

гому компонента B_2^0 будет сохраняться, а остальные изменяться, то расщепление $4F_{3/2}$ останется неизменным при изменившемся расщеплении $4I_{1/2}$.

Итак, модельный расчет неоднородного уширения полос поглощения и люминесценции Nd^{3+} показал, что в разупорядоченной матрице происходит потеря корреляции между старковскими компонентами в пределах указанных полос при возможности частичной корреляции между различными полосами. Это объясняет имеющиеся экспериментальные результаты и подтверждает возможность получения наиболее полной информации о внутренней структуре неоднородно уширенных полос методами индуцированного сброса люминесценции и узкополосного возбуждения.

Литература

- [1] В. И. Никитин, М. С. Соскин, А. И. Хижняк. Квант. электрон., 5, 1375, 1978.
- [2] Т. Т. Басиев, Ю. К. Воронько, С. Б. Мирон, А. М. Прохоров. Письма ЖЭТФ, 29, 696, 1979.
- [3] В. И. Никитин, И. Л. Рубцова, М. С. Соскин, А. И. Хижняк. Тез. докл. на VI Всесоюз. симп. по спектр. кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, 208, Краснодар, 1979.
- [4] L. A. Riseberg. Phys. Rev. Lett., 28, 789, 1972.
- [5] О. К. Алимов, Т. Т. Басиев. ЖЭТФ, 74, 57, 1978.
- [6] В. Р. Белан, Ч. М. Брискина, В. Ф. Золин. Тез. докл. II. Всесоюз. симп. «Оптические и спектральные свойства стекол в связи с их строением», Обнинск, 1970.
- [7] С. Brecher, L. A. Riseberg. Phys. Rev. B, 13, 81, 1976.
- [8] M. T. Hutchings. Sol. Stat. Phys., 16, 227, 1964.

Поступило в Редакцию 19 декабря 1980 г.

УДК 535.373.3+621.373 : 535].546.2

ГЕНЕРАЦИЯ И ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА АНТРАХИНОНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Е. А. Венедиктов и А. А. Красновский мл.

Известно [1, 2], что под действием света антрахиноновые красители разрушаются и вызывают фотодеструкцию волокна. Считают, что фотоокисление красителей на волокне протекает в результате взаимодействия молекул с радикалами или синглетным молекулярным кислородом (1O_2). В работе [3] показано, что антрахиноновые пигменты эффективно фотосенсибилизируют окисление акцепторов 1O_2 . Целью данного исследования является выяснение способности красителей к генерации и тушению люминесценции 1O_2 в растворе.

Об образовании синглетного молекулярного кислорода судили по генерации люминесценции 1O_2 в области 1270 нм. Свечение измеряли на установке с механическим фосфороскопом и фотоумножителем ФЭУ-83, охлаждаемым сухим льдом [4-8]. Установка позволяла измерять время жизни (τ) и спектры возбуждения люминесценции 1O_2 с $\tau \geq 10^{-4}$ с и квантовым выходом $\geq 10^{-7}$ в диапазоне длин волн от 400 до 1300 нм.

Все измерения выполнены в четыреххлористом углероде марки «Для УФ спектроскопии». Дополнительно растворитель не очищался.

Антрахиноновые красители (см. таблицу) перекристаллизованы и хроматографически очищены на оксиде алюминия.

Генерация 1O_2 . Освещение насыщенных воздухом растворов антрахиноновых красителей в CCl_4 сопровождается люминесценцией 1O_2 . Спектры возбуждения свечения 1O_2 по положению полос и соотношению интенсивностей близки к спектрам поглощения пигментов (см. рисунок). Квантовый выход образования 1O_2 (γ_g) красителями, измеренный относительно фотосенсибилизирующей способности тетрафенилбактериохлорина (ТФБХ) (см. методику определения γ_g в работе [8]), представлен в таблице.

Квантовые выходы образования и константы скорости тушения $^1\text{O}_2$ антрахиноновыми красителями

Краситель	Структурная формула	$\gamma_g^{\text{отн}}$	$\gamma_g^{\text{абс}}$	$K_g \cdot 10^{-8}, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
Дисперсный оранжевый		0.27	0.12	0.001
Дисперсный фиолетовый К		0.09	0.04	1
Дисперсный ярко-розовый		Не обнаружено		1
Дисперсный синий полиэфирный		0.44	0.20	0.1
Дисперсный красный 2С		—	—	0.04
ТОБХ	—	1	0.45	1

Примечание. $\gamma_g^{\text{отн}}$ и $\gamma_g^{\text{абс}}$ — относительный и абсолютный квантовые выходы образования $^1\text{O}_2$. Экспериментальная ошибка в определении γ_g и K_g составляет 10 и 20% соответственно.

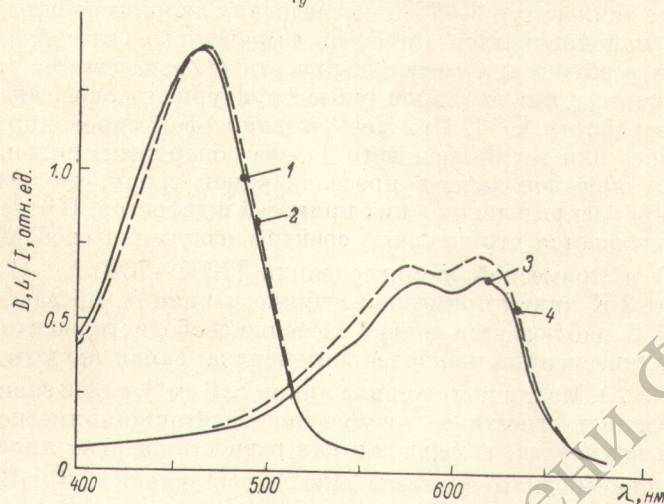
Тушение $^1\text{O}_2$. В опытах по тушению в качестве фотосенсибилизатора образования синглетного молекулярного кислорода использовали тетрафенилпорфин в концентрации $(1-5) \cdot 10^{-6}$ М. Длина волны возбуждающего света соответствовала длинноволновой полосе поглощения сенсбилизатора. Тушители подбирали таким образом, чтобы их оптическая плотность в области возбуждения не превышала 1% от оптической плотности тетрафенилпорфина. Зависимость люминесценции $^1\text{O}_2$ от концентрации антрахиноновых красителей описывается уравнением Штерна—Фольмера

$$\frac{L_0}{L} = 1 + K_g \tau C_T \quad (1)$$

где L_0 и L — интенсивность люминесценции $^1\text{O}_2$ в отсутствие и присутствии тушителя, K_g — бимолекулярная константа скорости тушения, τ — время жизни $^1\text{O}_2$, которое в СС1 составляет $2.8 \cdot 10^{-2}$ с [5-8], C_T — концентрация туши-

теля. Значения K_g для антрахиновых пигментов, рассчитанные по уравнению (1), представлены в таблице.

Взаимодействие 1O_2 с красителями сопровождается малоэффективным их превращением. Квантовый выход фотохимических реакций (φ_{ox}), измеренный относительно эффективности окисления тетрацена синглетным кислородом [8], $< 10^{-3}$. Константа скорости химического тушения 1O_2 пигментами (K_{ox}), оцененная по уравнению $K_{ox} = K_g \frac{\varphi_{ox}}{\gamma_g}$ [6,7], имеет значение $< 10^5 M^{-1} \cdot c^{-1}$.



Сравнение спектров поглощения (1, 3) и спектров возбуждения люминесценции 1O_2 (2, 4) в растворах дисперсного оранжевого (1, 2) и дисперсного синего полиэфирного (3, 4) в CCl_4 . D , L и I — оптическая плотность раствора красителя, интенсивности люминесценции 1O_2 и возбуждающего света соответственно. Ширина щели монохроматора 4 нм.

Таким образом, установлено, что антрахиновые красители являются фотосенсибилизаторами образования 1O_2 . Процесс генерации 1O_2 конкурирует с реакциями его тушения пигментами. Причем дезактивация 1O_2 протекает преимущественно по физическому механизму. Доля химического тушения 1O_2 составляет $< 10^{-3}\%$ от общей дезактивации 1O_2 . Качественная корреляция между значениями K_g и электроно-донорной способностью заместителей в молекулах красителей позволяет предполагать, что физическое тушение синглетного молекулярного кислорода реализуется в комплексах с переносом заряда между антрахиновыми пигментами и 1O_2 .

Литература

- [1] M. W. Rembold, H. E. A. Kramer. J. Soc. Dyers. Col., 96, 12, 1978.
- [2] Г. Е. Кричевский. Ж. Всес. хим. общ., 21, 72, 1977.
- [3] М. Е. Джанашивили, В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Г. Е. Кричевский. Изв. АН СССР, сер. хим., 1373, 1979.
- [4] А. А. Красновский мл. Биофизика, 21, 748, 1976.
- [5] А. А. Красновский мл. Биофизика, 22, 927, 1977.
- [6] А. А. Красновский мл., Е. А. Венедиктов. Биофизика, 23, 387, 1978.
- [7] А. А. Красновский jr. Photochem. Photobiol., 29, 29, 1979.
- [8] А. А. Красновский мл., В. Е. Каган. ДАН СССР, 242, 249, 1978.

Поступило в Редакцию 13 июля 1981 г.