

Ю. И. КИРЮХИН, член-корреспондент АН СССР Х. С. БАГДАСАРЬЯН

СПЕКТР ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФЕАНТРЕНА В У.-Ф. ОБЛАСТИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Для двухквантовых реакций, протекающих через промежуточное образование триплетного состояния, целесообразно определить квантовый выход γ как отношение числа прореагировавших молекул к числу квантов, поглощенных в триплетном состоянии. Ранее в нашей лаборатории были сделаны оценки этой величины для некоторых двухквантовых реакций^(1, 2). Основная трудность, возникающая при определении γ , связана с необходимостью знания коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения ($T-T$ -поглощения) в у.-ф. области. В «жесткой» среде простейший метод определения коэффициента экстинкции $T-T$ -поглощения основан на исследовании кинетики образования триплетных молекул^(3, 4). В настоящей статье будет показано, что непосредственное перенесение на «жесткую» среду кинетических уравнений, справедливых для жидких систем, вообще говоря, дает неверные результаты.

Обычное рассмотрение кинетики образования триплетных молекул при слабом поглощении света приводит к уравнению

$$dn_2/dt = I_0 n_1 \varepsilon_1 \Phi_T - n_2/\tau - I_0 n_2 \varepsilon_2 \gamma', \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — концентрации синглетных и триплетных молекул, причем $n_1 + n_2 = n_0$; ε_1 и ε_2 — натуральные коэффициенты экстинкции для синглетных и триплетных молекул для длины возбуждающего света; I_0 — интенсивность падающего света; τ — время жизни триплетных молекул; Φ_T — выход образования триплетов; γ' — вероятность невозвращения молекулы на основной триплетный уровень в результате триплет-триплетного перехода. Для n_2 получим выражение

$$n_2 = \frac{n_0 A}{1 + A} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{(1 + A) t}{\tau} \right] \right\}, \quad (2)$$

где $A \equiv I_0 \tau (\varepsilon_1 \Phi_T + \varepsilon_2 \gamma')$. Возрастание оптической плотности D_{22} в видимой области спектра, целиком обязанное триплетным молекулам, запишется

$$D_{22} = \frac{n_0 A \varepsilon_{22} l}{1 + A} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{(1 + A) t}{\tau} \right] \right\}, \quad (3)$$

где ε_{22} — коэффициент триплет-триплетного поглощения в видимой области, l — толщина поглощающего слоя.

Из уравнения (3) можно определить A и ε_{22} . Эти величины можно также определить из предельных (стационарных) оптических плотностей для двух интенсивностей света, так как A пропорционально I_0 . Величину A можно определить и из кинетики возгорания фосфоресценции согласно уравнению (2), так как интенсивность фосфоресценции пропорциональна n_2 . Если известна величина ε_{22} , то коэффициент экстинкции ε_2 для $T-T$ -поглощения в у.-ф. области можно определить путем сравнения оптической плотности ΔD_{22} с изменением оптической плотности ΔD_{21} для дан-

ной длины волны в у.-ф. области. Очевидно

$$D_{22} / \Delta D_{21} = \varepsilon_{22} / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1). \quad (4)$$

Теперь можно определить γ' . Уравнение стационарности для возбужденных синглетных молекул имеет вид

$$I_0(n_0 - n_1)\varepsilon_1 = k(n_1^*)_{\text{ст}}, \quad (5)$$

где k — сумма констант скоростей всех процессов дезактивации синглетного возбужденного состояния, включая синглет-триплетную интерконверсию. Отношение интенсивности флуоресценции $L_{\text{фл}}^{\lambda_1}$ при длине волны λ_1 к интенсивности фосфоресценции $L_{\text{фос}}^{\lambda_2}$ при длине волны λ_2 пропорционально отношению стационарных концентраций $(n_1^*)_{\text{ст}} / (n_2)_{\text{ст}}$. Из уравнений (1), (2) и (5) можно получить выражения

$$L_{\text{фл}}^{\lambda_1} / L_{\text{фос}}^{\lambda_2} = K(1 + I_0 \tau \varepsilon_2 \gamma'), \quad (6)$$

где константа K зависит от выбранных длин волн λ_1 и λ_2 . График зависимости $L_{\text{фл}}^{\lambda_1} / L_{\text{фос}}^{\lambda_2}$ от интенсивности света позволяет определить γ' , если известны ε_2 и абсолютная величина I_0 . Квантовый выход γ определяется из выражения

$$\Delta R = \gamma I_0 (n_2)_{\text{ст}} \varepsilon_2 l t, \quad (7)$$

где ΔR — число прореагировавших молекул за время t (для начальной скорости реакции). Так как $D_{22} = n_2 \varepsilon_{22} l$, то получим практически удобное выражение

$$\gamma = \frac{\Delta R}{I_0 D_{22} \varepsilon_2 / \varepsilon_{22}}. \quad (8)$$

Исследования по указанной выше программе были проведены для раствора $3,5 \cdot 10^{-4}$ М фенантрена в этаноле при 77° К на установке, изображенной на рис. 1. Источником света служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Монохроматор 1 выделял полосу при 293 мμ (полуширина 10 мμ). Свет фокусировался на плоский кварцевый микрососуд размером 3×15 мм и толщиной 2 мм, заполненный освобожденным от воздуха раствором фенантрена. Микрососуд при помощи шлифа точно фиксировался в кварцевом сосуде Дьюара, нижняя часть которого имела прямоугольное сечение 4×4 мм. Световой поток, проходящий через микрососуд, ограничивался маской с просветом 2×3 мм. Выходящий пучок фокусировался на входную щель монохроматора 2. Регистрация сигнала производилась при помощи фотоумножителя и самописца Енограф G. Для измерения оптической плотности в видимой области спектра в направлении, совпадающем с направлением возбуждающего света, внутри монохроматора 1 устанавливалось дополнительное зеркало, отражавшее на выходную щель монохроматора часть видимой области спектра. Этот свет использовался для зондирования. При измерении оптической плотности в у.-ф. области зондирование проводилось непосредственно возбуждающим светом. При измерении оптической плотности и люминесценции в направлении, перпендикулярном направлению возбуждающего света, применялся монохроматор 3, снабженный устройством для сканирования спектра. Регистрации

производилась при помощи фотоумножителя и самописца Elograph G. Для жидирования применялась лампа накаливания 7.

На рис. 2 показан спектр $T-T$ -поглощения фенантрена, полученный сравнением оптических плотностей при данной длине волны и при 489 мμ, для ϵ_{489} принято значение $3,8 \cdot 10^4$ л/моль·см⁽⁵⁾. Эта величина соответствует ϵ_{222} в приведенных выше формулах. В видимой области спектр совпадает со спектром, полученным в работе (7). В у.-ф. области обнаружен максимум при 393 мμ и две изобестические точки при 271 и 285,5 мμ.

Измерение γ' по формуле (6) показало, что отношение $L_{\text{фл}}/L_{\text{фос}}$ почти не изменяется при изменении I_0 от $3,5 \cdot 10^{-8}$ до $3,5 \cdot 10^{-9}$ эйнштейн/см²·сек. Отсюда следует, что величина γ' не больше $5 \cdot 10^{-3}$ и в выражении для A член $\epsilon_2 \gamma'$ пренебрежимо мал по сравнению с членом $\epsilon_1 \Phi_T$. Квантовый выход γ , вычисленный по формуле (8), оказался равным $7 \cdot 10^{-4}$ (величина ΔR определялась методом э.п.р.).

Значения ϵ_{489} , найденные разными авторами, довольно сильно различаются (7-10). Для определения ϵ_{489} необходимо из опыта определить A , согласно уравнениям (3) и (2)*. Проведенные нами измерения этой величины привели к следующим результатам. 1) Величина A , найденная из кинетики возрастания D_{22} или $L_{\text{фос}}$ при измерении в направлении возбуждающего света, оказалась в ~ 2 раза больше, чем измеренная в направлении, перпендикулярном возбуждающему свету. 2) Величина A/I_0 , измеренная из кинетики при различных интенсивностях света, уменьшается при увеличении интенсивности света, а не остается постоянной, как это следует из определения A .

Полученные результаты объясняются эффектом фотоселекции при образовании триплетных молекул. В рамках осцилляторной модели поглощения и излучения света переход молекул из синглетного состояния в триплетное означает превращение части осцилляторов $S-S$ -поглощения в осцилляторы $T-T$ -поглощения. При малой степени конверсии синглетных молекул в триплетные набор $S-S$ -осцилляторов, первоначально беспорядочно ориентированный, обедняется преимущественно осцилляторами с наиболее выгодной для поглощения света ориентацией, что приводит к уменьшению эффективного коэффициента экстинкции для оставшегося набора $S-S$ -осцилляторов.

Если молекулярные осцилляторы $S-S$ - и $T-T$ -поглощения имеют одинаковую ориентацию, как в случае фенантрена (11), то образовавшийся набор $T-T$ -осцилляторов будет характеризоваться повышенной величиной эффективного коэффициента экстинкции по сравнению с «истинной» величиной, найденной для беспорядочно ориентированного набора. По мере увеличения степени конверсии будет происходить непрерывное уменьшение эффективных коэффициентов экстинкции как для оставшегося набора $S-S$ -осцилляторов, так и для образующегося набора $T-T$ -осцилляторов. Таким образом, параметр A неявно зависит от степени конверсии и следовательно, при увеличении интенсивности света I_0 будет увеличиваться медленнее, чем пропорционально I_0 . По этой же причине ϵ_{22} и ϵ_2 , вычисленные по формуле (3), также зависят от степени конверсии и интенсивности света. Очевидно, любой способ определения коэффициента

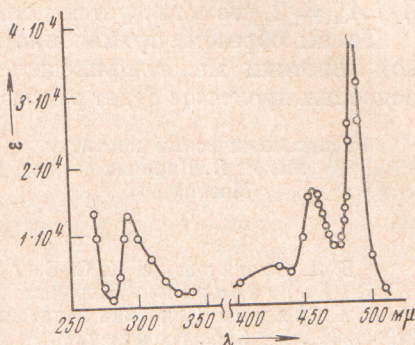


Рис. 2. Спектр $T-T$ -поглощения фенантрена в этаноле при 77° K

* В параметр A входит неизвестная величина Φ_T , которая для стекла при 77° K может сильно отличаться от величины, известной для жидкой фазы (11).

экстинкции T — T -поглощения в «жесткой» среде требует учета эффекта фотоселекции.

При степени конверсии 40—60% и при коллинеарном возбуждении и зондировании нами было получено для десятичного коэффициента экстинкции ε_{480} значение $3,8 \cdot 10^4$ ($\pm 10\%$) л/моль·см, что совпадает со значением, полученным в работах (⁵, ⁶). При измерении поглощения в перпендикулярном направлении расчет показывает, что для малых конверсий $A_{\parallel}/A_{\perp} = 2$, что согласуется с опытом.

Таким образом, применение к «жесткой» среде уравнений жидкофазной кинетики может приводить к заметным ошибкам. Точная кинетика подобных процессов будет рассмотрена в другом месте.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
24 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Я. Сеницына, Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 8, 283 (1967).
² Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 8, 1073 (1967). ³ В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, Кинетика и катализ, 7, 583 (1966). ⁴ D. Lavalette, C. R., 266, 279 (1968). ⁵ S. G. Hadley, R. A. Keller, J. Phys. Chem., 73, 4351 (1969). ⁶ J. S. Brinen, J. Chem. Phys., 49, 586 (1968). ⁷ D. S. McClure, J. Chem. Phys., 22, 1668 (1954). ⁸ D. P. Craig, I. G. Ross, J. Chem. Soc., 1954, 1589. ⁹ R. A. Keller, S. G. Hadley, J. Chem. Phys., 42, 2382 (1965). ¹⁰ D. Zavalette, J. Chem. phys., 66, 1853 (1969). ¹¹ M. A. El-Sayed, T. Pavlopoulos, J. Chem. Phys., 39, 834 (1963).