

УДК 535.371 + 541.141.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

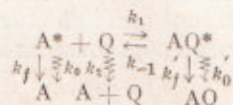
М. Г. КУЗЬМИН, Л. И. ГУСЕВА

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ В ФОТОПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 IV 1971)

Тушение флуоресценции ароматических соединений донорами и акцепторами электрона обычно связывают с процессами переноса электрона (^{1,2}). При этом в ряде случаев удается наблюдать образования электронно-возбужденных комплексов переноса заряда — эксиплексов (²⁻⁸). Важно выяснить, какую роль играют эксиплексы в процессах деградации электронной энергии и фотореакциях. В данной работе исследована кинетика образования эксиплексов и дезактивации возбужденных молекул на примере системы нафталин — триэтиламин в различных растворителях.

Зависимость квантового выхода флуоресценции ароматического соединения Φ и эксиплекса Φ' от концентрации тушителя может быть описана двумя параметрами κ и ξ (⁹):



$$\Phi_0/\Phi = 1 + \kappa[Q]; \quad \kappa = (k_2 + k_1/(1 + k_{-1}\tau_0'))\tau_0; \quad \tau_0 = 1/(k_0 + k_1),$$

$$\Phi'/\Phi = \xi[Q]; \quad \xi = (k'_f/k_f)[k_1/(1 + k_{-1}\tau_0')]; \quad \tau_0' = 1/(k'_0 + k'_1),$$

где Φ_0 — квантовый выход флуоресценции ароматического соединения в данном растворителе в отсутствие тушителя. Спектры флуоресценции измеряли в обезгаженных растворах при комнатной температуре и нормировали в соответствии со спектральной чувствительностью флуориметра. Отношение квантовых выходов флуоресценции эксиплекса и нафталина определяли по отношению площадей нормированных спектров (в координатах относительное число фотонов — частота). Времена жизни определяли импульсным флуорометром в максимумах спектров флуоресценции нафталина и эксиплекса. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тушение флуоресценции и образование эксиплекса в системе нафталин — триэтиламин

Растворитель	D	$\nu_{\max}$, см ⁻¹	κ , М ⁻¹	ξ , М ⁻¹	τ_0 , сек	Φ' , отн. ед. *	τ' , нсек.
Этилацетат	6,4	20 700	430	19	108	1	26
Тетрагидрофуран	7,4	19 800	320	15	100	0,84	27
Трет.-бутанол	10,9	19 000	150	5	90	0,7	21
Изопропанол	18,3	18 500	140	0,9	106	0,17	13
Этанол	24,3	18 000	80	0,3	103	0,08	11

* Квантовый выход флуоресценции эксиплекса при тушении флуоресценции нафталина в 20 раз.

Квантовый выход флуоресценции эксиплексов сильно уменьшается с увеличением полярности растворителя, причем время жизни эксиплекса падает слабее, чем квантовый выход (рис. 1). Подобные соотношения времени жизни и квантовых выходов флуоресценции эксиплексов наблюда-

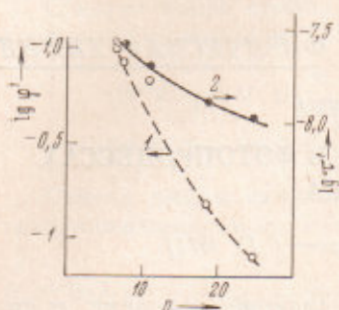


Рис. 1. Зависимость относительного квантового выхода флуоресценции (1) и времени жизни (2) эксиплекса нафталина с триэтиламином от диэлектрической постоянной растворителя

выход триплетов нафталина уменьшается пропорционально интенсивности его флуоресценции, что свидетельствует об отсутствии индуцированной интеркомбинационной конверсии). Малые квантовые выходы фотовосстановления ароматических соединений аминами в спиртовых средах (9) также свидетельствуют против образования ион-радикалов*.

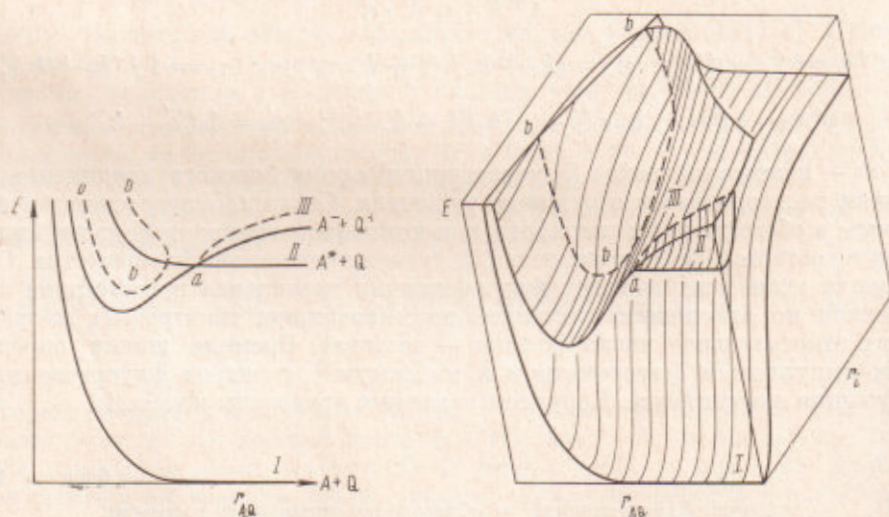


Рис. 2. Схема потенциальных поверхностей для реакций образования эксиплекса и дезактивации

Другое объяснение резкого падения квантового выхода флуоресценции эксиплексов в полярных средах выдвинуто Матагой с сотрудниками (7, 8), которые считают, что оно связано с уменьшением силы осциллятора эксиплекса вследствие изменения его электронной структуры при увеличении полярности среды. Однако этому противоречит постоянство диполь-

* Подобные сольватированные ион-радикалы и ионные пары, как известно, легко протонируются спиртами, давая с высоким выходом дигидросоединения (10).

ного момента эксиплексов в различных растворителях (^{3, 4}), вытекающее из хорошего соблюдения линейной зависимости частоты максимума флуоресценции эксиплекса от бахшиевской функции (¹¹) диэлектрической постоянной и показателя преломления растворителя.

Анализ совокупности имеющихся данных приводит к выводу, что в процессах переноса электрона с участием электронно-возбужденных молекул может происходить индуцированная конверсия в основное состояние, аналогичная той, которая наблюдается при фотохимических реакциях замещения (¹²⁻¹³). Рассмотрим вероятный механизм такой индуцированной конверсии, используя модель потенциальных поверхностей (рис. 2). При взаимодействии возбужденной молекулы с донором (или акцептором) электрона на первом этапе система переходит из исходного состояния локализованного возбуждения (II) в состояние переноса заряда (III) в области квазипересечения потенциальных поверхностей этих состояний. Поскольку минимальная энергия состояний с переносом заряда заметно ниже исходной энергии, то первоначальный комплекс переноса заряда обладает избытком колебательной энергии. Дальнейшая его судьба может быть различной: он может отдать избыток колебательной энергии молекулам среды и образовать термически равновесный эксиплекс, претерпеть интеркомбинационную конверсию в триплетное состояние, дезактивироваться в основное состояние. Эта последняя возможность происходит из-за того, что потенциальная поверхность состояния с переносом заряда должна существенно отличаться по своей форме от потенциальной поверхности основного состояния и может пересекаться с ней при не слишком больших энергиях. Особенностью состояния переноса заряда является наличие ослабленных связей в ион-радикальных фрагментах. Уменьшение энергии диссоциации некоторых связей уменьшает крутизну потенциальной поверхности вдоль координат этих связей (r_i на рис. 2) и приводит к пересечению ее с поверхностью основного состояния (линия bbb на рис. 2). На пути реакции до термализации комплекса переноса заряда система может попасть в эту область пересечения и непосредственно дезактивироваться в основное состояние. Эта модель сходна с моделью, использованной Бьерре и Никитиным (^{16, 17}), для расчета вероятности дезактивации возбужденных атомов двухатомными молекулами.

Конкуренция термализации комплекса переноса заряда и его дезактивации в основное состояние зависит от конкретной формы потенциальных поверхностей. Если исходная энергия возбужденной молекулы A^* выше энергии области пересечения b , то вероятность дезактивации в основное состояние мала и будет наблюдаться образование эксиплекса. Подвижение потенциальной поверхности состояния с переносом заряда и области пересечения b при увеличении полярности среды должно приводить к возрастанию вероятности дезактивации и уменьшению выхода эксиплекса, что и наблюдается на опыте.

В общем случае трудно конкретизировать природу ответственной за дезактивацию координаты, тем более, что она может иметь сложный вид, отвечая изменению длин сразу нескольких связей или включая сольватацию ион-радикальной пары растворителем. Однако в некоторых конкретных случаях анализ экспериментальных данных позволяет сопоставить эту координату с определенными связями. Так, например, характерно, что только третичные амины образуют эксиплексы в жидких растворах, а первичные и вторичные амины лишь тушат флуоресценцию, не давая эксиплексов даже в неполярных растворителях. При взаимодействии возбужденных ароматических молекул с первичными и вторичными аминами в состоянии переноса заряда связь $N-H$ имеет малую энергию диссоциации на ионы, что облегчает дезактивацию. Лишь в твердых замороженных растворах, где такая диссоциация затруднена, удается наблюдать образование эксиплексов первичных и вторичных аминов (¹⁸).

Особенностью предлагаемой модели механизма дезактивации является

направленное преобразование большой порции электронной энергии в колебательную энергию определенной связи или группы связей, что может приводить к протеканию в «горячем» основном состоянии реакций, затрагивающих именно эти связи.

Необходимо подчеркнуть, что образование эксиплекса не является обязательным условием для дезактивации. Донорно-акцепторное взаимодействие переводит систему в состояние переноса заряда, которое образует как бы мост между возбужденным и основным состояниями, обеспечивая возможность непрерывного перехода между ними*. При этом дезактивация в основное состояние конкурирует как с образованием эксиплексов, так и с диссоциацией на ион-радикалы (и с другими химическими реакциями) и может служить причиной отсутствия эксиплексов и ион-радикалов при тушении флуоресценции многих соединений донорами и акцепторами электронов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», 1967, стр. 461. ² A. Weller, in: Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics, Nobel Symposium 5, 1967, p. 413. ³ Л. И. Гусева, Н. А. Садовский, М. Г. Кузьмин, Хим. высоких энергий, 3, 44 (1969). ⁴ M. G. Kuzmin, L. N. Guseva, Chem. Phys. Letters, 3, 71 (1969). ⁵ H. Leonardt, A. Weller, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 67, 791 (1963). ⁶ H. Knibbe, K. Rölling et al., J. Chem. Phys., 47, 1184 (1968). ⁷ N. Mataga, K. Ezumi, T. Okada, Mol. Physics, 10, 201, 203 (1966). ⁸ N. Mataga, T. Okada, N. Yamamoto, Chem. Phys. Letters, 1, 119 (1967). ⁹ Л. И. Гусева, Кандидатская диссертация, МГУ, 1969. ¹⁰ G. J. Hoijtink, E. de Boer et al., Rec. Trav. chim., Pays-Bas, 75, 487 (1956). ¹¹ Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, 10, 717 (1961). ¹² М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, О. Е. Якимченко, Хим. высоких энергий, 1, 443 (1967). ¹³ М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, В сборн. Современные проблемы физической химии, 4, М., 1970, стр. 193. ¹⁴ М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, В сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970. ¹⁵ М. Г. Кузьмин, Ю. Ю. Кулис, ДАН, 200, № 3 (1971). ¹⁶ A. Bjerre, E. E. Nikitin, Chem. Phys. Letters, 1, 175 (1967). ¹⁷ Е. Е. Никитин, Усп. хим., 37, 1669 (1968). ¹⁸ N. Mataga, T. Okada, H. Oohary, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 11 (1966). ¹⁹ D. Phillips, J. Lemaire, C. Barton, W. Noyes, Advances in Photochemistry, 5, 1968, p. 329.

* В этом отношении имеется сходство с гипотезой Нойеса (¹⁹), согласно которой дезактивация возбужденных состояний может протекать через их валентные изомеры, минуя триплетные состояния.