

К МЕХАНИЗМУ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ ИОНА РЕЙНИКАТА В РАСТВОРЕ

И. Б. Непорент

Температурное тушение фосфоресценции комплексов Cr^{3+} служило предметом ряда исследований. Температурная зависимость длительности фосфоресценции иона рейниката при переходе с поглощением кванта ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, последующей интеркомбинационной конверсией ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$ и фосфоресценцией ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (рис. 1) изучалась, например, в [1, 2]. В [1] по исследованию длительности фосфоресценции в зависимости от температуры, по аналогии с кристаллами и стеклами был сделан вывод, что температурное тушение фосфоресценции связано с обратным интеркомбинационным переходом ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$, причем энергетический промежуток по расстоянию между максимумами поглощения с основного уровня 4T_2 и фосфоресценции с 2E оценен как $\Delta E = 6000 \text{ см}^{-1}$. В работе [2] изучалась температурная зависимость выхода фосфоресценции комплексов Cr^{3+} и их дейтерированных аналогов, в том числе иона рейниката, при комнатной температуре. Для иона рейниката был сделан вывод, что тушение фосфоресценции связано с фотопроцессами (по-видимому, реакцией акватации) в состоянии 2E .

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости в области температур $77 \div 200 \text{ К}$ длительности фосфоресценции (τ) иона рейниката в смеси метанол—вода (2 : 1), при последовательном дейтерировании комплекса и растворителя. Возбуждение осуществлялось азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{возб}} = 3340 \text{ \AA}$), кривые затухания измерялись осциллографически, температура измерялась медь-константановой термопарой, спай которой помещался непосредственно в раствор. Во избежание неравенства температуры по объему толщина кюветы не превышала 1 мм.

В интервале температур $77 \div 100 \text{ К}$ длительность фосфоресценции иона рей-

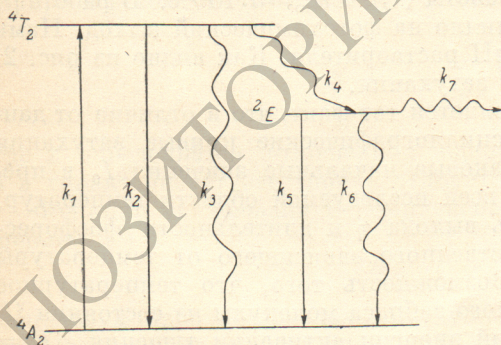


Рис. 1. Схема переходов в ионе рейниката.

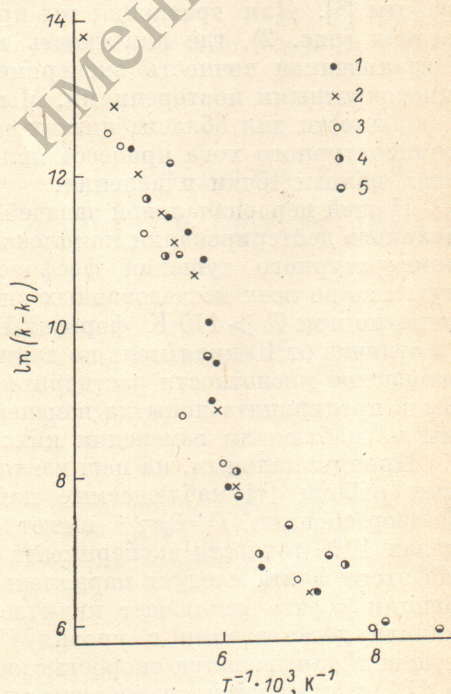


Рис. 2. Зависимость k_T в ионе рейниката от температуры.

1 — протонированный комплекс в смеси метанол—вода, 2 — дейтерированный комплекс в смеси дейтеро-метанол—дейтерированная вода, 3 — протонированный комплекс в щелочном растворе метанол—вода, 4 — протонированный комплекс в кислом растворе метанол—вода, 5 — протонированный комплекс в смеси этанол—вода.

никата оставалась неизменной и максимальной, равной τ_0 , т. е. тушение в указанном интервале температур не зависит от температуры и является, по-видимому, следствием диполь-дипольного переноса энергии на высокие

колебательные уровни лигандов или сольватной оболочки [3]. При дальнейшем повышении температуры наступает быстрое падение длительности фосфоресценции. На рис. 1 приведена схема уровней и переходов в комплексах Cr^{3+} . Константы излучения из состояний 4T_2 и 2E обозначены k_2 и k_5 соответственно, переходы без излучения из состояния 4T_2 , кроме константы интеркомбинационного перехода k_4 , описываются константой k_3 , тушение фосфоресценции вследствие диполь-дипольного переноса описывается константой k_6 и, наконец, температурное тушение фосфоресценции — k_7 . Мы моделировали температурный процесс как

$$\frac{1}{\tau} = k = k_{\text{изл}} + k_{\text{дегр}} + k_T = k_5 + k_6 + k_7 \equiv k_0 + k_T, \quad (1)$$

$$k_T = k_{\infty} e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}, \quad (2)$$

где ΔE_a — энергия активации температурно-зависящего процесса, а k_{∞} — вероятность тушения при бесконечной температуре.

В наших экспериментах использован растворитель метанол—вода. В отличие от данных работы [4], где растворителем служила смесь этиленгликоль—вода—метанол и линейная зависимость $\ln(k - k_0)$ от обратной температуры наблюдалась во всем интервале температур, зависимость, предсказываемая (2), достигалась в наших опытах при $T > 170$ К, а при более низких температурах наблюдалась переходная область (рис. 2). При проведении эксперимента с растворителем этиленгликоль—вода—метанол мы наблюдали линейность $\ln(k - k_0) = f(1/T)$ во всем температурном интервале в соответствии с данными работы [4]. Для сравнения мы провели эксперимент с растворителем вода—этанол (рис. 2), где линейность также имеет место только при $T > 170$ К. Ограниченная точность эксперимента при низких температурах окупалась многократными повторениями. Мы не можем объяснить отсутствие линейной зависимости для области низких температур. Возможной причиной нарушения температурного хода процесса является резкое изменение вязкости растворителя вблизи точки плавления.

Нашей первоначальной задачей являлось исследование влияния последовательного дейтерирования комплекса и растворителя на зависимость константы температурного тушения фосфоресценции от температуры. Температурное тушение во всех исследованных системах происходит одинаково и может быть описано при $T > 170$ К формулой (2). ΔE_a найдено нами равным 5 ккал/моль (в отличие от 10 ккал/моль по данным работы [2]), а $k_{\infty} = 5 \cdot 10^{11}$ с. В работе [5] изменение кислотности растворителя влияло на фотохимический выход. Нами была предпринята попытка изменения pH растворителя. Как видно из рис. 2, мы не наблюдали изменения кинетики затухания.

Принципиальным, на наш взгляд, является тот факт, что в отличие от данных работы [2] наблюдаемые нами осциллографические кривые затухания фосфоресценции $I = I_0 e^{-t/\tau}$ имеют одинаковые начальные значения I_0 в пределах 10% точности эксперимента для всей исследуемой области температур. Из этого факта следует параллельность выхода η и длительности фосфоресценции τ , что исключает наличие собственного зависящего от температуры канала дезактивации с уровня 4T_2 . Возможность того, что температурное тушение определяется скоростью обратного заброса молекулы из состояния 2E в 4T_2 , исключается сравнением значений энергии активации тушения $\Delta E_a = 1700$ см⁻¹ и энергетического промежутка ${}^4T_2 - {}^2E$, равного, согласно (1), $\Delta E = 6000$ см⁻¹. Более того, не только расстояние между максимумами поглощения и фосфоресценции, но и расстояние между длинноволновым краем полосы поглощения и коротковолновым краем полосы фосфоресценции существенно превышает величину $\Delta E_a = 1700$ см⁻¹. Это подтверждает вывод о том, что дезактивация возбужденного состояния иона рейниката происходит с уровня 2E .

Качественный вывод о превалирующей роли 2E -уровня в процессе дезактивации энергии при комнатной температуре был сделан в работе [7] на основании сопоставления изменений величин выходов и времен жизни фосфоресценции

в ряду аминных комплексов хрома, в том числе иона рейниката. В случае иона рейниката мы здесь показали количественно определяющую роль 2E -уровня в интервале температур $77 \div 200$ К.

Из факта постоянства I_0 следует, что k_3 и k_4 либо зависят от температуры одинаковым образом, что маловероятно, либо от температуры не зависят. Нами был проделан эксперимент, ставящий своей целью оценить относительную величину k_3 и k_4 . Если предположить, что при температуре 77 К дезактивация идет только по диполь-дипольному механизму переноса энергии, то, поскольку энергетический промежуток ${}^4A_2 - {}^4T_2$ больше, чем ${}^2E - {}^4T_2$, дейтерирование растворителя и комплекса должно было бы влиять на k_3 сильнее, чем на k_4 , и если бы k_3 было сравнимо по величине с k_4 , то выход фосфоресценции возрастал бы при дейтерировании. Измерения показали, что относительный выход при дейтерировании комплекса и растворителя не изменяется, что подтверждает общепринятую в литературе точку зрения, что $k_3 \ll k_4$, что также свидетельствует в пользу предположения о температурном тушении с уровня 2E .

Литература

- [1] N. A. Karre-Moquire, C. U. Langford. Chem. Comm., 16, 895, 1971.
- [2] R. T. Walters, A. W. Adamson. Acta Chem. Scand., A-33, 53, 1979.
- [3] И. Б. Непорент, Е. Б. Свешникова, А. П. Серов. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1959, 1975.
- [4] A. Pfeil. JACS, 93, 5395, 1971.
- [5] E. E. Wegner, A. W. Adamson. JACS, 88, 394, 1966.
- [6] И. Б. Берсукер. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Химия, Л., 1971.
- [7] A. D. Kirk, V. Porter, J. Phys. Chem., 84, 891, 1980.

Поступило в Редакцию 9 декабря 1981 г.

УДК 539.184.22.01

Опт. и спектр., 55, вып. 6, 1983

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ ФОЙГТА В ЦЕНТРЕ ЛИНИИ

Кудря В. П.

При совместном и независимом действии однородного и неоднородного типов уширения контур спектральной линии описывается функцией Фойгта [1]

$$H(x, y) = \frac{x}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{x^2 + (y-t)^2}, \quad (1)$$

где x определяется отношением однородной и неоднородной ширины линии, а y характеризует расстройку относительно центра линии.

Функция (1) связана с комплексным интегралом вероятностей w соотношением [2]

$$H(x, y) = \operatorname{Re} w(y + ix). \quad (2)$$

Используя степенное разложение функции w [2] и переходя к тригонометрической форме комплексных чисел, для функции (1) можно получить двойной ряд

$$H(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+k} C_{n+2k}^{2k}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + k + 1\right)} x^n y^{2k}. \quad (3)$$

Для вычисления коэффициента усиления в центре линии используется частный вид функции Фойгта

$$H(x, 0) = \frac{2x}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{x^2 + t^2} = e^{x^2} \operatorname{erfc} x, \quad (4)$$