

СИНГЛЕТ-ДУБЛЕТНЫЙ И ТРИПЛЕТ-ДУБЛЕТНЫЙ
ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

И. А. Лисовская, В. Г. Плотников и М. В. Алфимов

Исследована зависимость выхода люминесценции твердых растворов некоторых ароматических соединений от концентрации стабильных радикалов дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Показано, что с ростом концентрации ДФПГ выход флуоресценции нафталина- d_8 , карбазола, *n*-терфенила и фосфоресценции бензофенона падает. Из характера этой зависимости сделан вывод о том, что тушение обусловлено переносом с синглетных и триплетных уровней молекул на дублетные уровни ДФПГ. Критические расстояния переноса энергии, полученные из эксперимента и вычисленные по теории Ферстера, удовлетворительно согласуются. Вероятность переноса пропорциональна величине силы осциллятора соответствующего перехода в молекуле. Это позволяет сделать вывод об индуктивно-резонансном механизме синглет-дублетного и триплет-дублетного переноса энергии в исследованных системах.

При исследовании фотохимических и, особенно, радиационно-химических процессов необходимо учитывать влияние образующихся продуктов на время жизни электронно-возбужденных молекул. Это следует из нижеприведенных данных.

Экспериментально установлено, что выход радиolumинесценции органических соединений значительно ниже, чем выход фотolumинесценции [1, 2], и уменьшается с ростом дозы облучения [3].

Эти факты свидетельствуют о наличии тушения люминесценции органических соединений продуктами их радиолиза: ионами [4, 5], радикалами [6, 7] и, возможно, возникающими при радиолизе молекулами.

В ряде работ Розмана с сотрудниками [8-10], посвященных исследованию радиolumинесценции ароматических соединений, предложена феноменологическая теория явления, не конкретизирующая механизма тушения. Исследование влияния стабильных радикалов на выход флуоресценции антрацена, нафталина и др. было предпринято в [11], где показано, что тушение флуоресценции радикалами может быть объяснено переносом энергии с синглетных состояний молекул на радикал. Поскольку измерения работы [11] производились в жидких растворах при комнатной температуре, когда существенную роль в процессе переноса может играть диффузия, выводов о механизме переноса не было сделано. В работе [12] высказывалось предположение об участии радикалов в процессах тушения фосфоресценции ароматических соединений. Влияние радикалов на выход флуоресценции и фосфоресценции ароматических аминов в твердой фазе при низкой температуре исследовалось Кирюхиным и Багдасарьяном [13]. Полученные авторами [13] результаты свидетельствуют о тушении возбужденных состояний аминов радикалами, но они не позволяют сделать однозначного вывода о механизме тушения.

Таким образом, имеющиеся к настоящему времени экспериментальные результаты свидетельствуют о тушении люминесценции молекул радикалами, которое может быть обусловлено переносом энергии. Данные о механизме такого переноса отсутствуют. С целью выяснения механизма переноса энергии от электронно-возбужденных молекул к радикалам была предпринята настоящая работа.

Исследовалась зависимость выхода люминесценции твердых растворов нафталина- d_8 , терфенила, карбазола и бензофенона от концентрации стабильных радикалов дифенилпикрилгидразила (ДФПГ).¹ В качестве растворителя использовался толуол марки «хч». Для возбуждения использовалась линия 290 нм лампы ДРШ-1000. Измерение выхода люминесценции производилось на установке, описанной в [14].

Из экспериментальных данных следует, что в присутствии ДФПГ выход люминесценции нафталина- d_8 , и других ароматических добавок уменьшается. Это уменьшение относительной интенсивности свечения люминофора с увеличением концентрации ДФПГ может быть вызвано следующими причинами: экранированием, т. е. поглощением радикалами ДФПГ части возбуждающего света; абсорбцией радикалами ДФПГ люминесценции ароматической добавки, и, наконец, тушением свечения добавки дифенилпикрилгидразилом. Для учета первых двух факторов мы ввели поправочный коэффициент: $K = K_a \cdot K_s$,

$$K_s = \frac{D_d + D_a}{D_d},$$

$$K_a = \frac{D}{1 - e^{-D}},$$

где D_d и D_a — оптические плотности люминофора и ДФПГ, соответственно, при длине волны возбуждающего света, а D — оптическая плотность ДФПГ в максимуме свечения молекулы люминофора. На рис. 1 приведены относительные интенсивности свечения люминофоров в присутствии различных концентраций ДФПГ, пересчитанные с учетом экранирования и абсорбции. Как следует из этого рисунка, тушение люминесценции люминофора не может быть объяснено только экранированием и абсорбцией света радикалами ДФПГ, а связано с тушением люминесценции молекул дифенилпикрилгидразилом. Это тушение может быть дальностью действующим или контактным. При контактном тушении зависимость выхода люминесценции от концентрации тушителя описывается законом Перрена. Поскольку наблюдаемая концентрационная зависимость люминесценции не описывается законом Перрена, следует считать, что тушение имеет дальностью действующий характер. Естественно предположить, что тушение флуоресценции нафталина- d_8 , терфенила, карбазола и фосфоресценции бензофенона радикалами ДФПГ обусловлено индуктивно-резонансным переносом энергии от молекулы на возбужденные состояния радикала. Для проверки этого предположения из концентрационной зависимости выхода люминесценции было определено среднее критическое расстояние переноса энергии. Эта величина определялась по формуле $R_0 = 7.35 \times (C_d)^{-1/2} \text{ \AA}^2$, где C_d — концентрация ДФПГ в моль/л, при которой интенсивность люминесценции падает в два раза [15]. Кроме этого, из экспериментальных данных была определена константа скорости переноса энергии $K_{da}^{\text{эсп.}}$. Для этого зависимость выхода люминесценции рис. 1 была обработана в штерн-фольмеровских координатах. Значения $R_0^{\text{эсп.}}$ и $K_{da}^{\text{эсп.}}$ приведены в таблице. Там же приведены значения $R_0^{\text{теор.}}$, вычисленные по формуле Ферстера [15]. Во всех случаях интеграл перекрытия спектров люминесценции молекул и спектра поглощения радикала велик (рис. 2). Вычисление его величины производилось на ЭВМ. При расчетах $R_0^{\text{теор.}}$ учитывалось, что мультиплетность бензофенона равна трем. Для концентраций люминофора 10^{-4} м/л и менее получено удовлетворительное согласие $R_0^{\text{теор.}}$ и $R_0^{\text{эсп.}}$ (см. таблицу). При концентрациях люминесцирующих добавок 10^{-3} — 10^{-2} м/л наблюдается возрастание величины $R_0^{\text{эсп.}}$ в 1.5—2 раза. Такая зависимость $R_0^{\text{эсп.}}$ от концентрации люминофора связана, очевидно, с миграцией энергии по молекулам люминофора. Действительно, при концентрациях люминофора, больших 10^{-4} м/л,

¹ Авторы благодарны В. И. Тупикову за предоставление ДФПГ.

² Учитывалось изменение объема раствора при замораживании.

скорость миграции энергии становится сравнимой с обратным значением времени жизни возбужденного состояния [16].

Из данных таблицы можно видеть, что значение константы скорости переноса энергии при переходе от нафталина- d_8 к терфенилу возрастает в 10^3 раз, а при переходе к бензофенону падает в 10^4 раз. Эти данные говорят о том, что перенос энергии происходит по индуктивно-резонансному механизму. Действительно, согласно теории Ферстера, константа скорости прямо пропорциональна произведению интеграла перекрывания спектра люминесценции донора и спектра поглощения акцептора и обратно

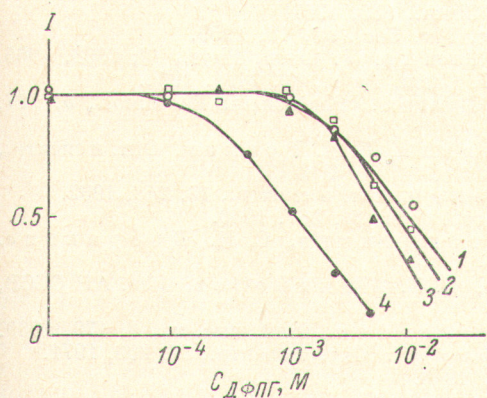


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции карбазола (1), нафталина- d_8 (2), терфенила (3), и фосфоресценции бензофенона (4) от концентрации ДФПГ.

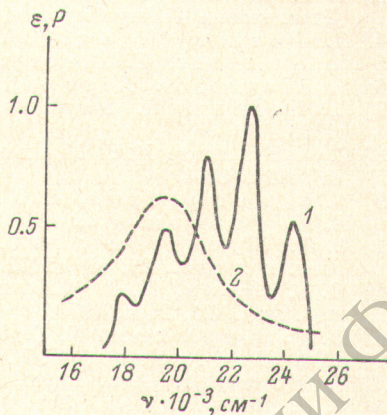


Рис. 2. Спектры фосфоресценции бензофенона (1) и поглощения ДФПГ (2).

пропорциональна радиационному времени жизни. Для всех рассмотренных систем интегралы перекрывания оказались близкими: нафталин- d_8 —ДФПГ — $0.1597 \cdot 10^{-13}$ см⁶/моль, карбазол—ДФПГ — $0.1394 \cdot 10^{-13}$ см⁶/моль и терфенил—ДФПГ — $0.1490 \cdot 10^{-13}$ см⁶/моль. Поэтому отличие констант переноса обусловлено в основном изменением радиационного времени жизни доноров. Сопоставление отношения этих величин (см. таблицу) и отношения скоростей переноса показывает, что это действительно так.

Донор *	$R_0^{\text{эксп.}}, \text{ \AA}$	$R_0^{\text{теор.}}, \text{ \AA}$	$K_{da}^{\text{эксп.}}, \text{ л/м сек.}$	τ рад., сек.
Нафталин- d_8	34	25	$2.00 \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^{-7}$
Карбазол	31	26	$1.28 \cdot 10^9$	$6.0 \cdot 10^{-8}$
n-Терфенил	38	30	$1.40 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$
Бензофенон	66	40	$1.92 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^{-3}$

* Концентрация люминофора 10^{-4} м/л.

Таким образом, в рассмотренных нами системах имеет место индуктивно-резонансный перенос энергии с синглетных и триплетных возбужденных состояний ароматических молекул к радикалу. Поскольку электронные состояния радикала являются дублетными, тушение синглетных состояний молекулы обусловлено синглет-дублетным индуктивно-резонансным переносом энергии, а триплетных состояний триплет-дублетным индуктивно-резонансным переносом энергии. В рассмотренных системах, таким образом, имеет место перенос энергии между состояниями различной мультиплетности. Ранее перенос подобного типа был исследован в работе Ермолаева и Свешниковой [17]. Явление индуктивно-резонансного переноса энергии от возбужденной молекулы к радикалу, по-видимому, играет важную роль в радиационной химии, поскольку одним из основ-

ных продуктов радиоллиза являются радикалы. Одним из механизмов обычно наблюдаемого тушения радиоллюминесценции является индуктивно-резонансный перенос энергии от возбужденных состояний молекул к радикалам. Определенную роль эти процессы могут играть также в фотохимии.

Литература

- [1] M. Furst, J. Kallman. Phys. Rev., 85, 816, 1952.
- [2] З. А. Чижикова. Тр. ФИАН, М., 15, 1961.
- [3] T. J. Kemp, I. Roberts, G. A. Salmon, G. F. Thompson. Proc. second Tihiny Simp. on Rad. Chem., 333, 1967.
- [4] G. Porter, M. Wright. Disc. Far. Soc., 27, 18, 1959.
- [5] B. Smaller, E. Avery, J. Remko. J. Chem. Phys., 42, 2608, 1965.
- [6] S. Siegel, K. Eiseenthal, J. Chem. Phys., 42, 2494, 1965.
- [7] C. Helene, R. Santus, P. Dozou. Photochem. Photobiol., 5, 127, 1966.
- [8] С. Ф. Килин, М. С. Михелашвили, И. М. Розман. Опт. и спектр., 16, 663, 1964.
- [9] К. А. Ковырзина, И. М. Розман. Опт. и спектр., 12, 248, 1962.
- [10] И. М. Розман. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 567, 1960.
- [11] А. Л. Бучаченко, М. С. Хлоплянкина, С. Н. Добрякова. Опт. и спектр., 22, 554, 1967.
- [12] Ю. Б. Шекк, М. В. Алфимов, В. И. Никифоров. Изв. АН СССР, сер. хим., 11, 2454, 1970.
- [13] Ю. И. Кирюхин, Х. С. Багдасарьян. Хим. выс. ж., 3, 179, 1969.
- [14] И. А. Лисовская, М. В. Алфимов. Опт. и спектр., 31, 200, 1971.
- [15] T. Forster. Ann. Phys., 2, 55, 1948.
- [16] П. П. Феофилов. Усп. физ. наук, 36, 417, 1948.
- [17] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., 28, 601, 1970.

Поступило в Редакцию 5 июля 1972 г.
