

## Литература

- [1] Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова, В. А. Еськин. Опт. и спектр., 25, 194, 1968.
- [2] З. Мулдахметов. Тр. ФИАН, 39, 7, 1967.
- [3] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 2, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1949.
- [4] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1951.
- [5] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
- [6] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [7] С. К. Потапов. Опт. и спектр., 29, 419, 1970.

Поступило в Редакцию 21 июня 1971 г.

УДК 535.373.5

## О МЕХАНИЗМЕ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАРБАЗОЛА И ПИРАЗИНА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников и А. В. Шабля

В работах Матага и сотрудников [1-4] было показано, что люминесценция ароматических молекул полностью тушится, если они вступают в водородную связь (Н-связь) с другой молекулой тушителя через функциональные группы, сопряженные с остальной  $\pi$ -электронной системой взаимодействующих молекул. Ввиду большой актуальности вопроса о механизме деградации энергии электронного возбуждения мы также обратились к исследованию этого явления.

В качестве объектов исследования мы выбрали карбазол, N-метилкарбазол и пиразин — люминесцирующие молекулы, пиридин, хинолин и индол — тушители. Использовались только такие комбинации, в которых флуоресцентный уровень люминесцирующей молекулы был расположен ниже первого синглетного возбужденного уровня молекулы тушителя, что позволяло избирательно возбуждать только молекулы люминесцирующего вещества.

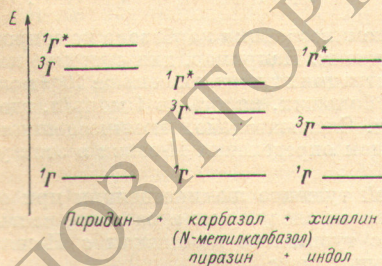


Рис. 1. Относительное расположение нижних возбужденных электронных уровней для компонентов исследуемых комплексов с Н-связью.

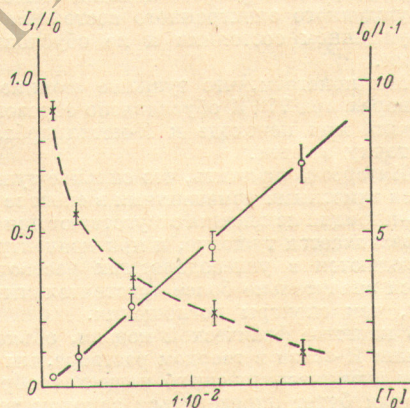


Рис. 2. Тушение люминесценции карбазола хинолином в толуоле при 77° К.

Измерения мы проводили в твердых растворах при 77° К, что представляло определенные преимущества по сравнению с жидкими растворами, так как позволяли наблюдать фосфоресценцию компонентов и, следовательно, давало дополнительную информацию о влиянии Н-связи на константу скорости интеркомбинационной конверсии и интеркомбинационной деградации. Растворитель: осушенный и дважды перегнанный толуол. Наши попытки использовать в качестве растворителя смесь метилциклогексана и изопентана аналогично работе [4] показали, что в этом растворителе не удается получить воспроизводимых количественных результатов ввиду

плохой растворимости и высаживания ароматических соединений при замораживании в виде микрокристаллов. Измерение спектров флуоресценции и фосфоресценции образцов при 77° К производилось на спектрометрических установках, описанных ранее [5].

На рис. 1 приведено расположение нижних электронных уровней люминесцирующих молекул карбазола, N-метилкарбазола, пиразина и тушителей — хинолина и пиридина для карбазолов, индола — для случая пиразина.

Было установлено, что люминесценция карбазола тушится в присутствии хинолина и пиридина, а люминесценция пиразина — в присутствии индола. Величина тушения  $I_0/I$  линейно зависит от концентрации тушителя (рис. 2)  $I_0/I = 1 + k [T]$ . Из наклона прямых  $I_0/I$  получены константы тушения (константы комплексообразования). Они приведены в таблице. Величины  $k_T$  одинаковы для флуоресценции и фосфоресценции.

Константы тушения люминесценции в системах с Н-связью (толуол, 77° К)

Система	$k_{фл.}, M^{-1}$	$k_{фосф.}, M^{-1}$
Карбазол—пиридин	$200 \pm 10$	$200 \pm 10$
N-Метилкарбазол—пиридин	$< 5$	$< 5$
Карбазол—хинолин *	$390 \pm 10$	$400 \pm 10$
N-Метилкарбазол—хинолин	$< 5$	**
Пиразин—индол	$110 \pm 15$	$100 \pm 15$

\* Константы комплексообразования для системы карбазол—хинолин одинаковы для различных концентраций карбазола  $(1.44 \div 6.0) \cdot 10^{-4}$  моля/л, что характерно при образовании комплексов с Н-связью.

\*\* В случае системы N-метилкарбазол—хинолин наблюдается тушение фосфоресценции N-метилкарбазола за счет триплет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения на хинолин и появление сенсibilизированной фосфоресценции хинолина при концентрации больше  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

В системах карбазол—хинолин, пиразин—индол не обнаружено сенсibilизированной фосфоресценции тушителей хинолина и индола, в то время как для системы N-метилкарбазол—хинолин она имеет место. Этот факт, а также то, что кривые концентрации тушения и константы комплексообразования одинаковы и для флуоресценции, и для фосфоресценции, свидетельствуют о том, что процессы дезактивации возбужденного электронного состояния за счет Н-связи имеют место в синглетном возбужденном состоянии и не обусловлены усилением интеркомбинационной конверсии.

Мы полагаем, что тушение люминесценции в исследованных нами толуольных растворах при 77° К обусловлено образованием комплексов с Н-связью. Исчезновение тушения при переходе к N-метилкарбазолу и литературные данные подтверждают эту точку зрения.

Интересно отметить, что сильное тушение люминесценции карбазола не сопровождается заметными изменениями в спектре поглощения. Например, для системы карбазол—пиридин изменения отсутствуют при концентрациях тушителя меньше  $10^{-2}$  моль/л, где развивается тушение, и при концентрациях больших, вплоть до 1 моль/л, где они наблюдаются в углеводородных растворителях. Следовательно, люминесценция является значительно более чувствительным методом определения Н-связи в этих условиях, чем спектры поглощения.

В качестве физической модели, объясняющей тушение люминесценции при образовании Н-связи в твердом растворе, мы предлагаем следующее: в растворе часть молекул люминесцирующего вещества образует с тушителем комплексы с Н-связью. Их доля будет определяться законом действующих масс

$$k = \frac{[\Phi T]}{[\Phi] \cdot [T]},$$

и при условии  $k [\Phi_0] \ll 1$ ,

$$I_0/I = [\Phi_0]/[\Phi] \approx 1 + k [T_0],$$

где  $[T_0]$ ,  $[\Phi_0]$  — вводимые в раствор концентрации тушителя и люминесцирующего вещества,  $[\Phi T]$  — концентрация комплекса,  $k$  — константа тушения или константа комплексообразования.

Из схемы уровней (рис. 1) ясно, что тушение флуоресценции в комплексе не может быть связано с безызлучательным переносом энергии по синглетным уровням. Нам кажется, что наиболее вероятным процессом, объясняющим такое тушение, является перенос электрона. Необходимость Н-связи для тушения указывает на роль локальных взаимодействий через неподеленную пару электронов.

При возбуждении люминесцирующей молекулы усиливаются кислотно-основные взаимодействия в комплексе, осуществляется перенос протона в случае пар карбазол—хинолин, карбазол—пиридин от люминесцирующей молекулы к тушителю, в случае пары пиазин—индол обратно. Перенос протона резко уменьшает потенциал ионизации молекулы, отдающей протон и сильно увеличивает сродство к электрону  $\pi$ -системы молекулы, принимающей протон. Таким образом, у нас в растворе создается донорно-акцепторная пара в возбужденном состоянии, наличие которой приводит к деградации энергии электронного возбуждения, аналогично тушению, наблюдаемому для переноса электрона в жидких растворах, когда доноры электрона содержат группу  $\text{NH}^-$  [6]. После растраты электронной энергии в тепло комплекс возвращается в исходное состояние.

### Литература

- [1] N. Mataga. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 487, 1958.
- [2] N. Mataga, Y. Torihashi, Y. Kajfu. Z. Phys. chem. (N. F.), 34, 379, 1962.
- [3] N. Mataga, F. Tanaka, M. Kato. Acta Phys. Polon., 34, 733, 1968.
- [4] F. Tanaka, M. Kato, N. Mataga. Z. phys. Chem. (N. F.), 70, 104, 1970.
- [5] А. В. Шабля. Автореферат канд. дисс., Л., 1971.
- [6] G. H. Beens, A. Weller. Acta Phys. Polon., 34, 593, 1968.

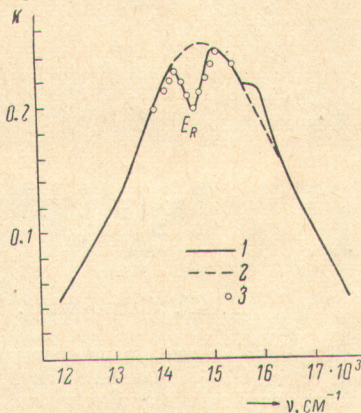
Поступило в Редакцию 5 июля 1971 г.

УДК 535.417 : 666.265

## ПРОЯВЛЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ СОСТОЯНИЙ В ПОГЛОЩЕНИИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ХРОМА В СТЕКЛЕ

Г. А. Можева

Цель данной заметки — обратить внимание на особенности поглощения трехвалентных ионов хрома в стеклах, возникающие в результате наложения запрещенных и разрешенных состояний. Система полос поглощения трехвалентного хрома в кислородосодержащих стеклах подобна той, что имеет место для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , находящихся в октаэдрическом окружении лигандов в кристаллах или органических комплексах (см. ссылки в [1]). В видимой части спектра наблюдаются две широкие полосы поглощения (полуширина  $\Delta\nu = 2500 \text{ см}^{-1}$ ), которые интерпретируются [2] как переходы  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1,2}$ , разрешенные по спину, и более узкие слабые полосы поглощения ( $\Delta\nu = 200 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие переходам, запрещенным по спину:  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ ,  ${}^2T_{1,2}$ . В стеклах средняя сила кристаллического поля в узлах активаторов существенно меньше, чем в кристаллах. При этом положение максимумов спин-запрещенных полос по сравнению с другими средами меняется незначительно, широкие полосы поглощения смещаются в сторону меньших частот и в большинстве кислородосодержащих стекол (силикатных, боратных, фосфатных германатных) перекрывают полосы, соответствующие спин-запрещенным переходам. В области перекрытия в большинстве случаев имеются особенности, которые не могут быть объяснены аддитивным сложением исходных полос поглощения. Нам представляется возможным связать эти особенности с проявлением интерференции дискретных и непрерывных состояний, т. е. с явлением резонанса Фано [3] (антирезонанса), уже неоднократно описанным в литературе [4–6]. В частности, в работе [6] отмечен случай интерференции состояний  ${}^4T_2$  и  ${}^2E$  иона  $\text{V}^{2+}$  (конфигурация  $3d^3$ ) в кристаллах  $\text{KMgF}_3$ . В качестве примера, подтверждающего нашу точку зрения относительно специфики спектров поглощения трехвалентного хрома в стеклах, на рисунке приведен участок спектра поглощения активированного фосфатного стекла и его графическая обработка.<sup>1</sup>



Участок спектра поглощения цинк-фосфатного стекла, активированного трехвалентным хромом.

1 — экспериментальная кривая, 2 — аппроксимация гауссовой кривой, 3 — расчетные точки, полученные по формуле полного антирезонанса.

<sup>1</sup> Полный спектр поглощения, записанный Худолеевым, и условия варки образцов приведены в работе [1]. Состав стекла:  $10\text{K}_2\text{O}$ ;  $40\text{ZnO}$ ;  $50\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $0.3\text{Cr}$ .