

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АНТРАЦЕНА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ. II

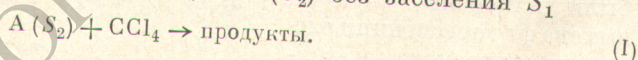
Е. А. Андреецев, В. С. Викторова, С. Ф. Килин и И. М. Розман

Измерена зависимость квантового выхода флуоресценции растворов антрацена, хризена и нафталина от энергии возбуждающих фотонов (до 5.7 эв). Результаты согласуются с предположением, что в присутствии CCl_4 каждое синглетное состояние имеет свой выход флуоресценции, зависящий от того, какие из состояний $S_1, S_2 \dots$ и в какой пропорции будут возбуждены при поглощении фотонов данной энергии. В предположении, что взаимодействие молекул CCl_4 и антрацена, ответственное за дезактивацию S_2 антрацена, экспоненциально зависит от межмолекулярного расстояния, получены значения эффективной «толщины» зоны тушения $L \approx 2 \text{ \AA}$ и константы скорости процесса при минимальном расстоянии $P(R) = 0.4/\tau$, где τ — длительность S_2 .

1. В первой части [1] исследовалась флуоресценция растворов антрацена (А) в смесях н-гексана и CCl_4 при возбуждении первого $S_1 ({}^1B_{2u})$ и второго $S_2 ({}^1B_{3u})$ синглетных состояний. Оказалось, что в отсутствие CCl_4 квантовые выходы флуоресценции в обоих случаях одинаковы: $\eta_{20} = \eta_{10}$. Следовательно, дезактивация S_2 идет практически только через S_1 , а избыточная колебательная энергия после акта внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ не влияет на квантовый выход. В присутствии CCl_4 картина другая: η_2 меньше η_1 . Зависимость от концентрации тушителя имеет вид

$$\eta_1/\eta_2 = 1 + K_2 C, \quad K_2 = 0.57 \text{ M}^{-1}. \quad (1)$$

Это дополнительное тушение флуоресценции было интерпретировано как результата того, что при столкновении молекулы CCl_4 с молекулой антрацена в S_2 происходит дезактивация А (S_2) без заселения S_1



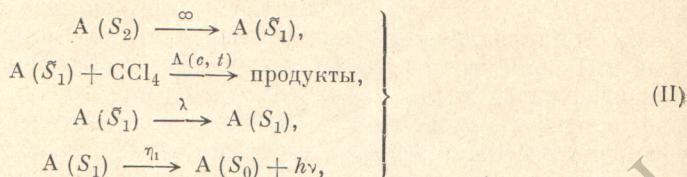
В предположении, что реакция (I) полностью контролируется диффузией, сопоставление с теорией Свешникова [2] привело к значению длительности жизни А (S_2) в отсутствие тушителя $\tau(S_2) = 2.2 \cdot 10^{-12}$ сек. (радиус столкновения был принят равным $R = 7 \cdot 10^{-8}$ см).

Однако здесь имеется некоторая трудность. Константа скорости радиационного перехода $S_2 \rightarrow S_0 + h\nu$, вычисленная по спектру поглощения (формула Стриклера [3]), оказалась равной $P_{e2} = (1 \div 2) 10^9$ сек.⁻¹. Следовательно, можно было ожидать, что квантовый выход этого перехода будет $\eta(S_2 \rightarrow S_0) = \tau(S_2) P_{e2} \approx (2 \div 4) \cdot 10^{-3}$. Эксперимент [1] показал, что при возбуждении А (S_2) выход флуоресценции в области спектра 39 300—33 800 см⁻¹ меньше $1 \cdot 10^{-4}$.

В данной статье рассматриваются две другие схемы тушения, исключаяющие трудность с квантовым выходом с самого начала (т. е. предполагающие $\tau(S_2) < 1 \cdot 10^{-13}$ сек.), а именно: а) тушение по-прежнему контролируется диффузией, но происходит после акта внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$; б) тушение происходит до конверсии, но не требует пространственного сближения молекул.

2. Будем считать, что конверсия $S_2 \rightarrow S_1$ обладает очень высокой скоростью ($\geq 10^{13}$ сек.⁻¹) и не подвержена влиянию CCl_4 , а усиление туше-

ния связано с большим запасом колебательной энергии (1.5 эв) в S_1 после акта конверсии. Это тушение конкурирует с релаксацией «температуры» молекулы. Соответствующую кинетическую схему запишем в виде



где \tilde{S}_1 означает состояние с избыточной колебательной энергией, а $\lambda = \tau_1/\theta$ — эффективная скорость «остывания» молекулы. Формально схема (II) эквивалентна схеме, рассмотренной в [1] при замене $\tau(S_2)$ на θ . Следовательно, если по-прежнему тушение полностью контролируется диффузией, то

$$\theta \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ сек.}$$

и больше этой величины, если вероятность тушения для столкнувшихся молекул меньше единицы.

Этот результат не противоречит имеющимся экспериментальным данным. Так, прямое измерение времени колебательной релаксации в молекуле азулена дало $\theta = 7 \cdot 10^{-12}$ сек. [4]. В работах [5, 6] θ было определено по зависимости анизотропии флуоресценции вязких растворов от энергии возбуждающих фотонов $h\nu_{\text{ex}}$.

Рис. 1. Спектры выхода (1, 3) и спектры поглощения (2, 4) для растворов в н.-гексане (1, 2) и в CCl_4 (3, 4).

1, 2 — раствор антрацена в н.-гексане ($2 \cdot 10^{-3}$ М);
3, 4 — раствор антрацена в CCl_4 ($2 \cdot 10^{-3}$ М).
Кривая 3 — расчетная (см. текст).

Полученные значения лежат в пределах $3 \cdot 10^{-12}$ сек. (акрифлавин) — $1 \cdot 10^{-10}$ сек. (эритрозин).

Следовательно, остается проверить действительно ли возрастает эффективность тушения флуоресценции антрацена с запасом колебательной энергии. Для этой цели были измерены спектры выхода флуоресценции растворов антрацена в н.-гексане и в CCl_4 . Растворы ($2 \cdot 10^{-3}$ М, насыщены воздухом, комнатная температура) измерялись в прямоугольных кюветах $1 \times 1 \text{ см}^2$ (полное поглощение). Возбуждение осуществлялось узкими участками спектра ксеноновой лампы, которые выделялись двумя последовательно соединенными монохроматорами. Флуоресценция регистрировалась со стороны, противоположной возбуждению, и через фильтр, непрозрачный для возбуждающего света. Результаты приведены на рис. 1. На рис. 2 и 3 приведены результаты аналогичных измерений для растворов хризена и нафталина. Видно, что для растворов в гексане выход не зависит от $h\nu_{\text{ex}}$. Для растворов в CCl_4 или содержащих CCl_4 (рис. 3) выход остается постоянным только в пределах первой электронной полосы, а при

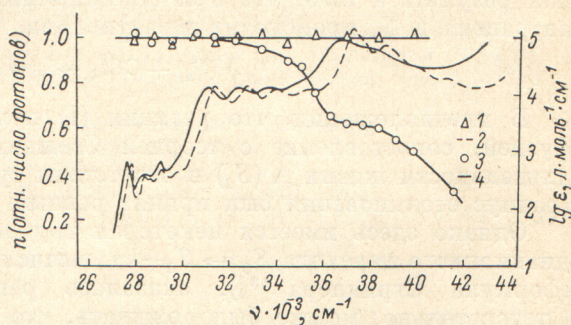
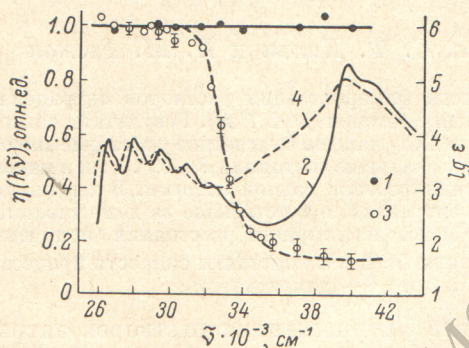


Рис. 2. Спектры выхода (1, 3) и спектры поглощения (2, 4) для растворов в н.-гексане (1, 2) и в CCl_4 (3, 4).

1, 2 — раствор хризена в н.-гексане ($5 \cdot 10^{-4}$ М); 3, 4 — раствор хризена в CCl_4 ($7 \cdot 10^{-3}$ М).

дальнейшем увеличении $h\nu_{\text{ex}}$ выход падает. При этом резкое падение выхода происходит в сравнительно узком интервале энергий фотонов между электронными полосами.

Рассмотрим подробнее случай антрацена. Основное падение выхода имеет место на участке от 32 000 до 36 000 см^{-1} . Здесь же наблюдается существенное отличие спектров поглощения антрацена в CCl_4 от спектров в н.-гексане: в CCl_4 вклад второй полосы в суммарное поглощение значительно больше. В связи с этим мы предполагаем, что выход флуоресценции зависит главным образом не от избыточной энергии фотона $h\nu_{\text{ex}} - h\nu_{\text{эл}}$ ($\nu_{\text{эл}}$ — частота чисто электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$), а от того, какое электронное состояние молекулы — S_1 или S_2 — будет возбуждено в результате поглощения $h\nu_{\text{ex}}$.

$$\eta(h\nu_{\text{ex}}) = \eta_1 \delta_1 + \eta_2 \delta_2, \quad (2)$$

где δ_1 (или $\delta_2 = 1 - \delta_1$) — доля актов поглощения, приводящих к возбуждению S_1 (или S_2). В относительных единицах имеем

$$\eta(h\nu_{\text{ex}}) = \delta_1 + (1 - \delta_1) \eta_2 / \eta_1. \quad (3)$$

Значения $\delta_1(\nu)$ были получены следующим образом. Для участка первой полосы $\nu < 32000 \text{ см}^{-1}$ между коэффициентами поглощения в CCl_4 и гексане выполняется соотношение

$$\epsilon_1(\tilde{\nu}) = 0.90 \epsilon_{\text{гексан}}(\tilde{\nu} + 290 \text{ см}^{-1}). \quad (4)$$

Поскольку в гексане полосы хорошо разделяются, соотношение (4) позволяет вычислить коэффициент поглощения, соответствующий первой полосе, также для растворов в CCl_4 . Тогда по определению

$$\delta_1 = \epsilon_1(\nu) / \epsilon(\nu),$$

где $\epsilon(\nu)$ — полный коэффициент поглощения в CCl_4 .

Результаты вычислений по (3) приведены на рис. 1 ($\eta_2/\eta_1 = 0.14$ по [1]). Они хорошо согласуются с результатами измерений. Удовлетворительное согласие получено также в случае хризена ($\eta_2/\eta_1 = 0.6$) и нафталина ($\eta_2/\eta_1 = 0.3$).

3. Итак, схема (II) является неприемлемой: тушение А (S_2) происходит до конверсии в S_1 . Однако поскольку принято $\tau(S_2) < 1 \cdot 10^{-13}$ сек., то молекулы следует считать неподвижными, а тушение — результатом некоторого «интегрального» влияния состава растворителя. В связи с этим укажем на недавнюю работу Липского и др. [7], в которой было установлено существенное влияние растворителя на эффективность внутренней конверсии $S_3 \rightarrow S_1$ в бензоле и толуоле. Механизм влияния неизвестен, неизвестна и кинетика процессов. Примем, что в нашем случае это влияние складывается из воздействия на А (S_2) отдельных молекул тушителя с константой скорости процесса дезактивации

$$P(r) = P_0 \exp\left(\frac{R-r}{L}\right), \quad (5)$$

где r — расстояние между молекулами, а $P_0 = P(R)$ и L — неизвестные параметры. Тогда, как легко показать (см., например, [8, 9]),

$$\eta_2 = \eta_1 \int_0^{\infty} \exp[-u - H(u)] du, \quad (6)$$

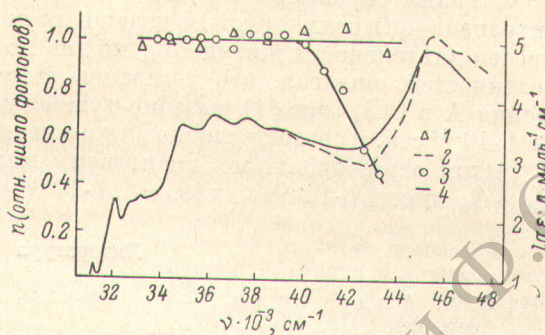


Рис. 3. Спектры выхода (1, 3) и спектры поглощения (2, 4) для растворов в н.-гексане (1, 2) и в CCl_4 (3, 4).

1, 2 — раствор нафталина в н.-гексане ($1 \cdot 10^{-2}$ М); 3, 4 — раствор нафталина в н.-гексане в присутствии 1 М CCl_4 ($1 \cdot 10^{-2}$ М).

где

$$H(u) = 3\alpha \int_1^{\infty} \{1 - \exp[-\gamma u e^{\beta(1-x)}]\} x^2 dx, \quad (7)$$
$$\beta = R/L, \quad \gamma = \tau(S_2)P_0, \quad \alpha = \frac{4}{3} \pi R^3 C$$

и C — концентрация молекул CCl_4 .¹ Согласно с экспериментом (см. табл. 4² в [1]) достигается при значениях параметров

$$L = 2.3 \text{ \AA} \text{ и } P_0 \tau(S_2) = 0.4.^3$$

4. Таким образом, мы приходим к выводу, что тушение состояния ${}^1B_{3u}$ антрацена четыреххлористым углеродом является динамическим. Нижний предел длительности жизни ${}^1B_{3u}$ можно получить из соотношения неопределенностей, полагая, что уширение второй электронной полосы поглощения A в CCl_4 (рис. 1) вызвано тушением. Тогда для A в CCl_4 $\tau(S_2) \geq 7 \cdot 10^{-14}$ сек. и соответственно для раствора в гексане $\tau(S_2) \geq 7 \cdot 10^{-14}$ сек. С учетом ограничения по квантовому выходу излучательного перехода $S_2 \rightarrow S_0$ имеет $7 \cdot 10^{-14} \leq \tau(S_2) \leq 1 \cdot 10^{-13}$.

Литература

- [1] Е. А. Андреещев, С. Ф. Килин, И. М. Розман. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1373, 1968.
- [2] Л. А. Кузнецова, Б. Я. Свешников, В. И. Широков. Опт. и спектр., 2, 578, 1957.
- [3] S. J. Strickler, R. A. Berg. J. Chem. Phys., 37, 814, 1962.
- [4] P. M. Rentzepis. Chem. Phys. Lett., 2, 117, 1968.
- [5] R. Bauer, H. Grudzinski, A. Jablonski, E. Lisicki. Acta Phys. Polon., 33, 803, 1968.
- [6] H. Grudzinski. Acta Phys. Polon., 37A, 49, 1970.
- [7] C. W. Lawson, F. Hirayama, S. Lipsky. J. Chem. Phys., 51, 1590, 1969.
- [8] М. З. Максимов, И. М. Розман. Опт. и спектр., 12, 606, 1962.
- [9] М. М. Агрест, С. Ф. Килин, М. М. Рикенглаз, И. М. Розман. Опт. и спектр., 27, 546, 1969.
- [10] M. Inokuti, F. Hirayama. J. Chem. Phys., 43, 1978, 1965.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1971 г.

¹ См. также [10]. В этой работе не учитывается «запрещенный объем» для молекул акцептора энергии, т. е. интегрирование по r проводится от 0, а не от R .

² В последней строке таблицы напечатано $\eta_1/\eta_2 = 5.3$ вместо 7.0.

³ Расчеты выполнены М. М. Рикенглаз. Авторы выражают ей свою благодарность.