

УДК 535.37

## ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЭПР ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ В ГАЗЕ ПО ТУШЕНИЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ СВЧ-НАКАЧКЕ

© 1997 г. В. И. Макаров, академик Ю. Н. Молин, С. А. Кочубей, В. Н. Ищенко

Поступило 21.10.96 г.

Внешнее магнитное поле является малым возмущением, которое может вызывать тушение флуоресценции многоатомных молекул в газе, индуцируя дополнительные каналы безызлучательной релаксации энергии электронного возбуждения [1]. Магнитное тушение во многих случаях может быть описано в рамках непрямого механизма в приближении низкой плотности уровней [2-5]. В рамках этого механизма уровни флуоресцентного состояния связаны внутримолекулярными взаимодействиями (спин-орбитальным, колебательно-спин-орбитальным и т.д.) с уровнями соседнего триплетного состояния. Внешнее магнитное поле связывает компоненты тонкой и сверхтонкой структуры триплетного состояния, приводя тем самым к увеличению плотности триплетных состояний, которые смешиваются с возбужденным синглетным состоянием. В результате этого вероятность найти систему в триплетном состоянии увеличивается и, если релаксация в триплетной подсистеме достаточно эффективна, возникает дополнительное, магнитное, тушение.

Во внешнем магнитном поле эффективную плотность триплетных состояний, взаимодействующих с синглетным состоянием, можно дополнительно увеличить, индуцируя переходы между зеемановскими подуровнями триплетного состояния. Контур обусловленного этими переходами тушения должен иметь резонансный характер и соответствовать спектру ЭПР триплетной молекулы. Это обстоятельство может открыть уникальную возможность наблюдения ЭПР триплетных молекул в газе оптическими методами.

В этой работе мы сообщаем о первом успешном наблюдении такого сигнала оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР). Для экспериментов была выбрана молекула  $(\text{COF})_2$ , флуоресценция которой тушится в присутствии внешнего магнитного поля по непрямому механизму [5]. Тушение обусловлено взаимодействием уровней возбуж-

денного синглетного состояния  $A^1A_u$  с уровнями соседнего триплетного  $A^3A_u$  состояния. Зависимость величины магнитного эффекта от напряженности магнитного поля насыщается для этой молекулы в полях  $B > 0.050-0.060$  Тл. Эффект магнитного поля возрастает при уменьшении давления в интервале 12-350 мТор и увеличении избытка энергии колебательного возбуждения над  $0^\circ$ -уровнем возбужденного  $A^1A_u$  состояния системы.

Для возбуждения ЭПР-переходов СВЧ-излучение от клистрона 3-сантиметрового диапазона подавалось в цилиндрический резонатор с добротностью около  $10^4$ , который был помещен между полюсами электромагнита. Установленная в резонаторе пирексовая ячейка диаметром 1 см и длиной 20 см имела торцевое кварцевое окно. Флуоресценцию  $(\text{COF})_2$  возбуждали эксимерным ХеСл-лазером с селективным резонатором на частоте  $32455 \text{ см}^{-1}$  при ширине лазерного излучения  $0.5-0.7 \text{ см}^{-1}$ . Лазерные импульсы с частотой повторения 1 Гц и длительностью 5-7 нс имели энергию 5-7 мДж. Сигнал флуоресценции  $(\text{COF})_2$  регистрировали с помощью ФЭУ-117 с использованием стеклянного фильтра, полоса пропускания которого лежит в области  $\lambda > 320 \text{ нм}$ . Коммерческий  $(\text{COF})_2$  предварительно чистили вакуумной перегонкой.

Зависимости интенсивности люминесценции от напряженности внешнего магнитного поля, измеренные при давлении  $(\text{COF})_2$  30 мТор в отсутствие и при наличии СВЧ-поля, показаны на рис. 1. Обе кривые практически идентичны всюду, кроме области в районе 0.33 мТл, где в присутствии СВЧ-накачки наблюдается дополнительное тушение. Наблюдаемый резонансный сигнал соответствует g-фактору, равному  $2.04 \pm 0.05$ , и может быть приписан ЭПР-переходам в триплетно-возбужденной молекуле  $(\text{COF})_2$ . Ширина сигнала на полувысоте составляет  $5.3 \pm 0.7 \text{ мТл}$  при СВЧ-мощности 10 мВт. Амплитуда сигнала растет с увеличением СВЧ-мощности, имея тенденцию к насыщению (рис. 2). При больших мощностях на сигнале заметна слабо разрешенная структура. Эта структура может быть обусловлена сверхтонким взаимодействием с двумя ядрами фтора

Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск

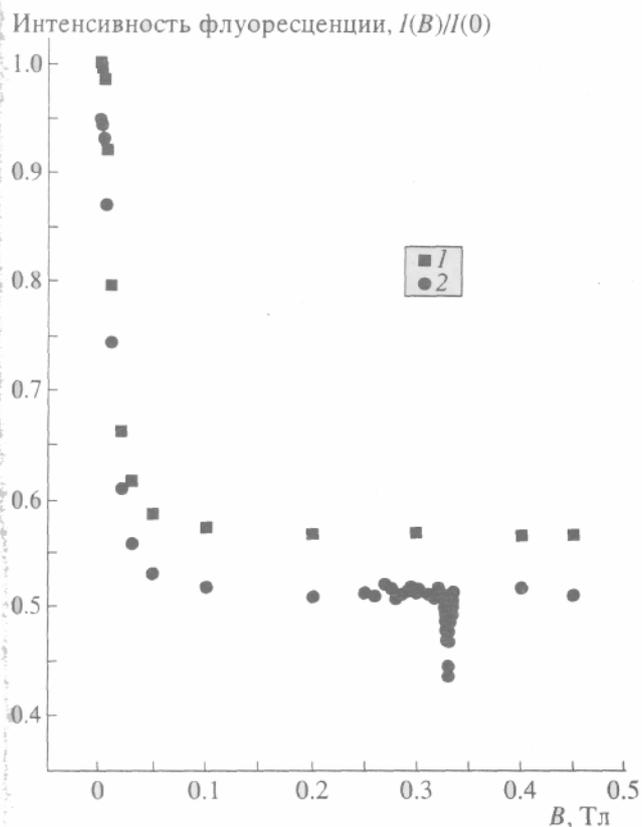


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции  $(\text{COF})_2$  от напряженности магнитного поля ( $B$ ) в отсутствие (1) и при наличии (2) СВЧ-поля (9400 МГц) мощностью 10 мВт. Последняя кривая сдвинута вниз на 0.05 единицы.

-или же быть следствием наложения двух линии разной ширины.

Сигналы ЭПР были также измерены при давлениях 103 и 67 мТор и СВЧ-мощности 10 мВт. Амплитуда сигнала падает с ростом давления газа, однако ширина остается неизменной. Последнее не удивительно, так как скорость столкновительной релаксации имеет величину порядка  $2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  при давлении 103 мТор, тогда как наблюдаемая ширина линии ЭПР в частотных единицах составляет около  $2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , т.е. много больше столкновительной ширины.

В соответствии с непрямым механизмом эффективная плотность триплетных уровней может быть увеличена под влиянием СВЧ-накачки в 3 раза. Поэтому максимально возможная амплитуда сигнала ЭПР в условиях насыщения по СВЧ-мощности могла бы соответствовать трехкратному уменьшению интенсивности флуоресценции. Эксперимент дает при максимальной СВЧ-мощности уменьшение интенсивности флуоресценции в 1.56 раз. Меньшая эффективность тушения, по всей вероятности, связана с неоднородным уширением контура ЭПР.

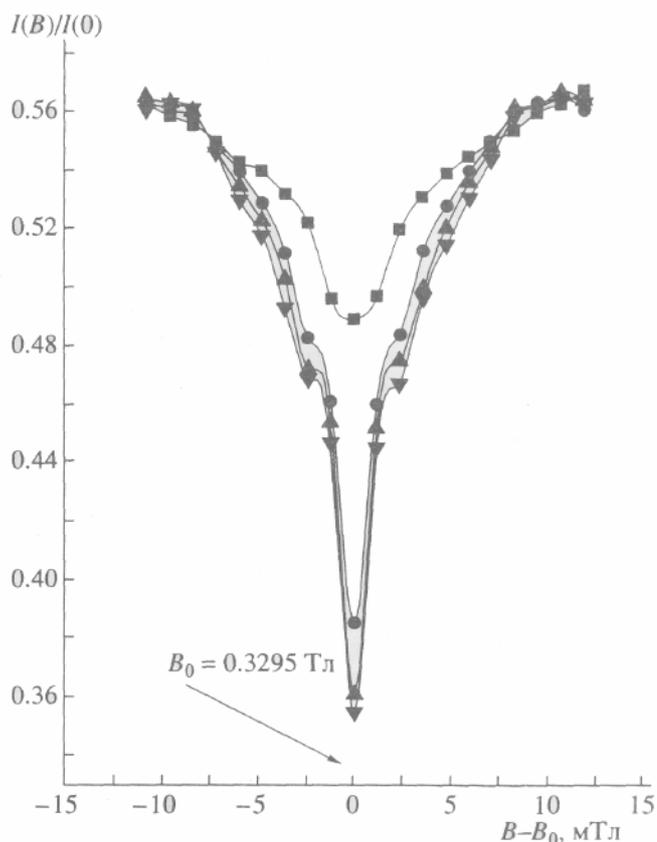


Рис. 2. Сигналы ОД ЭПР  $(\text{COF})_2$  в триплетном состоянии при давлении 30 мТор и мощностях СВЧ-поля (сверху вниз) 10, 20, 40 и 50 мВт.

Можно ожидать, что основной вклад в ширину сигнала ЭПР триплетных молекул в газе, помимо сверхтонких, будут давать спин-вращательное и спин-спиновое взаимодействия. Последнее могло бы быть особенно велико, так как для  $(\text{COF})_2$  в триплетном состоянии постоянная  $D$  спин-спинового расщепления в нулевом поле равна  $4 \cdot 10^9 \text{ Гц}$  [6]. Наблюдаемая ширина сигнала ЭПР значительно меньше этой величины. Возможно, что зарегистрированный сигнал обусловлен запрещенными двухквантовыми переходами ( $\Delta M_S = \pm 2$ ). Известно, что спин-спиновое взаимодействие вносит значительно меньший вклад в ширину для таких переходов [7] по сравнению с разрешенными ( $\Delta M_S = \pm 1$ ). Альтернативная причина уменьшения уширения может быть связана с тем, что в результате внутримолекулярной синглет-триплетной конверсии триплетная молекула  $(\text{COF})_2$  образуется в высоковозбужденных колебательных состояниях с энергией  $3000\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, что низкочастотные колебания большой амплитуды, особенно крутильные колебания вокруг С-С-связи, приводят к эффективному усреднению спин-спинового взаимодействия.

Таким образом, нам впервые удалось наблюдать ОД ЭПР-сигнал триплетной колебательно-возбужденной молекулы в газе по тушению флуоресценции этой молекулы под влиянием резонансной СВЧ-накачки. Можно ожидать, что предложенный метод будет применим во всех случаях, когда магнитное тушение осуществляется по непрямому механизму [5], т.е. для флуоресценции (СОН)<sub>2</sub>, диазинов и триазинов, ацетилена, муравьиной кислоты и фосфоресценции SO<sub>2</sub>. При этом возбуждение отдельных ровибронных уровней в условиях импульсных молекулярных пучков, по-видимому, позволит разрешить тонкую и сверхтонкую структуру сигнала.

Ю.Н. Молин благодарен за поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 96-03-33694).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin S.H., Fujimura Y.* In: Excited States. N.Y.: Acad. Press, 1979. V. 4. P. 237-280.
2. *Stannard P.R.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3932-3939.
3. *Matsuzaki A., Nagakura S.* // Helv. chem. acta. 1978. V. 61. P. 675-684.
4. *Matsumoto Y., Spongie L.H., Pratt D.W.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 5539-5544.
5. *Makarov V.I., Abe H., Hayashi H.* // Mol. Phys. 1995. V. 84. P. 911-941.
6. *Moler G., Tinti D.S.* // Ibid. 1985. V. 54. P. 541-561.
7. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.