимо от направления ($i \leftrightarrow j$):

$$| \langle i(E_1) | \hat{H}_{ext} | j(E_2) \rangle |^2 = | \langle j(E_2) | \hat{H}_{ext} | i(E_1) \rangle |^2, \quad (1)$$

где E_1 и E_2 — энергии комбинирующих состояний хромофора. Поскольку обращаемся к электронным спектрам различной природы, не конкретизируем вынуждающее переход взаимодействие. Для частот фотонов перехода, когда $E_2 = E_1 + h\nu_0 \pm h\Delta\nu$, где ν_0 — частота чисто электронного перехода, $\Delta\nu = |\nu - \nu_0|$, ν — частота кванта перехода, из (1) получаем:

$$| \langle i(E_1) | \hat{H}_{ext} | j(E_1 + h\nu_0 \pm h\Delta\nu) \rangle |^2 = | \langle j(E_1 + h\nu_0 \pm h\Delta\nu) | \hat{H}_{ext} | i(E_1) \rangle |^2, \quad (2)$$

где “ $+h\Delta\nu$ ” относится к стоксовым переходам, “ $-h\Delta\nu$ ” к антистоксовым. Закон сохранения энергии накладывает на энергию комбинирующих состояний требование, чтобы фотоны перехода удовлетворяли условию $h\Delta\nu \leq E_1$ в антистоксовых частях, т. е. при поглощении света с $\nu < \nu_0$ и испускании с $\nu > \nu_0$. Таким образом, условие обратимости вероятности переходов дополняется антистоксовыми ограничениями. Из рассмотренной симметрии вероятностей переходов для спектра сечения перехода $\sigma(\nu)$ следует симметричная в экстремуме ν_0 функция $\varphi(\Delta\nu)$

$$\sigma(\nu) \exp(\mp h\nu / 2kT) = \varphi(|\nu - \nu_0|), \quad (3)$$

где “ $-$ ” относится к поглощению, “ $+$ ” к испусканию [1—6]. Она справедлива лишь для области $\nu_0 \pm \Delta\nu$, где $\Delta\nu_0$ ограничено, и из-за условия $h\Delta\nu \leq E_1$ определяется заселенностью состояний E_1 и температурой. Частоты фотонов перехода в области симметрии экстремума соотношения (2), определяющего чисто электронный переход, отклоняются от частоты чисто электронного перехода не более чем на энергию исходного состояния хромофора. Поскольку энергия стартового, начального в переходе состояния при температуре T составляет $\sim kT$, симметричная область экстремума $h\Delta\nu$ должна быть порядка этой величины. Поэтому влияние неоднородности усиливается с понижением температуры.

Диагностика экспериментом. Если ансамбль хромофоров достаточно однороден, то и для низких температур может выполняться соотношение (3). На рис. 1 представлены спектры возбуждения флуоресценции F_2 -центров окрашивания монокристалла LiF, образованных гамма-облучением [8]. Применив к ним соотношения (3), получаем: при $T = 10$ К $\nu_0 = 16651$ см⁻¹, $\nu_{max} = 16652$ см⁻¹, при $T = 50$ К $\nu_0 = 16650$ см⁻¹, $\nu_{max} = 16652$ см⁻¹, при $T = 80$ К $\nu_0 = 16648$ см⁻¹, $\nu_{max} = 16650$ см⁻¹, т. е. для абсолютных температур в интервале 10—80 К частота чисто электронного перехода практически совпадает с максимумом спектров, смещаясь в длинноволновую сторону лишь на ~ 2 см⁻¹. Область симметрии экстремума уширения ансамбля хромофоров (центров окрашивания) здесь достаточно узкая, возрастает с температурой. Частота чисто электронного перехода практически совпадает с максимумом. На этом же переходе в максимуме спектра (при ν_0) наблюдаются лазерное выжигание провала и флуоресценция [8].

С ростом температуры увеличивается ширина области симметрии экстремума при ν_0 . На рис. 2 приведены спектры поглощения и флуоресценции молекулярного (O_2) кислорода в сероуглероде (CS_2) при комнатной температуре [9]. Ширина области симметрии их экстремума также порядка kT , а частоты чисто электронного перехода, полученные из (2) по поглощению и люминесценции, совпадают с точностью до 1 см⁻¹ (5162 и 5161 см⁻¹), в то время как максимумы спектров различаются на 10 см⁻¹ (5170 и 5158 см⁻¹).

Из спектров флуоресценции кристалла KBr, допированного дейтериевыми амидцентрами ND_2^- , полученных при температурах 12—335 К [10], и соответствующих им зависимостей $\ln(\varphi(\nu))$ видно, что с ростом температуры узкий экстремум появляется лишь при $T \geq 100$ °С (рис. 3). Вероятно, здесь индикация области чисто электронного перехода и однородности уширения начинается при сближении величин диапазона заселенности состояний и однородного уширения ансамбля хромофоров.

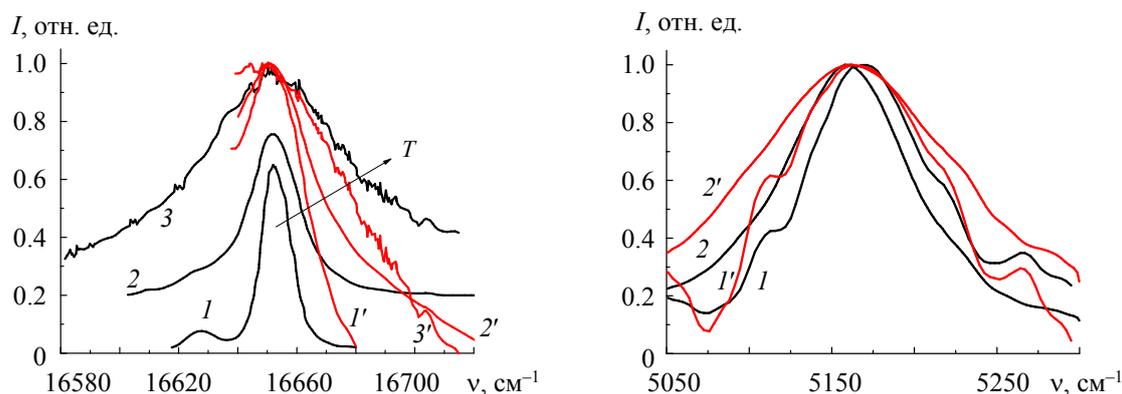


Рис. 1. Спектры возбуждения флуоресценции F_2 -центров окрашивания гамма-облученного монокристалла LiF [8] (1—3) и соответствующие им зависимости $\ln(\varphi(\nu))$ (1'—3') при температурах 10, 50 и 80 К

Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) перехода кислорода $O_2(a^1\Delta_g) \leftrightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в CS_2 (на воздухе) [9] и соответствующие им зависимости $\ln(\varphi(\nu))$ (1', 2')

Подобная закономерность наблюдается и для растворов. На рис. 4, а, б приведены спектры поглощения растворов дифениламина в этаноле и *n*-гексане в достаточно широком интервале температур [11]. Рассчитанные из них зависимости $\ln(\varphi(\nu))$ не обнаруживают экстремума уже при температурах ниже комнатной, что отражает высокую неоднородность хромофоров. Характерно, что область экстремума при ν_0 шире для раствора в этаноле (рис. 4, а), чем в *n*-гексане (рис. 4, б). Это связано с более высокой степенью неоднородности хромофоров, обусловленной известным специфическим влиянием этого растворителя. В тех же растворителях анилин (рис. 4, в, г), несмотря на возможность специфического влияния растворителей, дает четкое положение ν_0 уже при 203 К, когда для дифениламина это отсутствует. Высокая однородность спектра анилина в *n*-гексане проявляется в наличии колебательной структуры, и, соответственно, область экстремума в этом случае исключительно узкая. Различие для дифениламина и анилина заключается в чувствительности к влиянию растворителя более лабильной структуры и в более высокой неоднородности уширения ансамбля хромофоров дифениламина и более низких этих эффектов у анилина.

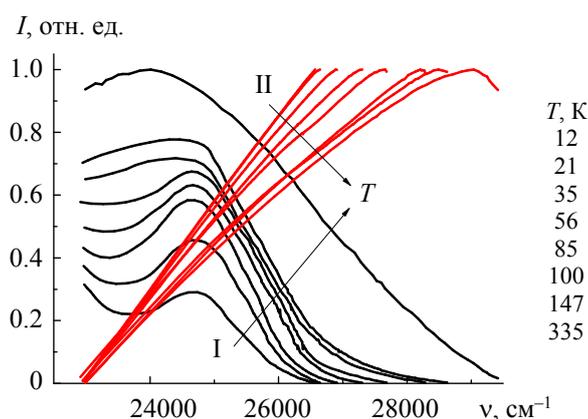


Рис. 3. Спектры флуоресценции (I) кристаллов KBr, активированных ионами ND_2^- [10], и соответствующие зависимости $\ln(\varphi(\nu))$ (II) при различных температурах

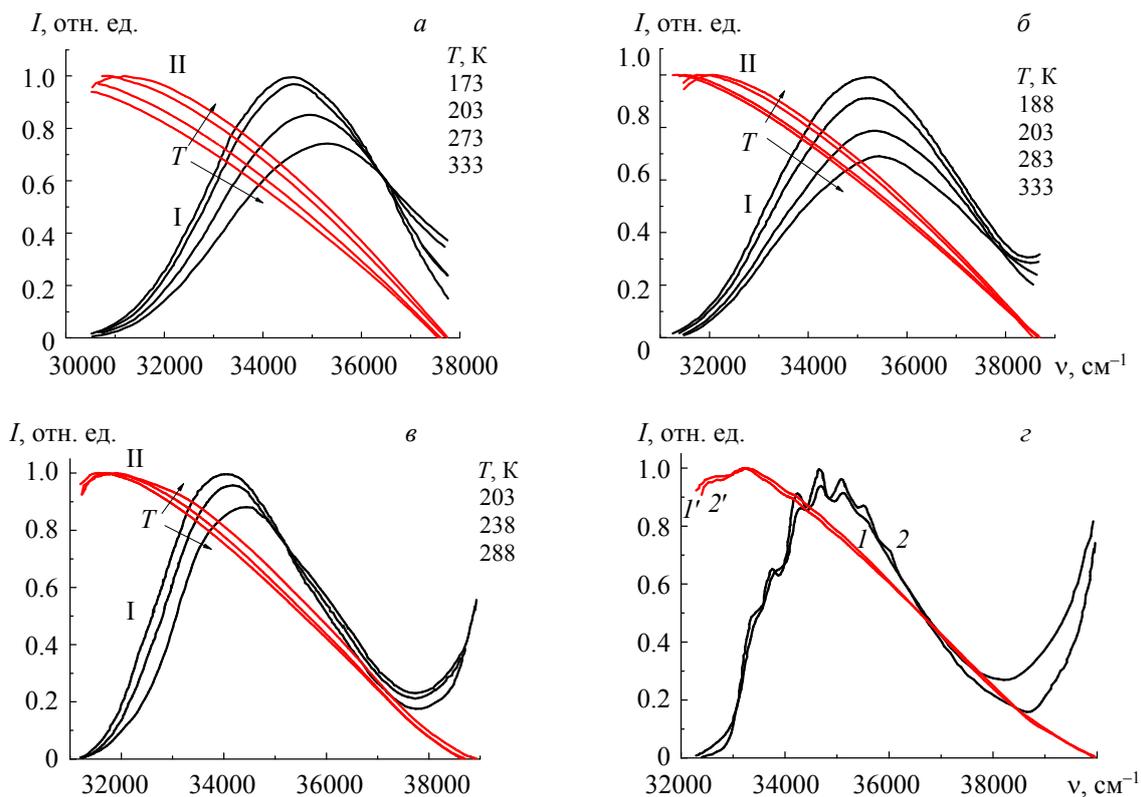


Рис. 4. Спектры поглощения (I) растворов в этаноле (а, в) и *n*-гексане (б, г) дифениламина (а, б) и анилина (в, г) при разных температурах [11] и соответствующие им зависимости $\ln(\varphi(\nu))$ (II); $T = 288$ (I, I') и 203 К (2, 2') (г)

У *p*-стирилбензола в растворе метилциклогексана однородность возбужденного, испускающего состояния наблюдается в более широком интервале температур 153—323 К (рис. 5). Несмотря на значительную трансформацию спектра испускания с ростом температуры, частота чисто электронного перехода практически постоянна, хорошо индицируется, слабо смещаясь на 100—200 cm^{-1} в коротковолновую область с изменением температуры.

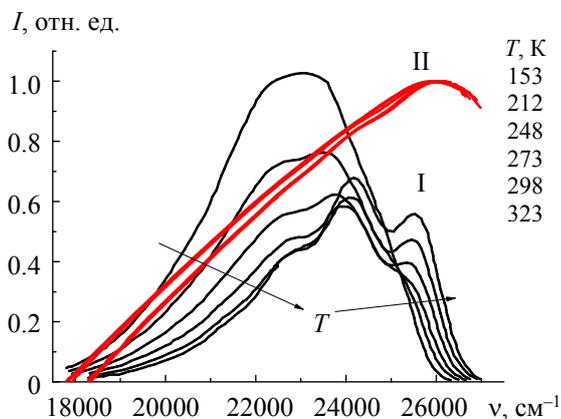


Рис. 5. Спектры флуоресценции раствора *p*-стирилбензола в метилциклогексане при различных температурах [12] (I) и соответствующие им зависимости $\ln(\varphi(\nu))$ (II)

Заключение. Из приведенных данных следует, что и при низкой температуре возможность определения рассматриваемым методом частоты чисто электронного перехода обусловлена в основном соотношением ширины спектра тепловой заселенности исходного состояния с шириной собственной неоднородности анализируемого ансамбля формирующих спектр хромофоров. Температурные ограничения при понижении температуры проявляются в сужении области симметрии экстремума вокруг ν_0 и повышении требований к однородности ансамбля хромофоров. Возможные нарушения принципа микроскопической обратимости переходов с понижением температуры более сложны и здесь не рассматриваются.

Автор выражает признательность Белорусскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы.

- [1] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 648—654 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **84** (2017) 668—673]
- [2] **В. А. Толкачѳв.** Докл. НАН Беларуси, **61**, № 50 (2017) 50—55
- [3] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 5 (2018) 740—744 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 845—849]
- [4] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 2 (2018) 199—204 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 220—224]
- [5] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **86**, № 3 (2019) 464—467 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **86** (2019) 504—507, doi: 10.1007/s10812-019-00848-8]
- [6] **V. A. Tolkachev, A. P. Blokhin.** Sci. J. Anal. Chem., **7** (2019) 76—82
- [7] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **87**, № 3 (2020) 499—504
- [8] **W. Conway, B. R. Reddy, R. R. Kalluru.** J. Lumin., **107** (2004) 249—255
- [9] **D. Weldon, P. R. Ogilby.** J. Am. Chem. Soc., **120** (1998) 12978—12979
- [10] **R. Windheim, F. Fisher.** Zs. f. Physik, **197** (1966) 309—327
- [11] **M. Ito.** J. Mol. Spectrosc., **4** (1960) 106—124
- [12] **K. Sandros, M. Sundahl, O. Wennerstroem, U. Norinder.** J. Am. Chem. Soc., **112** (1990) 3082—3086