

УДК 535.373.2

ФИЗИКА

Академик АН БССР Н. А. БОРИСЕВИЧ, Г. Б. ТОЛСТОРОЖЕВ, А. А. КОТОВ
**СЕНСИБИЛИЗОВАННАЯ АНТИСТОКСОВА АННИГИЛЯЦИОННАЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

Существует несколько типов длительной люминесценции сложных молекул: β -фосфоресценция (излучательный переход молекул из триплетного состояния в основное), α -фосфоресценция (термически активированный переход молекул из триплетного состояния в выше расположенное по энергии синглетное с последующим испусканием) и аннигиляционная замедленная флуоресценция (а.з.-флуоресценция). Исследование кинетики и механизма α - и β -фосфоресценции для молекул в парах проводилось в работах (¹⁻³). В данной работе обнаружена для газофазных систем сенсибилизованная антистоксова аннигиляционная замедленная флуоресценция.

Замедленную флуоресценцию паров антрацена и некоторых других ароматических соединений обнаружил П. П. Дикун (⁴). Позднее Паркер и Хатчарт (⁵) установили, что интенсивность замедленной флуоресценции растворов антрацена и фенантрена пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения. На основании этого был сделан вывод, что такого типа замедленное свечение жидких (⁵) и твердых (⁶) растворов и паров (⁷) есть результат аннигиляции двух триплетных молекул: после поглощения излучения часть молекул переходит из синглетного возбужденного состояния в триплетное $^1M_1 \rightsquigarrow ^3M_1$, а затем в результате взаимодействия двух долгоживущих триплетных молекул 3M_1 может образоваться две молекулы в синглетном состоянии — одна в основном 1M_0 , другая — в возбужденном 1M_1 , которая и дает а.з.-флуоресценцию. Если триплет-триплетная аннигиляция не вносит существенного вклада в скорость исчезновения триплетного состояния, т. е. константа скорости триплет-триплетной аннигиляции меньше константы скорости мономолекулярного затухания триплетов, то закон затухания свечения экспоненциальный, а длительность а.з.-флуоресценции $\tau_{\text{а.з.ф.}}$ равна половине времени жизни триплетного состояния.

При триплет-триплетной аннигиляции энергия двух фотонов сосредоточивается в одной молекуле. В результате межмолекулярной передачи энергии электронного возбуждения может оказаться, что энергия кванта флуоресценции намного больше, чем энергия поглощенного фотона (нарушение правила Стокса). Так, если у молекулы-донора синглетный флуоресцентный уровень лежит ниже, а триплетный — выше соответствующих уровней молекулы-акцептора (рис. 1) и при избирательном возбуждении только молекул донора достаточно эффективно идет триплет-триплетный перенос от донора к акцептору, то в результате триплет-триплетной аннигиляции молекул акцептора может наблюдаться сенсибилизованная аннигиляционная антистоксова замедленная флуоресценция (с.а.а.з.-флуоресценция). В настоящей работе проведено исследование а.з.-флуоресценции и с.а.а.з.-флуоресценции паров антрацена (A) и двух его производных — 9,10-диметилантрацена (9,10-ДМА) и 9,10-дифенилантрацена (9,10-ДФА) *.

* Данные по упругости паров A, 9,10-ДМА и 9,10-ДФА взяты из (⁸).

Длительность а.з.- и с.а.а.з.-флуоресценций определялась импульсным методом. Пары находились в прямоугольной кювете размером $3 \times 3 \times 5$ см³. Импульс длительной люминесценции регистрировался фотоумножителем ФЭУ-27 и осциллографом С1-37.

Значения длительности $\tau_{\text{а.з.ф.}}$ а.з.-флуоресценции паров А, 9,10-ДМА и 9,10-ДФА при возбуждении этих соединений излучением длины волны $\lambda_v = 365$ м μ представлены в табл. 1.

Для получения с.а.а.з.-флуоресценции в качестве донора энергии использовался диацетил, триплетный уровень которого расположен выше, чем молекул А, 9,10-ДМА и 9,10-ДФА.

Длительность фосфоресценции паров диацетила равна $1,8 \times 10^{-3}$ сек при 293° К; $1,015 \cdot 10^{-3}$ сек — при 360° К; $0,414 \cdot 10^{-3}$ сек — при 400° К. На рис. 2а изображены спектры поглощения (1) и фосфоресценции (2) паров диацетила (коротковолновое малоинтенсивное крыло $(20-23) \cdot 10^3$ см⁻¹ в спектре испускания диацетила является флуоресценцией).

Увеличение концентрации А при постоянной концентрации диацетила приводит к падению выхода η_d и длительности τ_d фосфоресценции паров диацетила ($\lambda_v = 436$ м μ). Зависимость η_d и τ_d от концентрации А линейная. Тушение диацетила молекулами А начинается при давлении паров А, равном $8 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и уже при

Рис. 1. Схема энергетических уровней диацетила (донор) и антрацена (акцептор), иллюстрирующая перенос энергии с триплетного уровня диацетила на триплетный уровень антрацена (1) и триплет-триплетную аннигиляцию молекул антрацена (2)

давлении $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. фосфоресценция диацетила потушена примерно в 5 раз. Тушение диацетила происходит в результате триплет-триплетного переноса энергии на А. Когда в кювете находятся только пары А (10^{-3} мм рт. ст.), то их флуоресценция при возбуждении излучением длины волны $\lambda_v = 436$ м μ не наблюдается, так как такое излучение

Таблица 1

Вещество	$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$\tau_{\text{а.з.ф.}} \cdot 10^3, \text{сек}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$\tau_{\text{с.а.а.з.ф.}} \cdot 10^3, \text{сек}$
А	400	$5 \cdot 10^{-2}$	0,57	$5 \cdot 10^{-2}$	0,58
9,10-ДМА	430	$3,5 \cdot 10^{-1}$	1,10	$3,5 \cdot 10^{-1}$	1,20
9,10-ДФА	493	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,53	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,56

А не поглощает. Если же к парам А добавить пары диацетила (~ 40 мм рт. ст.), который поглощает излучение $\lambda_v = 436$ м μ , то отчетливо проявляется спектр излучения молекул А. Появившееся свечение представляет с.а.а.з.-флуоресценцию, спектр которой изображен кривой на рис. 2б. Спектры обычной флуоресценции паров А для $\lambda_v = 365$ и 313 м μ изображены кривыми 3 и 4.

Интенсивность замедленной флуоресценции паров А, сенсибилизованной диацетилом, пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения и квадрату концентрации (давления) молекул донора. Это иллюстрирует табл. 2, где I_v^2 — квадрат относительной интенсивности возбуждающего излучения, $I_{\text{с.а.а.з.ф.}}$ — относительная интенсивность замедленной флуоресценции, P — давление диацетила, $P_{\text{отн}}^2$ — квадрат относительного давления диацетила. Наблюдаемые квадратичные зависимости

однозначно указывают на бимолекулярный аннигиляционный характер сенсибилизованного замедленного свечения паров антрацена.

Спектры с.а.а.з.-флуоресценции паров 9,10-ДМА и 9,10-ДФА изображены на рис. 2 ε , ε , δ . Следует отметить, что пары этих двух веществ поглощают, хотя и слабо, излучение $\lambda_b = 436$ мк. Поэтому одновременно с с.а.а.з.-флуоресценцией наблюдается обычная короткоживущая.

Данные по длительности с.а.а.з.-флуоресценции изученных веществ приведены в табл. 1. При триплет-триплетной аннигиляции свойства дли-

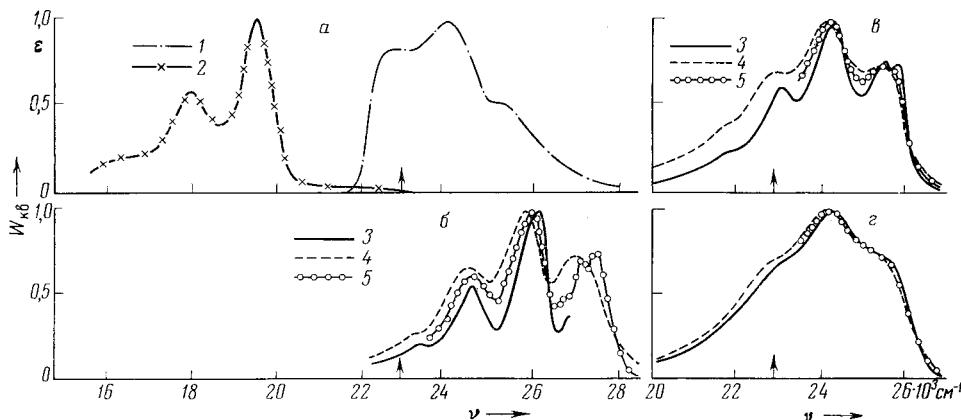


Рис. 2. a — диацетил: 1 — спектр поглощения ε , 2 — спектр люминесценции W_{ν_b} ; b — антрацен, ε — 9,10-диметилантрацен, ε — 9,10-дифенилантрацен: 3, 4 — спектры флуоресценции, 5 — спектр с.а.а.з.-флуоресценции ($2, 5$ — $\lambda_b = 436$ мк, 3 — $\lambda_b = 365$ мк, 4 — $\lambda_b = 313$ мк); стрелкой показано значение ν_b

тельного свечения не зависят от того, каким образом молекула оказалась в триплетном состоянии — либо в результате внутримолекулярной интерконверсии, либо в результате межмолекулярного триплет-триплетного переноса. Так, длительность с.а.а.з.-флуоресценции паров А, 9,10-ДМА и 9,10-ДФА при возбуждении диацетила излучением длины волны $\lambda_b = 436$ мк совпадает с длительностью а.з.-флуоресценции этих соединений при возбуждении их излучением $\lambda_b = 365$ мк (в отсутствие диацетила).

Следует подчеркнуть, что в случае с.а.а.з.-флуоресценции для регистрации замедленного свечения нет необходимости в использовании фосфороскопа, как это делалось ранее при измерении спектров а.з.-флуоресценции. Когда возбуждающее излучение поглощается только молекулами донора и не поглощается молекулами акцептора (диацетил — антрацен) наблюдается чисто замедленное свечение акцептора без примеси короткоживущей флуоресценции. Спектр с.а.а.з.-флуоресценции паров А в присутствии 10 мм рт. ст. диацетила примерно совпадает со спектром короткоживущей флуоресценции, полученным при возбуждении паров А излучением $\lambda_b = 334$ мк ($\nu_b = 30000$ см $^{-1}$). Если положить, что средняя электронно-колебательная энергия \bar{E}_s молекул в синглетном возбужденном состоянии, образованном аннигиляцией двух триплетных молекул, равна удвоенной средней электронно-колебательной энергии \bar{E}_t молекул в триплетном состоянии, то по указанному выше совпадению спектров можно приблизительно оценить расположение триплетного уровня для молекул А в газовой фазе. Определенная таким методом \bar{E}_t паров А равна 15000 ± 500 см $^{-1}$. Отметим, что присутствие 10 мм рт. ст. диацетила еще недостаточно, чтобы вызвать эффективную стабилизацию находящихся в синглетном состоянии молекул А.

С.а.а.з.-флуоресценцию в газовой фазе при соответствующем подборе донора энергии могут иметь и другие молекулы, в которых обнаружива-

ется а.з.-флуоресценция. Так, наблюдалась с.а.а.з.-флуоресценция паров пирена (довор диацетил).

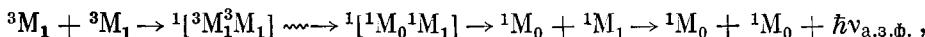
Ранее выдвигалось несколько механизмов возникновения а.з.-флуоресценции (см. обзор ⁽⁹⁾). В частности, предполагалось, что при взаимодействии двух триплетных молекул может образоваться короткоживущий эксимер, который быстро распадается на две молекулы (одну в основном,

Таблица 2

$I_{\text{в}}^2$	$I_{\text{с.а.а.з.ф.}}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$P_{\text{отн}}^2$	$I_{\text{с.а.а.з.ф.}}$
1,00	1,00	15	1,00	1,00
0,22	0,25	9	0,43	0,46
0,10	0,12	6	0,16	0,18

другую в возбужденном синглетном состоянии). Для эксимеров характерно «сэндвичево» расположение двух молекул ⁽¹⁰⁾ с расстоянием между плоскостями молекул примерно 3 Å. Если правы авторы ^{(11), (12)}, считающие, что образование эксимеров 9,10-ДФА из-за стерических препятствий не происходит (большой объем заместителя), то факт существования аннигиляционного замедленного свечения в парах 9,10-ДФА указывает на возможность такого механизма триплет-триплетной аннигиляции, при котором образование короткоживущего эксимера как промежуточного продукта не является обязательным.

Процесс аннигиляции двух триплетных молекул с образованием невозбужденной и синглетно возбужденной молекул можно рассматривать в рамках механизма обменных взаимодействий ⁽¹³⁾. Тогда возникновение а.з.-флуоресценции будет описываться схемой



где $[{}^3M_1 {}^3M_1]$ и $[{}^1M_0 {}^1M_1]$ — не эксимеры, а обменные комплексы, образованные при столкновениях и имеющие одинаковую мультиплетность — синглетную.

Институт физики
Академии наук БССР
Минск

Поступило
13 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, ДАН, **175**, 852 (1967). ² Н. А. Борисевич, V. V. Gruziniskii, A. A. Kotov, J. Luminescence, **1—2**, 579 (1969); Изв. АН СССР, сер. физ., **34**, 430 (1970). ³ А. А. Котов, Оптика и спектроскопия, **28**, 1129 (1970). ⁴ П. П. Дикун, ЖЭТФ, **20**, 193 (1950); Тр. сессии, посвященной памяти С. И. Вавилова, Л., 1953, стр. 77. ⁵ C. A. Parker, G. Hatchart, Proc. Chem. Soc., **1962**, 147. ⁶ T. Azumi, S. P. McGlynn, J. Chem. Phys., **38**, 2773 (1963). ⁷ B. Stevens, M. S. Walker, E. Hatton, Proc. Chem. Soc., **1963**, 62. ⁸ B. П. Ключков, ЖФХ, **32**, 1177 (1958). ⁹ C. A. Parker, In: The Triplet State, 1967, p. 353. ¹⁰ J. N. Murrell, J. Tanaka, Mol. Phys., **7**, 363 (1964). ¹¹ А. С. Черкасов, Н. С. Базилевская, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, в. 8 (1965). ¹² Г. А. Тищенко, Б. Я. Свешников, А. С. Черкасов, Оптика и спектроскопия, **8**, 631 (1958). ¹³ G. J. Hoytink, Accounts Chem. Res., **2**, 114 (1969).