

М. В. АЛФИМОВ, В. А. СМИРНОВ, Н. В. СЕРЕГИН,
В. Я. АГРОСКИН

УЧАСТИЕ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ В ДВУХКВАНТОВОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 VIII 1969)

В первых работах по двухквантовой фотоионизации (¹⁻³) было убедительно показано, что в результате поглощения первого кванта и последующей внутримолекулярной конверсии молекула попадает на нижний триплетный уровень и собственно фотоионизация осуществляется после поглощения кванта света триплетной молекулой. В литературе, однако, практически отсутствуют данные о втором этапе процесса двухквантовой фотоионизации.

Целью настоящей работы было получение информации об энергетике процесса фотоионизации (потенциал ионизации, зависимость сечения ионизации триплетной молекулы от частоты возбуждающего света) и о высоковозбужденных уровнях понижающихся молекул.

Объектами исследования были замороженные (77° К) растворы ароматических аминов и оксипроизводных дифенила в этиловом спирте. Явление фотоионизации исследовалось методами фотопроводимости и спектрофотометрии (по спектрам поглощения катион-радикалов).

Спектры поглощения регистрировались на приборе «Unicam SP-800» с приставкой для низкотемпературных и поляризационных измерений. Ячейка для исследования фотопроводимости состояла из плоской кварцевой кюветы с зазором 30 мк, которая помещалась в кварцевый дьюар с плоскими стенками. Electroдами служили полупрозрачные слои золота и серебра. Сигнал фототока усиливался усилителем постоянного тока У1-2 и регистрировался на самописце ПДС-021. В качестве источников света использовались ртутные лампы ДРШ-1000 со светофильтрами.

Спектры и поляризацию триплет-триплетного ($T - T$)-поглощения измеряли на установке, состоящей из лампы накаливания, анализирующего поляризатора, монохроматора ЗМР-3, фотоумножителя ФЭУ-39 и осциллографа. При этом растворы возбуждались светом ртутной лампы ДРШ-1000 через призму Глана.

При облучении замороженных растворов ароматических веществ в спирте у.-ф. светом 250—340 мк наблюдается фототок, который обусловлен электронами, образовавшимися при двухквантовой фотоионизации ароматических молекул. Этот фототок квадратичен от интенсивности света и отсутствует при облучении чистого спирта. Если после установления стационарного значения фототока образец облучить вторым источником света 350—400 мк (который не возбуждает ароматические молекулы), то наблюдается приращение фототока, обусловленное дополнительной фотоионизацией молекул с триплетного уровня. Фототок «отбеливания», возникающий при освещении образца светом 350—400 мк после его предварительного у.-ф. облучения, значительно меньше, чем приращение фототока от второго источника.

Варьируя длину волны второго источника, можно определить минимальный квант энергии ($h\nu_2$)_{гр}, необходимый для фотоионизации молекулы с триплетного уровня, а следовательно, и потенциал ионизации моле-

кулы в твердом растворе (E_p), поскольку $E_p = E_T + (h\nu_2)_{гр}$, E_T — энергия триплетного уровня. На рис. 1 представлен для ряда растворов квантовый выход приращения фототока в зависимости от длины волны второго источника света (в пересчете на одинаковое число падающих квантов света). По оси ординат отложено отношение приращения фототока (ΔI), возникающего при дополнительном освещении вторым источником, к фототоку (I_1) от первого источника — это отношение не зависит от электрических параметров цепи. На этом же рисунке (рис. 1, 5') приведена зависимость

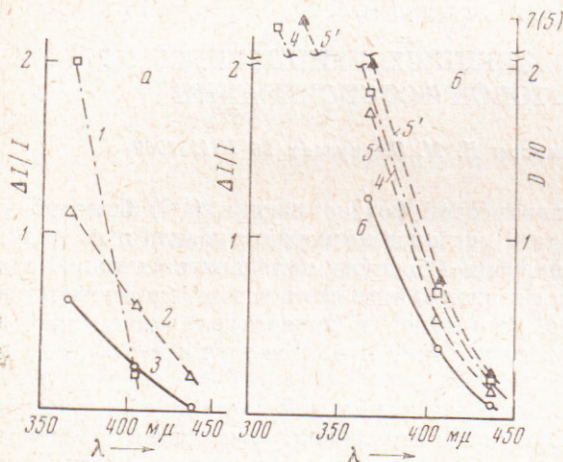


Рис. 1. Приращение фототока ряда растворов в зависимости от длины второго источника (при одинаковом количестве квантов). 1 — ДФА; 2 — *n*-ФДА; 3 — анилин; 4 — 4-ОН, 4'-NH₂-дифенил; 5 — бензидин; 6 — диоксидифенил; 5' — прирост концентрации катионов бензидина по плотности поглощения при $\lambda = 450$ мμ в зависимости от длины волны второго источника

относительного выхода катионов бензидина, измеренная по спектрам поглощения катионов*, от длины волны второго источника. Как видно из этого рисунка, граничная величина второго кванта ($(h\nu_2)_{гр}$, производящего ионизацию, лежит в диапазоне 400—450 мμ. Эффективность ионизации увеличивается при уменьшении длины волны второго кванта.

Потенциал появления зарядов (E_p) можно рассчитать, пользуясь приведенной выше формулой. Энергия первого триплетного уровня определялась по коротковолновой границе спектра фосфоресценции. Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1. Потенциалы появления зарядов ароматической добавки в твердом спиртовом растворе, как следует из данных табл. 1, на 1—1,3 эв меньше, чем потенциал ионизации этих молекул (E_0) в газовой фазе (4).

Таблица 1
Потенциалы ионизации и поляризации (P) спектров поглощения ароматических веществ в этаноле при 77°K

Таблица 1
Потенциалы ионизации и поляризации (P) спектров поглощения ароматических веществ в этаноле при 77°K

	E_p , ±0,2 эв	E_0 , эв	Возбуждающий свет λ , мμ, P	Поглощение ионов λ_1, λ_2 , P	$T - T$ -поглощение λ, P	Второй квант 366 мμ P	Ион от второго кванта P
Анилин	6,3	7,7	—	—	—	—	—
Дифениламин	6,2	7,4	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Фенилендиамин	5,90	>6,6	250↔ 320↑	390↔ 323, 500↓	490↔ 420↑	—	Нет.
Бензидин	5,7	—	284↓	450↑ 800↓	460↓	↓	↑
4-ОН, 4-NH ₂ -дифенил	5,7	—	275↓	400↑ 700↑	425↓	↓	—
4,4'-Диоксидифенил	5,8	—	264↑	380↓ 650↓	410↑	↓	↑

Значительное снижение потенциала ионизации по сравнению с газовой фазой может быть связано не только с эффектом поляризации среды,

* Спектр поглощения катион-радикала имеет в видимой области две полосы поглощения — длинноволновую λ_1 и коротковолновую λ_2 .

по и с тем, что в данном случае ионизация связана с распадом на заряды высоковозбужденных триплетных молекул. В связи с этим были изучены спектры триплет-триплетного поглощения ароматических добавок в этаноле при 77° К. Результаты измерений представлены на рис. 2. Граничный квант ионизации, как следует из рис. 1 и 2, лежит в области триплет-триплетного поглощения.

Большой интерес представляет сопоставление поляризации (*P*) ионизирующего с триплетного уровня кванта света и поляризации триплет-триплетного поглощения. Действительно, известно (5), что триплет-триплетное поглощение всегда поляризовано по отношению к молекулярным осям, в то время как в работе (6) было показано, что катион, полученный при

дополнительном облучении раствора тетраметил-*n*-фенилендиамида в 3-метилпентане поляризованным светом второго источника, не поляризован.

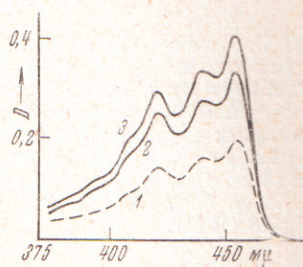
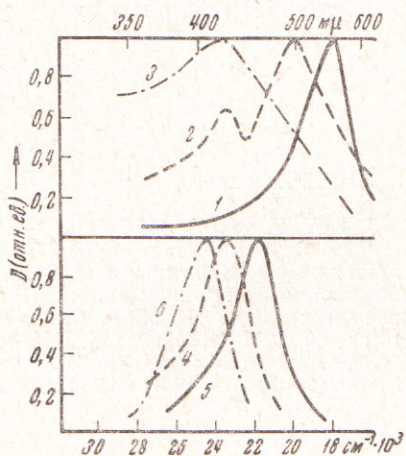


Рис. 2. Спектры триплет-триплетного поглощения ароматических веществ в этаноле при 77° К. Обозначения те же, что на рис. 1

Рис. 3. Выход катионов бензидина: 1 — при облучении светом 313 мμ, 2, 3 — при облучении источниками 313 + 365 мμ, причем свет $\lambda = 365$ мμ поляризован. Поляризация анализирующего света параллельна (3) и перпендикулярна (2) поляризации света 365 мμ

На рис. 3, 1 приведен спектр поглощения катионов бензидина после облучения раствора бензидина в спирте при 77° К одним источником у.-ф. света 313 мμ. При облучении двумя источниками света 313 и 366 мμ выход катионов увеличивается, причем, если второй источник поляризован, то и катион поляризован (кривые 2 и 3). Аналогичные результаты получены для 4,4-диоксифенила, ион которого, как и ион бензидина, поляризован параллельно поляризации второго кванта.

Поскольку известно, что поляризация первой полосы поглощения дифенила (7) и его 4,4-производных (8) параллельна длинной молекулярной оси, в настоящей работе сопоставлялась поляризация изучаемых переходов с поляризацией первой полосы поглощения. Результаты поляризационных измерений сведены в табл. 1.

Для замещенных дифенилов катион-радикалы, образовавшиеся при облучении одним источником у.-ф. света (313 мμ), поляризованы параллельно этому свету, следовательно, второй квант поляризован также параллельно возбуждающему свету. *T* — *T*-поглощение для веществ в области 350—500 мμ поляризовано параллельно возбуждающему свету, следовательно, второй квант, производящий ионизацию молекулы с триплетного уровня, и *T* — *T*-поглощение поляризованы одинаково.

Совпадение по энергии уровня ионизации для ряда молекул с положением коротковолнового края полосы триплет-триплетного поглощения, а

также совпадение поляризацій кванта, производящего ионизацию с триплетного уровня, с поляризацией триплет-триплетного перехода, позволяют предполагать, что образование катион-радикала и электрона при двухквантовой фотоионизации связано с распадом высоковозбужденной триплетной молекулы. При этом наблюдаемая зависимость выхода зарядов от длины волны возбуждающего света свидетельствует в пользу того, что вероятность распада высоковозбужденной молекулы возрастает с увеличением запаса ее колебательной энергии.

В соответствии с результатами работы (6) катион-радикал *n*-фенилендиамина, полученный при дополнительном облучении раствора поляризованным светом, также не поляризован. Этот результат можно понять, если предположить, что в области ионизации у ТМФД и *n*-ФДА перекрываются два спектра *T* — *T*-поглощения различной поляризации.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. D. Cadogan, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 43, 2550 (1965). ² X. C. Багдасарьян, В. А. Кондратьев, Кинетика и катализ, 6, 777 (1965). ³ М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов, Кинетика и катализ, 7, 766 (1966). ⁴ В. И. Веденеев и др., Энергии разрыва химических связей, Потенциалы ионизации и средство к электрону (справочник), Изд. АН СССР, 1962. ⁵ R. H. Hochstrasser, S. L. Lower, J. Chem. Phys., 40, 1041 (1964). ⁶ G. E. London, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 44, 3179 (1966). ⁷ S. Siegel, H. S. Judeikis, J. Am. Chem. Soc., 70, 2205 (1966). ⁸ G. N. Lewis, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., 65, 520 (1943).