

ОБ ИНИЦИИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ
СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ КОНВЕРСИИ
ФОТОХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

В. Г. Плотников, С. С. Рашев и Г. В. Смелов

Рассмотрен механизм инициирования процессов синглет-триплетной конверсии адиабатическими фотохимическими реакциями. Показано, что причинами этого эффекта могут быть изменения величины синглет-триплетного интервала, увеличение значения спин-орбитального взаимодействия комбинирующих состояний и изменение относительного положения состояний разной орбитальной природы и мультиплетности в ходе реакции. Процесс эволюции электронно-возбужденных состояний в общем случае не может быть описан в рамках обычной кинетической схемы, и закон распада отличается от экспоненциального.

Обычно используемое описание поведения электронно-возбужденных молекулярных систем, основанное на предположении о независимом протекании процессов безызлучательной конверсии и фотохимических процессов, возможно в том случае, когда фотохимическая реакция не имеет адиабатической стадии. При нарушении этого условия необходим учет зависимости констант скоростей процессов конверсии (и излучения) от координаты реакции, и обычное кинетическое рассмотрение неприменимо. Наблюдаемым следствием такой зависимости обычно является ускорение процессов конверсии и подавление люминесценции. Выход продуктов фотореакции (даже в возбужденном состоянии) может быть при этом пренебрежимо мал, если тушение осуществляется на промежуточных этапах реакции, а процесс конверсии подавляет и саму реакцию.

По-видимому, впервые обратили внимание на возможность инициирования процессов внутренней S_1-S_0 конверсии авторы [1]. К настоящему времени этот случай, как и случай инициирования процессов $T-S$ конверсии, исследован достаточно подробно [2-5]. Теоретическая интерпретация этих явлений разрабатывалась в работах [6, 7]. Значительно меньше работ посвящено непосредственному исследованию инициирования процессов синглет-триплетной конверсии фотореакциями [3, 8-10], хотя имеется огромное число работ по тушению флуоресценции, которое может быть следствием инициирования интеркомбинационной конверсии.

Здесь мы рассмотрим возможные причины инициирования процессов $S-T$ конверсии фотохимическими реакциями и условия, при которых это явление наиболее вероятно. Будем предполагать, что система находится в конденсированной фазе. Специально подчеркнем, что под фотореакцией понимается любое перемещение фрагментов системы с амплитудами, существенно превышающими амплитуду нулевых колебаний (сильное электронно-колебательное взаимодействие). В таком случае в рассмотрение включаются и процессы трансляционной и ориентационной релаксации растворителя. Как и ранее [6, 7], будет использоваться двойное адиабатическое приближение, в соответствии с которым предполагается, что не только электронная подсистема адиабатически следует за движением тяжелых фрагментов системы по координате реакции, но и сравнительно легкая ядерная подсистема акцептирующих (и промотирующих) колебаний. Критерием применимости этого приближения является малость величины константы скорости реакции ($\leq 10^{11} \text{ с}^{-1}$) по сравнению с характерными частотами колебаний ядер ($\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$) и электронов ($\sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$). В этом приближении константа скорости процесса конверсии может вычисляться в отдельных точках

координаты реакции и, ее величина параметрически зависит от значения этой координаты.

Из общей теории процессов конверсии следует, что эффект инициирования процесса $S \rightarrow T$ -конверсии может быть обусловлен изменением величины энергии спин-орбитального взаимодействия комбинирующих S - и T -состояний и (или) величины энергии перехода. Особый случай представляет собой ситуация, когда в процессе реакции происходит изменение относительного положения состояний различной орбитальной природы и мультиплетности. Поскольку чаще всего $S \rightarrow T$ -переход происходит не в самое нижнее T -состояние [11], в работе под T -состоянием будет пониматься состояние, переход на которое наиболее вероятен.

Достаточно общим и в то же время позволяющим проанализировать поведение системы является уравнение для вероятности нахождения системы на терме S в точке x координаты реакции ко времени t вида [12]

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - v \frac{\partial W}{\partial x} - [k_r + k_{ST}(x)] W. \quad (1)$$

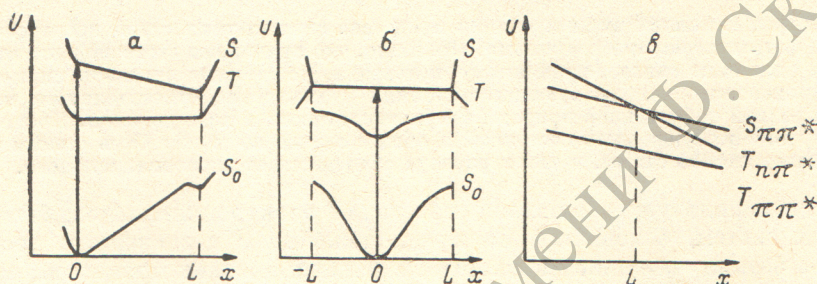


Рис. 1. Различные типы зависимости энергии S - и T -термов от координаты реакции.

Здесь D и v — параметры, первый из которых характеризует диффузионное движение системы на S -терме, а второй движение системы под действием силы, обусловленной зависимостью энергии S -терма от x , k_r и $k_{ST}(x)$ — константы скорости радиационного распада S -состояния и $S \rightarrow T$ -конверсии, причем величина первой предполагается не зависящей от x . Уравнение (1) может быть приведено к уравнению, содержащему лишь вторую производную. Поскольку, однако, имеется еще лишь один независимый параметр — константа скорости фотореакции (k_r), удобнее рассматривать предельные случаи $v=0$ или $D=0$, используя непосредственно (1) и выражая k_r через D или v (см. ниже). Уравнение (1) имеет силу в том случае, если энергия S -терма не зависит от x ($v=0$) или эта зависимость линейна. (Предполагается, конечно, выполнение обычных условий применимости диффузионного уравнения [12]). Моделирование вида терма в настоящее время неизбежно и оправдывается тем, что вычисляемые характеристики (квантовые выходы) выражаются через наблюдаемые параметры k_r , $k_{ST}(x)$ и k_r , в чем и состоит одна из главных задач работы.

Рассмотрим схему потенциальных поверхностей S - и T -состояний, зависимость которых от координаты реакции приведена на рис. 1, а. Заселенность S -состояния определяется уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -v \frac{\partial W}{\partial x} - [k_r + k_{ST}(X)] W. \quad (2)$$

Скорость движения системы по S -терму связана с временем протекания фотореакции соотношением: $\tau_R = Lv^{-1} = k_R^{-1}$. При начальном условии $W(x, 0) = \delta(x)$ имеем

$$W(x, t) = \delta(x - vt) \exp \left[-\frac{k_r}{v} x - \frac{k_{ST}(x)}{v} \right], \quad (3)$$

где $\tilde{k}_{ST}(x) = \int_0^x k_{ST}(x') dx'$ и $t \leq \tau_R$. Заселенность S -состояния, равная $W(t) = \int W(x, t) dx$, при $t \leq \tau_R$ дается выражением $W(t) = \exp[-k_r t - v^{-1} \tilde{k}_{ST}(vt)]$, и закон распада S -состояния не имеет экспоненциального вида. При $t > \tau_R$ система находится в S -состоянии фотопродукта, и ее дальнейшая эволюция описывается обычным законом: $Q_R^m \exp[-(k_{ST}(L) + k_r)t]$, где Q_R^m — выход фотопродукта в S -состоянии, а $k_{ST}(L)$ — константа скорости $S \rightarrow T$ -конверсии его.

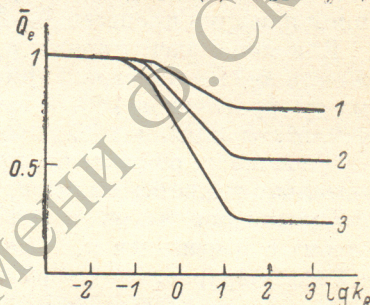
Величина Q_R равна $1 - k_r I_1 - I_2$, где $I_1 = \int_0^{\tau_R} W(t) dt$, $I_2 = \int_0^{\tau_R} k_{ST}(vt) W(t) dt$. Квантовый выход флуоресценции равен

$$Q_r = k_r I_1 + \frac{k_r}{k_r + k_{ST}(L)} Q_R. \quad (4)$$

Так как величина k_{ST} экспоненциально возрастает с уменьшением энергии $S \rightarrow T$ -перехода [15], можно использовать аппроксимацию $k_{ST}(x) = k_{ST}^0 e^{\alpha x}$, где $0 \leq x \leq L$, а α — параметр, зависящий от величины изменения энергии перехода (ΔE) в точке $x=L$ по сравнению с точкой $x=0$. При этом $\alpha L = A \simeq k \Delta E$, где величина ко-

Рис. 2. Зависимость относительного квантового выхода флуоресценции ($\bar{Q}_r = Q_r k_r^{-1} (k_r + k_{ST}^0)$) от величины константы скорости фотореакции ($k_r = k_{ST}^0 = 1$).

1 — $A=0.5$, 2 — $A=1$, 3 — $A=2$.



эффициента k превышает ~ 5 [7], если ΔE измеряется в эВ. Тогда получим

$$I_1 = e^a \frac{1}{z} a^b [\Gamma(-b, a) - \Gamma(-b, ae^A)], \quad (5)$$

$$I_2 = e^a a^b [\Gamma(1-b, a) - \Gamma(1-b, ae^A)], \quad (6)$$

где $a = k_{ST}^0 Z^{-1}$, $b = k_r Z^{-1}$, $Z = A \tau_R^{-1} = \alpha L k_R$, $\Gamma(x, y)$ — неполная гамма-функция.

На рис. 2 приведена зависимость квантового выхода флуоресценции от величины k_R при различных значениях параметра A . Значение k_{ST}^0 взято равным k_r , что характерно для $S \rightarrow T$ -конверсии между $\pi\pi^*$ -состояниями. Этот случай только и представляет интерес, поскольку $S \rightarrow T$ -конверсия между состояниями различной орбитальной природы и без инициирования протекает очень быстро и подавляет флуоресценцию [15].

Видно, что величина Q_r при $k_R \sim k_r (k_{ST}^0)$ существенно уменьшается по сравнению с ее значением в исходной системе. В этой области значений k_R тушение S -состояния осуществляется на промежуточном этапе реакции, и выход фотопродукта (в возбужденном состоянии), как показывают вычисления, составляет несколько процентов. Тушение в процессе реакции особенно эффективно, когда $k_{ST}(x) \gg k_R$ при $0 < x < L$, но $k_{ST}^0 \leq k_r \sim k_R$. Это неравенство вместе с $k_{ST}(x) \gg k_r$ при $0 < x < L$ является общим условием эффективного тушения возбужденного состояния на промежуточном этапе реакции независимо от ее механизма и типа конверсии. Процесс конверсии при этом подавляет и саму фотореакцию, вызвавшую его. В области значений $k_R \gg k_r$ и $k_{ST}(x)$ тушение S -состояния практически полностью происходит после завершения реакции.

Рассмотренный случай применим для реакции изомеризации, комплексообразования и релаксации растворителя, при которых происходит уменьшение энергетического интервала между S -состоянием и каким-либо из нижележащих T -состояний без существенного изменения их спин-орбитальной связи.

В случае реакций, при которых происходит выход фрагментов системы из плоскости, при образовании комплексов неплоскостного строения или комплексов с молекулами, содержащими тяжелые атомы, необходим учет изменения (возрастания) и величины спин-орбитального взаимодействия [13, 14]. Интервал изменения величины $k_{ST}(x)$ может при этом достигать нескольких порядков, а тушение флуоресценции будет еще более эффективным. В случае образования комплексов переноса заряда зависимость константы скорости $S \rightarrow T$ -конверсии от x может быть аппроксимирована выражением $k_0 + k_1 e^{-\alpha(x-x_0)}$, где x_0 — равновесное расстояние между фрагментами комплекса, α — параметр по порядку флора и комплексообразователя, расстояние между которыми минимально. Значение $k_1 > k_0$, поскольку в выражение для k_1 входят одноцентровые интегралы (неплоская система [13]), а в выражение для k_0 в случае плоских молекул для $\pi\pi^*$ -состояний только трехцентровые [14]. В случае молекул-комплексобразователей с тяжелыми атомами отношение $k_1/k_0 \gg 1$ и по порядку величины равно $(Z_a/Z_c)^4$, где Z_a и Z_c — эффективные заряды ядра тяжелого атома и атома углерода, если молекула-люминофор является углеводородом. Эффект «внешнего тяжелого атома» в тушении флуоресценции является, таким образом, примером инициирования процесса $S \rightarrow T$ -конверсии фотореакцией комплексобразования.

Для мономолекулярных реакций с выходом фрагментов из плоскости зависимость $k_{ST}(x)$ имеет вид тригонометрической функции от угла относительного выхода фрагментов [14], и вычисление Q_r не представляет труда. Качественно результаты близки к случаю экспоненциальной зависимости $k_{ST}(x)$, количественное же их обсуждение преждевременно, поскольку вопрос изучен экспериментально недостаточно подробно.

Рассмотрим теперь случай, когда можно пренебречь изменением энергии S -терма с изменением x , и движение системы по этому терму имеет диффузионный характер (рис. 1, б). Уравнение для заселенности S -состояния имеет тогда вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - [k_r + k_{ST}(x)] W. \quad (7)$$

Выясним прежде всего смысл параметра D . Положим для этого $k_{ST}(x) \equiv 0$, будем считать, что начальное и граничное условия имеют вид: $W(x, 0) = \delta(x)$, $W(-L, t) = W(L, t) = 0$, т. е. при достижении системой границ $-L$ и L происходит мгновенное необратимое фотопревращение ее. Значение $W(x, t)$ равно

$$W(x, t) = e^{-k_r t} \frac{1}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} D t \right] \cos \frac{2n+1}{2L} \pi x, \quad (8)$$

а значение квантового выхода флуоресценции, определяемое соотношениями:

$$Q_r = k_r \int_{-L}^L \bar{W}(x) dx, \text{ где } \bar{W}(x) = \int_0^{\infty} W(x, t) dt, \text{ равно}$$

$$Q_r = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n [1 + (2n+1)^2 \kappa]^{-1} (2n+1)^{-1} \quad (9)$$

с $\kappa = \pi^2 D / 4L^2 k_r$. Значение Q_r приближенно (с точностью до 20%) определяется выражением $(1 + \kappa)^{-1}$, откуда видно, что величина $k_R = \frac{1}{4} \pi^2 D L^{-2}$ является (эффективной) константой скорости фотореакции и должна сопоставляться с величинами k_r и k_{ST} .

В общем случае функция $\bar{W}(x)$ определяется уравнением

$$D \frac{d^2 \bar{W}}{dx^2} - [k_r + k_{ST}(x)] \bar{W} = -F(x), \quad (10)$$

где $F(x) = W(x, 0)$.

Рассмотрим вначале случай, когда граничное условие имеет вид: $\frac{\partial W(-L, t)}{\partial x} = \frac{\partial W(L, t)}{\partial x} = 0$, которое означает, что реакция не может завершиться, и потенциальная поверхность системы в точках $-L$ и L неограниченно возрастает. Такая модель соответствует реакциям цис-транс-изомеризации в молекулах, имеющих стерические препятствия [3]. В случае, когда $D \gg k_r, k_{ST}(x)$, W не зависит от x и равно $1/2L$. Распад S -состояния протекает по экспоненциальному закону

$$|W(t) = \exp \left\{ \left[-k_r - \frac{1}{2L} \int_{-L}^L k_{ST}(x) dx \right] t \right\} \quad (11)$$

а квантовый выход флуоресценции равен

$$Q_r = k_r \left[k_r + \frac{1}{2L} \int_{-L}^L k_{ST}(x) dx \right]^{-1} \quad (12)$$

При $k_{ST}(x) = k_{ST}^0 e^{\alpha|x|}$ имеем

$$Q_r = k_r \left[k_r + \frac{k_{ST}^0}{\alpha L} (\exp(\alpha L) - 1) \right]^{-1} \quad (13)$$

Значение Q_r очень быстро падает с ростом αL . Так, при $k_r = k_{ST}^0$ и $\alpha L = 0$ $Q_r = 0.5$, при $\alpha L = 1$ $Q_r = 0.37$ и при $\alpha L = 3$ $Q_r = 0.13$.

В табл. 1 приведены значения Q_r , полученные путем численного решения уравнения (10) с $F(x) = \delta(x)$. Решение найдено методом потоковой прогонки.

Таблица 1
Значения квантового выхода люминесценции при различных значениях L и D ; $k_r = k_{ST}^0 = 1, \alpha = 3$

L	D					
	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^4
$\frac{\pi}{6}$	0.448	0.368	0.305	0.293	0.292	0.292
$\frac{\pi}{3}$	0.447	0.360	0.217	0.138	0.126	0.124
$\frac{\pi}{2}$	0.444	0.359	0.211	0.084	0.046	0.041

Из данных таблицы видно, что ускорение процесса $S-T$ -конверсии наблюдается при $D \geq k_r \sim k_{ST}^0$, хотя фотохимическая реакция в данном случае вообще не может завершиться.

Случай, когда реакция может протекать, моделируется граничным условием $\bar{W}(L) = \bar{W}(-L) = 0$. В табл. 2 приведены результаты вычисления Q_r , Q_{ST} и Q_R для $L = \pi/2$ и при аппроксимации: $k_{ST}(x) = k_{ST}^0 e^{\alpha \sin^2 x}$, которая соответствует зависимости $S-T$ энергетического интервала, характерной для реакции цис-транс-изомеризации: $\Delta E = \frac{U_0}{2} (1 - \cos 2x)$ [6].

Данные этой таблицы непосредственно показывают, что существует область значений k_R ($D \simeq 1 \div 10$), когда происходит подавление как процесса флуоресценции, так и процесса фотопревращения процессом $S-T$ -конверсии, ускоренным фотореакцией.

Рассмотрим важный случай, когда в процессе фотореакции происходит изменение относительного расположения $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний различной мультиплетности. Один из возможных случаев такой инверсии показан на рис. 1, в. В качестве координаты реакции может при этом фигурировать угол относительно

Таблица 2
Значения Q_r , Q_{ST} и Q_R при различных значениях D ;
 $k_r = k_{ST}^0 = 1$, $\alpha = \ln 10^3$

	D					
	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
Q_r	0.475	0.39	0.19	0.05	0.01	0
Q_{ST}	0.524	0.609	0.80	0.92	0.5	0.07
Q_R	0.001	0.001	0.01	0.03	0.49	0.93

ного поворота фрагментов системы (реакция изомеризации) или координата ядра атома Н (реакция переноса протона). Левее точки пересечения L процесс $S \rightarrow T$ -конверсии протекает между состояниями одинаковой орбитальной природы и имеет вероятность k_{ST} , по порядку величины близкую к вероятности излучательного распада S -состояния. При приближении системы к точке L вероятность $S \rightarrow T$ -конверсии резко возрастает и правее ее на три—четыре порядка превышает k_r [15]. Поэтому квантовый выход флуоресценции равен $k_r \int_0^\infty dt \int_G W(x, t) dt$,

где интегрирование проводится по области G , в которой энергия $T_{\pi\pi^*}(T_{\pi\pi^*})$ -состояния превышает энергию $S_{\pi\pi^*}(S_{\pi\pi^*})$ -состояния. В случае, когда для описания движения системы по S -терму применимо уравнение (2), для квантового выхода флуоресценции получим

$$Q_r = k_r (k_r + k_{ST})^{-1} \{1 - \exp[-\tau_R (k_r + k_{ST})]\}, \quad (14)$$

где τ_R — время достижения системой точки L : $\tau_R = Lv^{-1}$. (Предполагается, что левее точки L значение k_{ST} не зависит от x). Отсюда видно, что при $\tau_R \ll \ll (k_r + k_{ST})^{-1}$ величина Q_r очень мала.

Если наклоном терма S можно пренебречь, движение системы на этом терме имеет диффузионный характер (в интервале от L до $-L$), и выражение для Q_r имеет вид

$$Q_r = \frac{4k_r}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n [k_R^2 (2n+1)^2 + k_r + k_{ST}]^{-1} (2n+1)^{-1} \quad (15)$$

с $k_R = \pi^2 D / 4L^2$. Здесь также предполагается, что при $-L \leq x \leq L$ вероятность $S \rightarrow T$ -конверсии постоянна и равна k_{ST} .

Из (15) видно, что и в случае диффузионного характера движения системы по S -терму квантовый выход флуоресценции при $k_R \gg k_r$ будет очень мал, хотя формально она относится к V спектрально-люминесцентному типу [15, 16], если $\bar{x} = 0$.

Таким образом, главными причинами инициирования процессов $S \rightarrow T$ -конверсии фотохимическими реакциями являются уменьшение энергии $S \rightarrow T$ -интервала, рост величины спин-орбитального взаимодействия S и T комбинирующих состояний и возможное изменение относительного положения $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний при движении системы по координате реакции. Отметим, что пересечение потенциальных поверхностей S - и T -термов не является необходимым условием инициирования процесса конверсии, хотя при его реализации этот эффект может быть выражен наиболее ярко. Величина квантового выхода флуоресценции ($S \rightarrow T$ -конверсии) только в некоторых случаях может быть вычислена по обычным кинетическим выражениям, когда тушение S -состояния полностью происходит после завершения фотореакции. В общем случае необходимо более детальное рассмотрение. Выражения, полученные для Q_r , непосредственно применимы и для других типов конверсии (при соответствующем

щей замене k_r и k_{st}) и будут использованы нами в следующей работе для анализа влияния инициирования процессов внутренней конверсии на выход флуоресценции.

Литература

- [1] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., 16, 587, 1964.
- [2] Е. Б. Свешникова, М. И. Снегов. Опт. и спектр., 29, 496, 1970.
- [3] А. М. Виноградов, В. А. Кузьмин, М. А. Альперович, И. И. Зильберман, И. И. Левкоев. Химия высоких энергий, 11, 143, 1977.
- [4] П. А. Шахвердов. ДАН СССР, 174, 1141, 1967.
- [5] И. Ю. Мартынов, А. Б. Демьяшkevич, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин. Усп. химии, 46, 3, 1977.
- [6] В. Г. Плотников, Г. В. Майер. Опт. и спектр., 47, 113, 1979.
- [7] В. Г. Плотников, С. С. Рашев. Опт. и спектр., 52, 381, 1982.
- [8] H. Leonhardt, A. Weller. Z. Phys. Chem., 29, 278, 1961.
- [9] K. H. Grellman, A. R. Watkins, A. Weller. J. Luminesc., 1, 2, 678, 1970.
- [10] G. R. Goldschmidt, R. Potashnik, M. Ottolenghi. J. Phys. Chem., 75, 1025, 1971.
- [11] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников. Изв. АН СССР, 39, 2259, 1975.
- [12] Н. Н. Туницкий. Диффузия и случайные процессы. Наука, Новосибирск, 1970.
- [13] В. М. Комаров, В. Г. Плотников, Л. Б. Белоусова. Опт. и спектр., 29, 1006, 1970.
- [14] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Мир., М., 1972.
- [15] В. Г. Плотников. Усп. химии, 49, 328, 1980.
- [16] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, 40, 1154, 1966.

Поступило в Редакцию 29 октября 1981 г.