

ПРИМЕНЕНИЕ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ИНТЕРКОНВЕРСИИ В ТРИПЛЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ

В. Л. Пугачев и А. К. Чибисов

Предложен метод определения квантового выхода интерконверсии в триплетное состояние с помощью триплетного переноса энергии. Метод основан на сравнительных измерениях относительных выходов триплетных молекул акцептора при триплет-триплетном переносе энергии с первого и второго доноров. Приведены данные по квантовому выходу интерконверсии для акридина и его аминопроводных.

Знание квантового выхода интерконверсии в триплетное состояние молекул органических веществ представляет значительный интерес как для понимания процессов деградации энергии синглетно возбужденных молекул, так и для выяснения механизма фотохимических реакций. Известен ряд работ [1-5], в которых для определения φ_T был использован триплет-триплетный перенос энергии. Так, значение φ_T находили по данным относительных интенсивностей сенсibilизированной замедленной аннигиляционной флуоресценции [1], сенсibilизированной фосфоресценции акцептора и нормальной флуоресценции донора энергии [2], сенсibilизированной люминесценции хелатов редких земель [3], сенсibilизированной фотоизомеризации олефинов [4], сенсibilизированного фотовосстановления ряда красителей [5]. Однако методы определения φ_T , предложенные в указанных работах, не свободны от недостатков. К таковым относятся, например, ограничения применимости методов, обусловленные низкими выходами аннигиляционной замедленной флуоресценции и фосфоресценции акцептора энергии в жидких растворах при комнатной температуре. Метод сенсibilизированной фотоизомеризации лимитируется числом изомеризующихся на триплетном уровне соединений с низко расположенным триплетным уровнем.

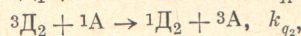
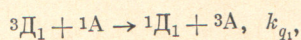
Предлагаемый в настоящей работе метод определения φ_T основан на сравнительных измерениях концентраций триплетных молекул акцептора энергии, образующихся при триплет-триплетном переносе с первого и второго доноров соответственно. При этом квантовый выход φ_T одного из доноров должен быть известен, например, φ_T^D для D_1 .

Концентрации триплетных молекул акцептора $[^3A]_1$ и $[^3A]_2$, образующиеся при переносе энергии с первого и второго доноров, могут быть выражены через эффективность переноса энергии α и концентрацию триплетных молекул доноров $^3D_{1,2}$

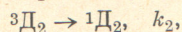
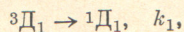
$$[^3A]_1 = \alpha_1 [^3D_1], \quad (1)$$

$$[^3A]_2 = \alpha_2 [^3D_2]. \quad (2)$$

Величина α определяется отношением скорости переноса энергии на акцептор



к скорости дезактивации триплетного состояния донора¹



$$\alpha_1 = \frac{k_{q_1} [1A]}{k_1 + k_{q_1} [1A]}, \quad (3)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{q_2} [1A]}{k_2 + k_{q_2} [1A]}. \quad (4)$$

Концентрации 3D_1 и 3D_2 можно выразить через φ_T и число поглощенных донором квантов $N_{D_{1,2}}$

$$[{}^3D_1] = \varphi_T^{D_1} N_{D_1}, \quad (5)$$

$$[{}^3D_2] = \varphi_T^{D_2} N_{D_2}. \quad (6)$$

Разделив соотношение (1) на (2) и с учетом (5) и (6), получаем

$$\varphi_T^{D_2} = \varphi_T^{D_1} \frac{\alpha_1 [{}^3A]_2 N_{D_1}}{\alpha_2 [{}^3A]_1 N_{D_2}}. \quad (7)$$

Из (3) и (4) следует, что отношение α_1/α_2 может быть упрощено, если $k_{q_1} = k_{q_2}$. Последнее справедливо, если триплетный уровень акцептора расположен значительно ниже ($> 1000 \text{ см}^{-1}$) триплетного уровня первого и второго доноров. В этом случае значение $k_{q_{1,2}}$ близко к значению диффузионной константы [6]. Тогда

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{k_2 + k_{q_2} [1A]}{k_1 + k_{q_1} [1A]}. \quad (8)$$

Кроме того, если $k_{1,2} \ll k_{q_{1,2}} [1A]$, то $\alpha_1/\alpha_2 = 1$. Таким образом, для определения $\varphi_T^{D_2}$ (при известном $\varphi_T^{D_1}$) необходимо знание величин α_1/α_2 , N_{D_1}/N_{D_2} и $[{}^3A]_2/[{}^3A]_1$. Рассмотрим определение этих величин методом импульсного фотолиза. Из соотношения (8) следует, что α_1/α_2 равно отношению констант скоростей дезактивации второго и первого доноров в присутствии тушителя (акцептор А). Величина $k_{1,2} + k_{q_{1,2}} [1A]$ легко находится из осциллограмм затухания триплет-триплетного поглощения ${}^3D_{1,2}$. Отношение N_{D_1}/N_{D_2} может быть выражено через оптическую плотность $\Delta D_{D_{1,2}}$ донора, относительный световой выход R импульсного источника фотовозбуждения и пропускание T_ϕ светофильтра, ограничивающего область частот $\nu_1 \div \nu_2$ возбуждения

$$\frac{N_{D_1}}{N_{D_2}} = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} T_\phi(\nu) R(\nu) D_{D_1}(\nu) d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} T_\phi(\nu) R(\nu) D_{D_2}(\nu) d\nu} \quad (9)$$

при условии, что $D_{D_1} \simeq D_{D_2} \ll 0.1$.

Наконец, отношение $[{}^3A]_2/[{}^3A]_1$ равно

$$\frac{[{}^3A]_2}{[{}^3A]_1} = \frac{\Delta D_2}{\Delta D_1}, \quad (10)$$

¹ В рассматриваемом случае концентрация доноров триплетной энергии выби-
рается такой, чтобы можно было пренебречь бимолекулярными процессами дезактивации триплетного состояния (триплет-триплетная аннигиляция, самотушение). Предполагается также отсутствие обратного переноса.

так как изменение оптической плотности $\Delta D_{1,2}$ при заселении триплетного уровня акцептора A выражается в виде

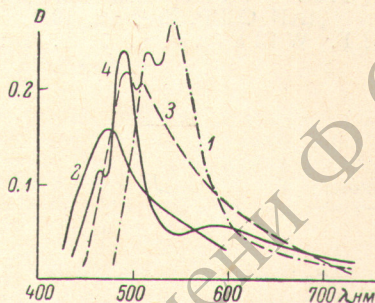
$$\Delta D_{1,2} = (\epsilon_{TT} - \epsilon_{SS}) [^3A]_{1,2} l, \quad (11)$$

где ϵ_{TT} и ϵ_{SS} — коэффициенты молярного триплет-триплетного ($T_1 \rightarrow T_2$) и синглет-синглетного ($S_0 \rightarrow S_1$) поглощения акцептора.

Нами были проведены определения φ_T для акридина и его 1-, 2-, 3-амино производных. Измерения были выполнены методом импульсного фотоллиза [7] на растворах указанных соединений в этаноле. В качестве первого донора триплетной энергии был использован антрацен, значение φ_T^D которого составляет 0.70 [1]. В качестве акцептора был выбран родамин 6Ж, спектр триплет-триплетного поглощения которого надежно установлен [8]. Рассмотрим в качестве иллюстрации промежуточные стадии определения φ_T для акридина. В первом опыте проводилось измере-

Значения квантового выхода интерконверсии в триплетное состояние φ_T и константы скорости дезактивации k_2 триплетных молекул акридина и его аминопроизводных в этаноле

Соединение	φ_T	$k_2, \text{сек.}^{-1}$
Акридин	0.72	$3.1 \cdot 10^3$
1-Аминоакридин	0.29	$2.7 \cdot 10^3$
2-Аминоакридин	0.20	$6.1 \cdot 10^3$
3-Аминоакридин	0.21	$1.8 \cdot 10^3$
9-Аминоакридин	—	$1.3 \cdot 10^3$



Спектры триплет-триплетного поглощения аминиакридинов в этаноле.

1 — 1-аминоакридин, 2 — 2-аминоакридин, 3 — 3-аминоакридин, 4 — 9-аминоакридин.

ние ΔD_1 родамина 6Ж при 670 нм в системе антрацен ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) — родамин 6Ж ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при импульсном возбуждении обескислороженного раствора через светофильтр УФС-2. Во втором опыте проводилось измерение ΔD_2 родамина 6Ж при 670 нм в системе акридин (5×10^{-6} моль/л) — родамин 6Ж ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при тех же условиях возбуждения, что и в первом опыте. В обоих опытах концентрация триплетных молекул доноров составляла $\sim 10^{-6}$ моль/л. Измерения констант скоростей дезактивации триплетных молекул антрацена и акридина проводили также в присутствии $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л родамина 6Ж. Полученные результаты составляют $\Delta D_2/\Delta D_1 = 0.68$; $\alpha_1/\alpha_2 = 1.95$ и $N_{D1}/N_{D2} = 0.77$, из которых рассчитано $\varphi_T^D \approx 0.72$. Значение $\varphi_T^D = 0.76$, по данным работы [9], выполненной методом тушения тяжелыми атомами. Аналогично были проведены измерения φ_T^D для аминопроизводных акридина (см. таблицу).

В связи с тем что определение констант скоростей дезактивации триплетных состояний аминиакридинов основано на измерениях скоростей падения интенсивности триплетного поглощения, нами были измерены спектры триплет-триплетного поглощения, аминиакридинов (см. рисунок) в условиях прямого и сенсibilизированного нафталином возбуждения. Полученные результаты по спектрам триплетного поглощения в этих условиях возбуждения хорошо совпадают между собой. В таблице также приведены значения констант скоростей k_2 дезактивации триплетных молекул аминиакридинов, измеренные в условиях 10—20% накачки в триплетное состояние и при длинах волн, соответствующих максимуму триплетного поглощения.

Из рассмотрения предложенного метода следует, что определение φ_T может быть выполнено для широкого числа соединений. Ограничение метода определяется выбором акцептора, положение триплетного уровня

которого должно быть ниже, чем у исследуемого вещества. Кроме того, спектры триплет-триплетного поглощения доноров и акцептора не должны полностью перекрываться, так как в противном случае это затрудняет определение величин $\Delta D_{1, 2}$.

Литература

- [1] C. A. Parker, T. A. Joyce. *Chem. Comm.*, 108, 234, 1966.
- [2] J. Bonnier, P. Jardon. *J. Chim. Phys.*, 67, 577, 1970.
- [3] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Е. А. Саенко. *Опт. и спектр.*, 22, 165, 1967.
- [4] A. A. Lamola, G. S. Hammond. *J. Chem. Phys.*, 43, 2129, 1965.
- [5] M. Nemoto, H. Kokubun, M. Koizumi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1223, 2463, 1969.
- [6] G. Porter, F. Wilkinson. *Proc. Roy. Soc.*, A264, 1, 1961.
- [7] А. К. Чибисов, В. А. Кузьмин, А. П. Виноградов. *ДАН СССР*, 187, 142, 1969.
- [8] Г. А. Кецле, Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Чибисов. *ДАН СССР*, 201, 60, 1971.
- [9] F. Wilkinson, J. T. Dubois. *J. Chem. Phys.*, 48, 2651, 1968.

Поступило в Редакцию 13 мая 1972 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРНОВО