

УДК 535.372

ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИПЛЕКСНОЙ СИСТЕМЫ ПИРЕНА С ДИЭТИЛАНИЛИНОМ В МЕТАНОЛЕ

Лаврик Н. Л.

С помощью методики получения «мгновенных» спектров флуоресценции для системы пирен-диэтиланилин в метаноле обнаружена флуоресценция на временах более 500 нс после фотовозбуждения в спектральном интервале 4200–5400 Å. Происхождение этой флуоресценции, названной замедленной, связывается с триплет-триплетной аннигиляцией молекул пирена и последующим образованием эксимеров, эксиплексов и триплексов.

Многочисленными спектроскопическими экспериментами установлено, что тушение ароматических углеводородов ароматическими основаниями приводит к появлению широкой бесструктурной полосы излучения, находящейся в более красной области спектра относительно исходной флуоресценции углеводородов [1]. Это излучение было отождествлено со свечением образовавшихся эксиплексов — комплексов, получающихся из возбужденной молекулы — акцептора ($^1A^*$) и невозбужденной молекулы — донора (Д). В таком комплексе происходит перенос заряда, так что эксиплекс обычно представляют как $[A \cdots D]^+$

Прямая информация о наличии и состоянии эксиплексов извлекается из экспериментов по наблюдению спектров флуоресценции эксиплексов в условиях стационарного фотовозбуждения либо, если возбуждение импульсное, из наблюдения спектров наведенного поглощения или спектров быстрой флуоресценции (БФ) эксиплекса при временах после возбуждения до 100 нс [1, 2]. Сообщения о флуоресценции эксиплексов при временах более 0.5 мкс в литературе до последнего времени вообще отсутствовали. Между тем можно думать, что флуоресценция эксиплексов при временах, значительно превышающих времена жизни БФ, в дальнейшем называемая замедленной (ЗФ), должна иметь место. Ее происхождение может быть связано с процессом триплет-триплетной (Т—Т) аннигиляции, приводящей к образованию синглет-возбужденного продукта. В качестве партнеров Т—Т взаимодействия могут выступать молекулы акцептора в триплетном состоянии ($^3A^*$). Подобные процессы Т—Т аннигиляции, в результате которых образуются продукты, дающие ЗФ, хорошо известны в эксимерных системах.

Целью настоящей работы была экспериментальная попытка наблюдения замедленной флуоресценции эксиплекса пирена (А) с диэтиланилином (Д) в метаноле, классической системе, где существование эксиплексов надежно установлено [1]. Для решения поставленной задачи мы применили методику регистрации «мгновенных» спектров флуоресценции.

Экспериментальная часть

Пирен марки rein фирмы «Theodor Schuchardt» подвергался двукратной сублимации в вакууме. Гомогенность очищенного пирена была показана методом тонкослойной хроматографии в системе бензол—петролейный эфир в соотношении 1 : 1. Исходное соединение, не подвергнутое очистке, кроме пятна, соответствующего очищенному пирену, имело дополнительное пятно. Кон-

центрация пирена во всех экспериментах составляла $5 \cdot 10^{-4}$ М. Метанол чистили перегонкой при $T=357.7$ К после предварительного кипячения с обратным холодильником над Mg стружкой и J_2 . Диэтиланилин (ДЭА) после выдерживания над гидроокисью калия двукратно перегоняли под вакуумом над Zn в атмосфере аргона при температуре $T=384 \pm 1$ К.

Запись спектров флуоресценции с разрешением во времени проводилась на наносекундном стробирующем флуориметре. В качестве источника возбуждения использовался N_2 -лазер ($\lambda=3471$ Å, длительность импульса на полувысоте 15 нс, средняя энергия импульса 20 мкДж, диаметр нефокусированного луча 3 мм). Методика позволяла регистрировать спектры флуоресценции с произвольным временным окном (Ω) при варьируемой временной задержке (Δ) после лазерного импульса.

Во время записи спектров флуоресценции проводилось непрерывное барботирование аргоном. Эта процедура помимо известного эффекта удаления кисло-



Рис. 1. Спектры флуоресценции системы пирен + диэтиланилин ($C_{ДЭА} \sim 10^{-1}$ М) в метаноле.

Интенсивности спектров приведены в отн. ед. В реальных условиях $I_{\lambda=4800\text{Å}}$ спектра δ приблизительно в 35 раз меньше $I_{\lambda=3900\text{Å}}$ спектра a . $T=293$ К, a — $\Delta=0$, $\Omega=7$ нс; δ — $\Delta=0$, $\Omega=15$ нс; ϵ — $\Delta=30$, $\Omega=15$ нс; $г$ — $\Delta=70$, $\Omega=15$ нс; δ — $\Delta=0.5$, $\Omega=50$ мкс.

Рис. 2. Форма контура флуоресценции системы пирена с диэтиланилином в метаноле. $\Delta=500$ нс, $\Omega=20$ мкс. $C_{ДЭА}$, М: a — 10^{-2} , δ — 10^{-1} .

рода, благодаря интенсивному перемешиванию весьма существенно способствовала уменьшению паразитного влияния фотопродукта на флуоресценцию акциплексов для этой системы [6]. В результате время записи спектра флуоресценции без искажающего влияния фотопродукта значительно возросло (в наших условиях приблизительно в 10 раз). Спектры флуоресценции чистого ДЭА и раствора ДЭА в метаноле, записанные в экспериментальных условиях, при которых наблюдалась ЗФ, показали отсутствие каких-либо линий в спектральном диапазоне 4200—5400 Å.

Результаты

На рис. 1 показаны спектры флуоресценции системы пирен—диэтиланилин для разных времен задержки. Как следует из приведенных данных при $\Delta > 100$ нс, в спектре флуоресценции почти полностью исчезают линии флуоресценции, соответствующие свечению мономерного пирена, и наблюдается лишь широкая полоса флуоресценции в спектральном диапазоне 4200—5400 Å. Подобное временное поведение спектров флуоресценции зарегистрировано во всем диапазоне концентраций ДЭА от 10^{-3} до 10^{-1} М. Отличие временных транс-

формаций спектров флуоресценции эксиплексных систем при изменении концентрации ДЭА заключалось лишь в разной величине отношения интенсивностей в максимуме широкой полосы ($\lambda \sim 4750 \text{ \AA}$) и максимуме мономерной линии флуоресценции пирена ($\lambda \sim 3720 \text{ \AA}$) для $\Delta > 500 \text{ нс}$. Следует отметить, что концентрационная зависимость величины этого отношения совпадает с таковой, полученной для замедленной флуоресценции пирена в этаноле [3]. Сам факт превышения интенсивности ассоциата над интенсивностью мономера означает, что вначале образуется ассоциат [3].

Частицами, которые способны к испусканию ЗФ в спектральном диапазоне 4200—5400 $\text{\AA}$, могут быть эксимеры ($^1A_2^*$) [2], эксиплексы $^1[A\cdots D^+]$ [2] и триплексы ($^1[A\cdots D^+A]$, $^1[A\cdots D^+D]$) [4, 5]. Спектр флуоресценции триплексов находится, как правило, в более красной области спектра испускания, чем спектр флуоресценции эксиплексов [4, 5], поэтому длинноволновую компоненту спектра

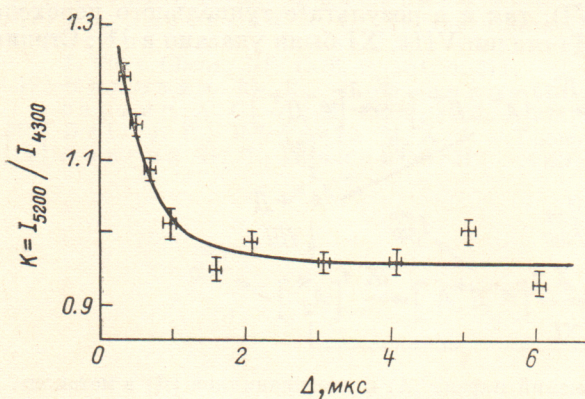


Рис. 3. Временная зависимость отношения интенсивностей в контуре флуоресценции на $\lambda = 5300$ и $4300 \text{ \AA}$.

$\Delta = 300 \text{ нс}$; $\Omega = 70 \text{ мкс}$; $C_{\text{ДЭА}} = 10^{-2} \text{ М}$.

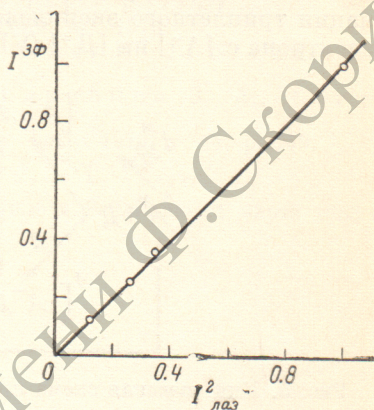


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции на $\lambda = 4750 \text{ \AA}$ от интенсивности возбуждающего света.

$\Delta = 300 \text{ нс}$; $\Omega = 70 \text{ мкс}$.

ЗФ, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации диэтиланилина (рис. 2) по аналогии с [4, 5] мы связываем с наличием триплексов. Следовательно, коротковолновая часть спектра ЗФ может принадлежать флуоресценции эксиплексов или эксимеров, поскольку спектрально эти частицы в метиловом спирте неразличимы [2]. Дополнительным аргументом в пользу сложного строения контура ЗФ в обсуждаемом спектральном интервале может служить наблюдаемая трансформация контура ЗФ на временах до 3 мкс (рис. 3).

Интенсивность ЗФ при $\lambda = 4750 \text{ \AA}$, измеренная при $\Delta > 300 \text{ нс}$, пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света (рис. 4). Квадратичная зависимость интенсивности свечения в принципе может быть связана с двумя причинами. Первой причиной может являться наличие «одновременного» поглощения двух фотонов исходной молекулой пирена [7], а второй — наличие бимолекулярных процессов типа Т—Т аннигиляции [2]. Поскольку в наших экспериментальных условиях (излучения лазера не фокусировалось и вследствие этого плотность падающей на образец энергии была невелика) вкладом двухфотонного поглощения относительно однофотонного можно пренебречь, то единственной причиной квадратичной зависимости флуоресценции при временах более 0.5 мкс следует считать аннигиляционные процессы с участием частиц в триплетном состоянии.

Как видно из представленных данных, механизм образования частиц, дающих ЗФ, должен удовлетворять следующим экспериментальным фактам: интенсивность ЗФ пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света; соотношение между интенсивностями флуоресценции возбужденных ассоциатов (эксимеры, эксиплексы) и мономеров должно быть аналогичным для чисто эксимерной системы и, наконец, в схеме образования ЗФ должны быть представлены триплексы. Этим данным, на наш взгляд, удовлетворяет схема, представленная на рис. 5. В этой схеме стадии I и II отражают то обстоятельство, что электрон может либо туннельно переходить от донора к акцептору, минуя собственно эксиплекс $^1[A^-D^+]$ (I), либо (II) переноситься непосредственно после образования комплекса встреч [9]. Стадии IV—VII составлены по [8, 10], причем в VI—VII учтено, что $^3A^*$ могут появляться как в результате рекомбинации триплетного эксиплекса (VI), так и в результате туннельного перехода электрона с $[A^-]$ на $[D^+]$ (VII). На стадии VIII, XI было указано в [8]. Стадии

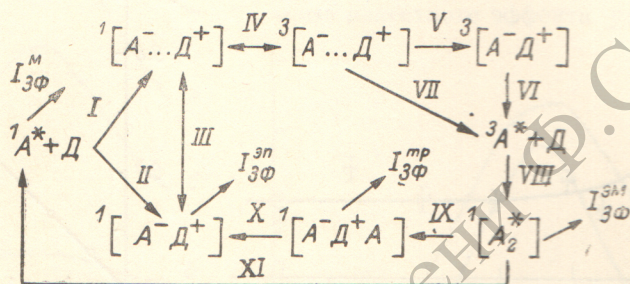
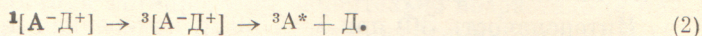
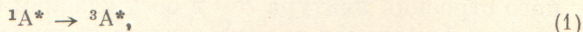


Рис. 5. Кинетическая схема превращений пирена (А) и диэтиланилина (Д) в метаноле.

$^1A^*$, $^3A^*$ — синглетное и триплетное возбужденные состояния пирена; $^1[A-D^+]$, $^3[A-D^+]$ — синглетное и триплетное состояния эксиплекса; $^1[A^- \dots D^+]$, $^3[A^- \dots D^+]$ — синглетное и триплетное состояния ион-радикальной пары; $^1[A^-D^+A]$ — триплекс. I_{3F} — интенсивности замедленной флуоресценции мономера пирена (I_{3F}^M), эксиплекса (I_{3F}^{sp}), триплекса (I_{3F}^{mp}) и эксимера (I_{3F}^{SA}).

IX и X предложены нами. Реакции I—VII происходят при временах до 5 нс после фотовозбуждения системы [8]. Таким образом, время появления триплетных молекул пирена ($^3A^*$) составляет менее 5 нс и, следовательно, генерацией $^3A^*$ из $^1A^*$ можно пренебречь, поскольку константа этой реакции 10^6 с^{-1} [2]. Предлагаемая схема качественно объясняет экспериментальные факты только для полярных растворителей, когда происходит распад эксиплекса на ион-радикальную пару (ИРП). В случае неполярных растворителей канал генерации ИРП практически отсутствует и генерация триплетов будет происходить по другому механизму, например по реакциям



Можно думать, что реакция (2) имеет место и в полярном растворителе. Однако эксперименты по влиянию магнитного поля на ЗФ при $\lambda=4700 \text{ Å}$ показали уменьшение интенсивности ЗФ в полях до 300 Гс [11]. Суть этих наблюдений заключается в том, что из всей совокупности приведенных на рис. 5 стадий магниточувствительными являются лишь стадии интеркомбинационного перехода в ион-радикальной паре (стадия IV) [8]. Следовательно, если интенсивность ЗФ подвержена влиянию внешнего магнитного поля, как это наблюдалось экспериментально, то это означает, что образование флуоресцирующих частиц происходит через магниточувствительную стадию, которой может быть лишь интеркомбинационный переход в ион-радикальной паре. Отрицательный знак эффекта свидетельствует о преобладающем выходе $^3A^*$ через стадии III—VII, а не по реакции (2), так как в противном случае (генерация $^3A^*$ происходит в основном по реакции (2)) знак эффекта был бы положительный [6].

Таким образом, показано, что флуоресценция системы пирендиэтиланилин в метаноле в спектральном диапазоне 4200—5400 Å при временах более 0.5 мкс после возбуждающего импульса, вероятно, обусловлена замедленной флуоресценцией эксимеров ($^1A_2^*$), эксиплексов $^1[A^-D^+]$ и триплексов $^1[A^-D^+A]$. Образование этих частиц происходит через ион-радикальные пары.

В заключение автор благодарит Ю. Н. Молина за ценные дискуссии.

Литература

- [1] Ottolenghi M. — Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 153.
- [2] Turro N. Modern Molecular Photochemistry. California, 1978.
- [3] Parker C. A., Hatchard C. G. — Trans. Far. Soc., 1963, v. 59, p. 284.
- [4] Veens H., Weller A. — Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 140.
- [5] Mimura T., Iton M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, v. 50, p. 1739.
- [6] Петров Н. Х., Франкевич Е. Л. — ХВЭ, 1981, т. 15, с. 531.
- [7] Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М., 1976.
- [8] Schulten K., Staerk H., Weller A., Werner H.-J., Nickel B. — J. Phys. Chem., NF, 1976, B. 101, S. 371.
- [9] Кирюхин Ю. И., Боровиков В. А., Спницына З. А., Багдасарьян Х. С. — ДАН СССР, 1984, т. 274, с. 114.
- [10] Bell J. P., Rodgers M. A. J. — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 44, p. 249.
- [11] Лаврик Н. Л., Молин Ю. Н. — ХВЭ, 1984, т. 18, с. 118.

Поступило в Редакцию 21 марта 1983 г.