

ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ АРОМАТИЧЕСКИМИ И НАСЫЩЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

В. А. Смирнов, В. Б. Назаров, В. И. Герко и М. В. Алфимов

Обнаружен перенос энергии с высших триплетных уровней ароматических добавок на насыщенные соединения при 77° К. Определены положения нижних триплетных уровней для метилциклогексана и этилциклогексана ($47\,800\div 48\,450\text{ см}^{-1}$), изопропилциклогексана и транс-декалина ($47\,320\div 47\,800\text{ см}^{-1}$), этанола и диэтилового эфира ($47\,800\div 48\,450\text{ см}^{-1}$), изоктана ($48\,450\div 50\,000\text{ см}^{-1}$). Эффективность (квантовый выход) безвозвратного переноса энергии с дифенил- D_{10} на насыщенные соединения составляет $10^{-2}\div 10^{-3}$, что на один-два порядка ниже, чем на толуол. Измерены зависимости переноса энергии от концентрации акцепторов — декалина и толуола. Сделана оценка радиуса переноса с дифенил- D_{10} на декалин — 5.1 Å. Предполагается, что перенос энергии по обменно-резонансному механизму происходит с колебательных подуровней высших триплетных уровней ароматических молекул.

Введение

Спектроскопическое исследование насыщенных соединений связано с рядом трудностей. Во-первых, насыщенные связи поглощают в далекой УФ области [1], во-вторых, квантовый выход люминесценции мал [2]. Менее всего известно положение триплетных уровней насыщенных соединений, а теоретические расчеты дают большой разброс энергии триплетных уровней [3, 4]. В литературе неоднократно высказывались предположения об участии триплетных состояний насыщенных молекул в различных процессах. В работе [5] двухквантовые сенсibilизированные реакции объясняли переносом энергии между ароматической добавкой, возбужденной в высшее триплетное состояние, и возбужденными насыщенными молекулами растворителя, в результате чего молекулы насыщенного соединения возбуждались в триплетное состояние и затем распадались на радикалы. Но в настоящее время нет экспериментальных данных о положении триплетных уровней в насыщенных соединениях, а триплет-триплетный перенос энергии в них не изучался.

В данной работе изучено положение триплетных уровней насыщенных соединений методом переноса энергии с высших триплетных уровней ароматических соединений.

Методика

В работе изучался перенос энергии при 77° К на метилциклогексан (МЦГ), этилциклогексан (ЭЦГ), изопропилциклогексан (ИЦГ), транс-декалин, изоктан, этанол и диэтиловый эфир. В качестве ароматических добавок (с концентрацией 10^{-4} моль/л) использовались дифенил- D_{10} , флуорен, 1,3,5-трифенилбензол. Все растворители тщательно очищались олеумом, перегонкой и фильтрованием через силикагель. Облучение производилось двумя ртутными лампами ДРШ-1000. Ртутные линии выделялись с помощью стеклянных, интерференционных и жидкостных фильтров. Регистрация люминесценции производилась на установке, состоя-

щей из монохроматора ДМР-4, ФЭУ-39, усилителя У5-6 и самописца ПДС-021М. В некоторых случаях применялся фосфороскоп. Откачка образцов не влияла на результаты эксперимента.

Экспериментальная часть

Ранее [6] нами было показано, что с высших триплетных уровней ароматических добавок может происходить перенос энергии на триплетный уровень матрицы. В качестве матриц использовались соединения с ненасыщенными связями, например толуол, ацетон. В данной работе для насыщенных соединений был применен тот же метод измерений, что и в работе [6].

Результаты экспериментов по исследованию люминесценции дифенила- D_{10} в декалине при возбуждении двумя источниками приведены на рис. 1.

После включения первого источника света ($\uparrow I$, $\lambda=254\div 265$ нм) интенсивность флуоресценции дифенила (кривая б) быстро возрастает, а затем с временем разгорания фосфоресценции уменьшается до некоторого стационарного значения. Это уменьшение связано с обеднением основного синглетного состояния и заселением триплетного уровня. Интенсивность фосфоресценции (кривая а) также достигает к этому времени стационарного значения. Выключение второго источника ($\uparrow II$, $\lambda=365$ нм), как видно из рис. 1, приводит к уменьшению интенсивности фосфоресценции и к увеличению интенсивности флуоресценции.

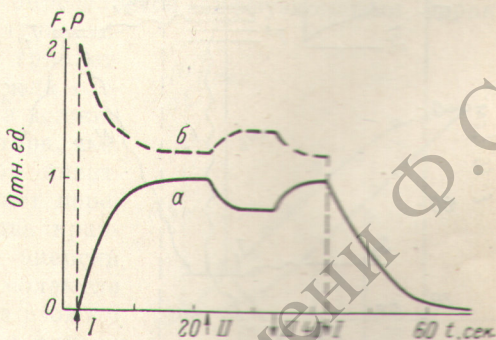


Рис. 1. Кинетика фосфоресценции (а) и флуоресценции (б) дифенила- D_{10} при включении ($\uparrow$) и выключении ($\downarrow$) света. Первый источник света $250\div 270$ нм, второй — 365 нм.

Следовательно, свет от второго источника уменьшает концентрацию молекул на триплетном уровне и одновременно увеличивает на основном синглетном. Выключение второго источника света возвращает интенсивности флуоресценции и фосфоресценции к значениям, наблюдавшимся до его включения. Этот эксперимент доказывает, что при возбуждении в триплет-триплетной полосе дифенила происходит безызлучательный перенос энергии с высшего триплетного уровня дифенила на декалин, так как любые другие механизмы тушения фосфоресценции (возбуждения или диссоциации дифенила) не могут привести к увеличению флуоресценции после включения второго источника света. Аналогичные кинетические закономерности были обнаружены в различных насыщенных матрицах и при использовании различных ароматических добавок. Перенос энергии происходит только при накоплении ароматической молекулой определенной энергии в высшем триплетном состоянии, которая составляет для МЦГ, ЭЦГ, этанола и эфира более $47\ 800\text{ см}^{-1}$, а для ИЦГ и декалина более $47\ 320\text{ см}^{-1}$ (см. таблицу и рис. 2). Перенос энергии нельзя объяснить

Матрица	$T_M, \text{ см}^{-1}$	$S_M, \text{ см}^{-1}$	$S_M - T_M, \text{ см}^{-1}$	β
МЦГ	$47800\div 48450$	55679	7800	0.004
ЭЦГ	$47800\div 48450$	—	—	0.004
ИЦГ	$47320\div 47800$	55249	7700	0.008
Декалин-транс . .	$47320\div 47800$	53650	6100	0.03
Этанол	$47800\div 48450$	—	—	0.0015
Эфир	$47800\div 48450$	—	—	0.018
Изооктан	$48450\div 50000$	—	—	—

наличием в растворителях примесей с сопряженными связями, так как энергия их триплетных уровней лежит ниже $30\,000\text{ см}^{-1}$.

Можно предположить следующие механизмы переноса энергии: триплет-синглетный и триплет-триплетный. Первый механизм для случая нижнего триплетного состояния и переноса между двумя ароматическими молекулами был экспериментально обнаружен в работе [7] и было показано, что в твердых растворах он осуществляется по диполь-дипольному механизму. Триплет-триплетный перенос энергии осуществляется по обменно-резонансному механизму [8] и в нашем случае предполагается существование у насыщенных молекул триплетных уровней.

Для переноса энергии в любом случае необходимо, чтобы энергия высоковозбужденного триплетного уровня ароматической добавки-донора (E_T^*) была больше энергии синглетного (S_M) или триплетного (T_A) уровня матрицы-акцептора.

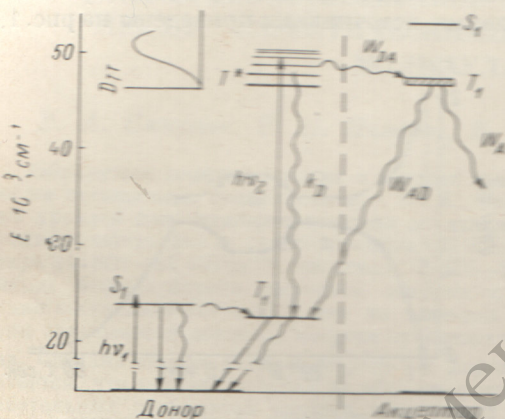


Рис. 2. Энергетическая схема переноса энергии с высшего триплетного уровня дифенила D_{10} (донор) на декалин (акцептор).

В таблице приведены положения синглетных уровней молекул матрицы (S_M), определенные по длинноволновому краю полосы поглощения, где $\epsilon = 7.14 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [2]. Из таблицы видно, что синглетные уровни молекул матрицы расположены существенно выше, чем E_T^* , следовательно, триплет-синглетный перенос энергии не должен происходить. В некоторых работах [2] наблюдалась флуоресценция насыщенных углеводородов в жидком состоянии в области $210 \div 250 \text{ нм}$, а квантовый выход, например, для декалина был более 10^{-2} . Мы попытались обнаружить флуоресценцию декалина при переносе на него энергии при 77° К . Однако в области $240 \div 260 \text{ нм}$ не обнаружилось никакой люминесценции с квантовым выходом более 10^{-3} . Это также подтверждает, что перенос энергии происходит не на синглетный уровень матрицы. Таким образом, наблюдаемое явление связано с триплет-триплетным переносом энергии. Энергия триплетных уровней насыщенных соединений, как и энергия синглетных атомов углерода. В таблице приведены определенные из экспериментальных данных $S-T$ -расщепление некоторых насыщенных молекул, которое составляет около 1 эв и согласуется с теоретическими оценками для насыщенных углеводородов [3].

Мы попытались обнаружить перенос энергии на воду в водно-спиртовой матрице (1 : 1), однако при суммарной энергии, меньше $48\,000\text{ см}^{-1}$, переноса энергии не наблюдалось.

На рис. 2 приведена схема переноса энергии с дифенила- D_{10} на декалин. Из рис. 2 видно, что эффективность переноса энергии может быть охарактеризована параметром β [9]

$$\beta = \frac{W_{DA}}{k_D + W_{DA}} \frac{W_A}{W_A + W_{AD}} \quad (1)$$

где W_{DA} — константа скорости триплет-триплетного переноса с донора на акцептор, k_D — константа скорости безызлучательной конверсии в молекуле донора, W_{AD} — константа скорости триплет-триплетного переноса энергии с акцептора на донор, W_A — константа скорости гибели возбуждения в матрице. Эффективность переноса означает, какая часть молекул

добавки, возбужденных в высшее триплетное состояние, отдает свою энергию безвозвратно в матрицу. Экспериментально параметр β измерялся из кинетической кривой флуоресценции по методу, описанному в работе [9].

В таблице приведены экспериментальные значения β для переноса энергии с дифенила- D_{10} на различные соединения, измеренные относительно переноса на толуол, для которого $\beta=0.18$ [9], при возбуждении вторым квантом 365 нм. Эффективность переноса на насыщенные соединения существенно меньше, чем на толуол, и увеличивается с ростом количества третичных атомов углерода в молекуле.

Первый сомножитель в выражении (1) означает квантовый выход переноса энергии с ароматической молекулы на молекулы матрицы и зависит от спектроскопических характеристик и от расстояния донор—акцептор. Вторым сомножителем в выражении (1) означает, какая доля перенесенной энергии остается в матрице и определяется диффузионными характеристиками и эффективностью излучательной и безызлучательной гибели триплетного возбуждения матрицы. Отсюда следует, что эффективность переноса должна зависеть от концентрации акцептора, т. е. от степени разбавления раствора инертным растворителем, на который нет переноса энергии. Можно выделить два крайних случая. 1. После переноса энергии возбуждение локализовано на молекуле матрицы (акцепторе) и гибнет на этой же молекуле без диффузии. В этом случае только первый сомножитель в выражении (1) зависит от концентрации акцептора. 2. Возбуждение мигрирует по молекулам акцептора и гибнет в процессе миграции. Тогда оба сомножителя в выражении (1) зависят от концентрации акцептора.

Для изучения концентрационной зависимости переноса энергии были взяты две матрицы-акцепторы: толуол и декалин, а разбавление производилось метилциклогексаном. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 3. Перенос энергии с дифенила на декалин осуществляется при возбуждении триплетных молекул дифенила вторым источником света с $\lambda=405$ нм, при этом перенос энергии на МЦГ отсутствует. Эффективность переноса (рис. 3, кривая а) при малых концентрациях акцептора-декалина линейно растет с увеличением концентрации и достигает предельного значения при концентрациях 60–80%. На рис. 3 (кривая б) приведена концентрационная зависимость эффективности переноса с нафталина- D_8 на толуол. Эта зависимость носит явно нелинейный характер. Из этих экспериментальных результатов следует, что декалин соответствует процессу 1 — малая диффузия энергии, а толуол — процессу 2. Действительно в толуоле миграцию энергии наблюдали, вводя дополнительный акцептор триплетных возбуждений толуола [9], а для декалина аналогичным приемом нам не удалось зафиксировать миграцию его триплетного возбуждения. Малая вероятность миграции энергии по насыщенным соединениям следует также из общих соображений: для насыщенных углеводородов наиболее низкими возбужденными уровнями являются уровни C—C-связи [1], а это возбуждение сильно локализовано и экранировано от других молекул атомами водорода. При скорости миграции энергии меньшей, чем скорость внутримолекулярной конверсии, второй сомножитель не будет зависеть от концентрации акцептора-декалина. Тогда линейная зависимость эффективности переноса энергии на декалин объясняется первым сомножителем в выражении (1).

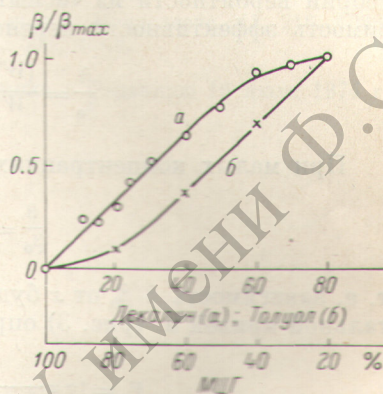


Рис. 3. Концентрационная зависимость эффективности переноса энергии с дифенила- D_{10} на декалин (а) и с нафталина- D_8 на толуол (б).

В случае толуола, когда миграция энергии по его молекулам велика и зависит от концентрации, эффективность переноса имеет зависимость, близкую к квадратичной, от концентрации толуола.

Из концентрационной зависимости эффективности переноса энергии на декалин можно определить радиус сферы переноса. Константу скорости переноса энергии с высоких триплетных уровней донора на акцептор как функцию концентрации молекул акцептора можно выразить формулой

$$W_{DA} = W_{DA}^0 [1 - (1 - x)^\alpha], \quad (2)$$

где W_{DA}^0 — константа скорости переноса при 100%-ной концентрации акцептора; $x = V_A N_A$ — объемная доля молекул акцептора в исследуемом растворе; V_A , N_A — объем и количество в 1 см³ молекул акцептора соответственно; $\alpha = V_n/V_A$ — отношение объема переноса к объему молекулы акцептора. Выражение в квадратных скобках есть вероятность попадания молекулы акцептора в объем переноса энергии, легко получаемое методом теории вероятности из «испытаний Бернулли». Концентрационная зависимость эффективности переноса запишется в виде

$$\frac{\beta}{\beta_0} = \frac{(W_{DA}^0 + k_D) [1 - (1 - x)^\alpha]}{W_{DA}^0 [1 - (1 - x)^\alpha] + k_D}. \quad (3)$$

При малых концентрациях акцептора $x \rightarrow 0$, а $W_{DA} \ll k_D$, тогда

$$\frac{\beta}{\beta_0} = x \frac{V_n}{V_A} \left(1 - \frac{W_{DA}^0}{k_D} \right), \quad (4)$$

т. е. зависимость β/β_0 от x будет линейной. Из угла наклона экспериментальной кривой a (рис. 3) определяем значение объема переноса

$$V_n = \operatorname{tg} \varphi \frac{V_A}{1 + (W_{DA}^0/k_D)} \leq \operatorname{tg} \varphi V_A = 1.65 V_A. \quad (5)$$

Для акцептора декалина $V_A = 210 \text{ \AA}^3$, а объем молекулы донора дифенила $V_D = 220 \text{ \AA}^3$, следовательно, предположив, что перенос происходит в сферическом объеме, объем сферы переноса $V_n = 1.65 V_A + V_D = 566 \text{ \AA}^3$, а радиус переноса $r = 5.1 \text{ \AA}$.

Для толуола радиус переноса энергии, оцененный из экспериментальных данных, составляет $5 \div 7 \text{ \AA}$. Малость радиуса переноса с высших триплетных уровней в отличие от переноса по нижним триплетным уровням ($12 \div 15 \text{ \AA}$) [8] объясняется большой константой скорости внутренней конверсии k_D с высших триплетных уровней молекулы донора. Таким образом, перенос энергии с высших триплетных уровней наблюдается только тогда, когда молекулы донора и акцептора находятся в контакте. Следовательно, перенос энергии имеет обменно-резонансный характер [11].

Как следует из экспериментальных данных, перенос энергии наблюдается при достижении определенной энергетической границы, характерной для насыщенного соединения, независимо от спектра триплет-триплетного поглощения донора. В таком случае перенос энергии, по-видимому, происходит не с нулевого колебательного подуровня возбужденного триплетного уровня, а, значит, является быстрым процессом и конкурирует с колебательной релаксацией.

После переноса большой энергии на насыщенные молекулы может происходить диссоциация различных связей. Такой процесс сенсibilизированного образования радикалов в замороженных насыщенных матрицах предполагался во многих работах [5, 10], но до настоящего времени не было прямых доказательств переноса энергии на насыщенные соединения.

Полученные результаты показывают, что перенос энергии с высших триплетных уровней является эффективным методом изучения спектро-

скопических и фотохимических свойств различных алифатических соединений в конденсированной фазе.

Авторы благодарны В. Г. Плотникову за обсуждение результатов.

Литература

- [1] J. W. Raymond, W. T. Simpson. *J. Chem. Phys.*, **47**, 430, 1967.
- [2] W. Rothman, F. Hiroshima, S. Lipsky. *J. Chem. Phys.*, **58**, 1300, 1973.
- [3] S. Katagiri, C. Sandorfy. *Theor. Chim. Acta*, **4**, 203, 1966.
- [4] P. Loeve, L. Salem. *J. Chem. Phys.*, **43**, 8402, 1965.
- [5] A. Terenin, V. Rylkov, V. Kholmogorov. *Photochem. and Photo-biol.*, **5**, 543, 1966.
- [6] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов. *ДАН СССР*, **185**, 626, 1969.
- [7] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **26**, 29, 1962.
- [8] В. Л. Ермолаев. *Усп. физ. наук*, **80**, 3, 1963.
- [9] M. V. Alfimov, I. G. Batekha, Yu. B. Sheck, V. I. Gerko. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 329, 1971.
- [10] Х. С. Багдасарьян. *Ж. всеос. хим. общ. им. Менделеева*, **11**, 216, 1966.
- [11] В. Г. Плотников. *Опт. и спектр.*, **27**, 593, 1969.

Поступило в Редакцию 16 июля 1974 г.