

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ДВУХКВАНТОВЫХ РЕАКЦИЙ И СПЕКТРЫ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В У.-Ф. ОБЛАСТИ

Одной из наиболее важных характеристик двухквантовых реакций служит квантовый выход γ , рассчитанный на количество света, поглощенное молекулами в триплетном состоянии. Впервые оценки этой величины для некоторых двухквантовых реакций были получены в работах ^(1, 2). Для определения γ необходимо знать коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения в у.-ф. области спектра. Спектры $T \rightarrow T$ -поглощения в у.-ф. области известны только для нескольких молекул ⁽³⁻⁵⁾. В настоящей работе получены спектры и коэффициенты экстинкции $T \rightarrow T$ -поглощения и измерены квантовые выходы γ для двухквантовых реакций с участием дифениламина, карбазола и тетраметилпарафенилендиамина (ТМФД) в растворе этанола при 77° К. Все измерения производились по методу ⁽³⁾, основанному на определении кинетики возрастания $T \rightarrow T$ -поглощения при освещении исследуемого образца при 77° К приблизительно монохроматическим (полуширина ~ 10 мμ) у.-ф. светом.

Интегрирование кинетического уравнения для скорости образования триплетных молекул в условиях слабого поглощения возбуждающего света приводит к выражению для оптической плотности D_{22} триплетных молекул для данной длины волны зондирующего света

$$D_{22} = D_{22}^{\infty} \{1 - \exp [-(1 + B)t/\tau]\}, \quad (1)$$

где D_{22}^{∞} — предельное значение D_{22} , причем

$$D_{22}^{\infty} = n_0 \varepsilon_{22} l A / (1 + B), \quad A \equiv 2,3 I_0 \varepsilon_1 \Phi_T \tau, \quad B \equiv 2,3 I_0 \tau (\varepsilon_1 \Phi_T + \varepsilon_2 \gamma').$$

Здесь n_0 — исходная концентрация растворенного вещества, I_0 — интенсивность возбуждающего света (эйнштейн/см²·сек), ε_1 и ε_2 — коэффициенты экстинкции синглетных и триплетных молекул для длины волны возбуждающего света, τ — время жизни в триплетном состоянии, Φ_T — квантовый выход образования триплетов, γ' — сумма вероятностей всех процессов дезактивации возбужденного триплетного состояния, кроме возвращения на основной триплетный уровень, l — толщина реакционного сосуда, ε_{22} — коэффициент экстинкции триплетных молекул для длины волны λ зондирующего света. Целесообразно, чтобы λ соответствовала максимуму $T \rightarrow T$ -поглощения в видимой области спектра.

Уравнение (1) позволяет определить величины D_{22}^{∞} и B . Во многих случаях $\varepsilon_2 \gamma' \ll \varepsilon_1 \Phi_T$, тогда $B \simeq A$ и становится возможным определение ε_{22} и Φ_T . Коэффициент экстинкции ε_2 находится путем сравнения оптических плотностей при λ и $\lambda_{\text{уф}}$, совпадающей с $\lambda_{\text{уф}}$ возбуждающего света. Таким образом,

$$\Delta D_{12} / D_{22} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / \varepsilon_{22}, \quad (2)$$

где ΔD_{12} — изменение оптической плотности вследствие превращения части синглетных молекул в триплетные. Проведение этих измерений для

* В работе ⁽³⁾ в уравнении (2) принято $B = A$.

различных $\lambda_{\text{уф}}$ позволяет построить спектр $T \rightarrow T$ -поглощения в у.-ф. области.

Наиболее полное исследование по этой программе удалось провести для $1,4 \cdot 10^{-4} M$ карбазола в этаноле. Измерение отношения интенсивности флуоресценции к интенсивности фосфоресценции при различных интенсивностях возбуждающего света ⁽⁵⁾ показало, что в выражении для B член $\varepsilon_1 \gamma'$ мал по сравнению с членом $\varepsilon_1 \Phi_T$; в этом случае $B \simeq A$. Указанным выше способом было найдено для максимума $T \rightarrow T$ -поглощения при

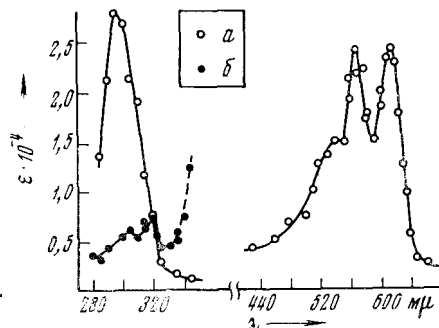


Рис. 1. Спектры $T \rightarrow T$ -поглощения ТМФД в дипениловом эфире (а) и карбазола (б) в этаноле при 77° К

425 мμ $\varepsilon_{425} = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$ л/моль · см и $\Phi_T = 0,23 \pm 0,03$. Спектр $T \rightarrow T$ -поглощения в области 280—345 мμ показан на рис. 1. В этой области спектр имеет максимумы при 305 и 318 мμ и изобестическую точку при 298,5 мμ.

Ранее было показано, что при освещении этой системы при 77° К светом λ 280—313 мμ происходит двухквантовая реакция образования радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HON}$ ⁽⁴⁾. В настоящей работе спектрофотометрическим исследованием было показано, что в этих условиях освещения происходит уменьшение оптической плотности в области 280—350 мμ без изменения формы спектра, тогда как в области

$\lambda < 280$ мμ оптическая плотность увеличивается. Таким образом, двухквантовая реакция, кроме образования радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HON}$, приводит также и к разложению карбазола. Этот вывод согласуется со сделанным нами наблюдением, что при длительном освещении (~ 3 мин.) происходит непрерывное уменьшение оптической плотности триплетов. Очевидно, уменьшение стационарной концентрации триплетных молекул есть следствие уменьшения концентрации карбазола. В условиях слабого поглощения света должно существовать равенство: $\Delta n_0/n_0 = \Delta D_{22}/D_{22}$. Если $\Delta D_{22}/D_{22}$ мало, то $D_{22} \simeq D_{22}^\infty$ и $\Delta n_0 = 2,3I_0 n_2 \varepsilon_2 \gamma t$, (t — время освещения, n_2 — стационарная концентрация триплетов) или

$$\gamma = n_0 \varepsilon_{22} \Delta D_{22} / 2,3 I_0 \varepsilon_2 (D_{22}^\infty)^2 t^* \quad (3)$$

Расчет по формуле (3) удобен тем, что позволяет из одной кинетической кривой возрастания концентрации триплетов определить величины D_{22}^∞ , ε_{22} , Φ_T и ΔD_{22} , а следовательно, и γ .

Выход γ был также определен из общего числа парамагнитных частиц (метод э.п.р.), образовавшихся за некоторое время освещения образца. Оба метода дали близкое значение γ . Интересно, что γ сильно возрастает при переходе от λ 320 к λ 280 мμ (табл. 1). К сожалению, малая интенсивность света в области $\lambda < 280$ мμ не позволила расширить спектральную область этих исследований.

Аналогичное исследование было проведено с раствором дифениламина ($5,7 \cdot 10^{-4} M$) в этаноле. Кинетика $T \rightarrow T$ -поглощения измерялась для максимума при 550 мμ ⁽⁶⁾. Было принято $B \simeq A$. Таким образом получено значение $\varepsilon_{550} = (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/моль · см, согласующееся со значением, полученным в работе ⁽⁶⁾ и $\Phi = 0,47 \pm 0,09$. Получить спектр $T \rightarrow T$ -поглощения в у.-ф. области не удалось: хотя величины $|\Delta D_{12}|$ довольно значительны, разность $\varepsilon_1 - \varepsilon_{22} |\Delta D_{12}| / D_{22}$, равная ε_2 , оказалась в области 280—320 мμ слишком малой величиной, что делает практически невоз-

* В работе ⁽⁵⁾ в выражении для γ (уравнение (8)) в знаменателе пропущена освещаемая поверхность S .

возможным определением ϵ_2 . При 317 мμ была обнаружена изобестическая точка, для которой $\epsilon_2 = \epsilon_1 = 4,7 \cdot 10^3$ л/мол·см. Для этой длины волны возбуждающего света из величины ΔD_{22} найдено $\gamma = 1,0 \cdot 10^{-2}$. Близкое значение было получено из выхода парамагнитных частиц.

При освещении у.-ф. светом раствора ТМФД в этаноле при 77° К происходит образование ТМФД⁺ по двухквантовому механизму (7, 8). Стабилизированные электроны при действии как у.-ф., так и видимого света вступают в реакцию с этанолом, образуя радикалы СН₃СНОН, тогда как ТМФД⁺ в этих условиях устойчив.

Спектр поглощения ТМФД⁺ очень близок спектру T — T-поглощения ТМФД (3). При возбуждении $8 \cdot 10^{-4}$ М ТМФД в этаноле светом λ 290 мμ (оптимальная длина волны при учете поглощения у.-ф. света катион-радикалом) кинетика возрастания оптической плотности D при 570 мμ (один из максимумов T — T-поглощения) определяется как увеличением [³ТМФД], так и образованием ТМФД⁺. Если через время t прекратить освещение, то достигнутая оптическая плотность убывает с константой, равной 1/τ, до некоторой остаточной плотности D_A⁺, определяемой количеством образовавшегося ТМФД⁺. Заметим, что оптические плотности D, D₂₂ и D_A⁺ при этих измерениях определяются независимо друг от друга и наблюдаемое равенство $D \doteq D_{22} + D_{A^+}$ является доказательством правильности этих измерений. Проводя эти измерения при различных временах освещения, можно получить кинетические кривые, представленные на рис. 2.

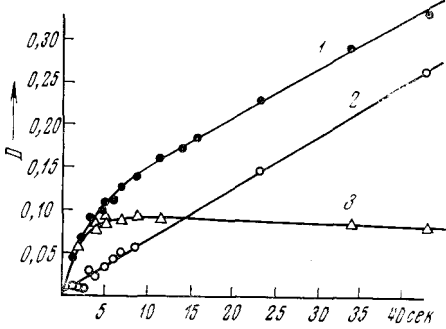


Рис. 2. Кинетика возрастания суммарной оптической плотности (1), оптической плотности катион-радикалов (2) и оптической плотности триплетных молекул (3) при освещении у.-ф. светом раствора ТМФД в этаноле при 77° К

Таблица 1

Молекула	λ возб. света, мμ	λ зондир. света, мμ	$10^{-4} \epsilon_{22}$, л/мол·см	Φ_T	γ
Тетраметилпарафенилендиамин	290	570	2,6	0,15	0,09
Дифениламин	317	550	3,1	0,47	0,01
Карбазол	280	425	1,9 *	0,23 *	0,025
	290	425			0,011
	300	425			0,006
	310	425			0,004
	320	425			0,0016
Фенантрэн (5)	293	489	3,8	0,46	0,0007

* Среднее значение, полученное при λ возб. 280—320 мμ.

Очевидно, $d[\text{ТМФД}^+]/dt = 2,3\gamma I_0 \epsilon_2 n_2$ или $dD_{A^+}/dt = PD_{22}$, где $P \equiv 2,3\gamma I_0 \epsilon_2 \epsilon_{A^+}/\epsilon_{22}$. Воспользовавшись уравнением (1) и проведя интегрирование, получим

$$D_{A^+} = D_{22}^\infty Pt - \frac{D_{22}^\infty P\tau}{1+B} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{(1+B)t}{\tau} \right] \right\}. \tag{4}$$

Для суммарной плотности получим выражение

$$D = D_{22} + D_{A^+} = D_{22}^\infty Pt + D_{22}^\infty (1 - P\tau/(1+B)) \{ 1 - \exp [-(1+B)t/\tau] \}. \tag{5}$$

Так как величина D_{22}^{∞} определяется прямыми измерениями (рис. 2, 3), то уравнение (5) позволяет определить P и B . Кроме того, из опыта находится отношение $(\epsilon_2 - \epsilon_1) / \epsilon_{22}$ согласно формуле (2). Если теперь сделать предположение, что $\gamma' \approx \gamma$, то из этих данных можно определить четыре неизвестных параметра: Φ_T , ϵ_{22} , ϵ_2 и γ . Полученные значения этих величин приведены в табл. 1. Зная ϵ_{22} для λ 570 мμ, можно определить ϵ_2 для других длин волн. Полученный таким образом спектр $T - T$ -поглощения ТМФД в дипропиловом эфире приведен на рис. 1.

Полученное нами значение γ близко к значению, найденному в работе ⁽⁹⁾ на основании предположения, что коэффициенты экстинкции *ТМФД и ТМФД⁺ для максимумов в видимой области спектра совпадают. Наши значения для Φ_T меньше, а для ϵ_{22} при λ 570 мμ больше, чем определенные в этой работе. Это различие, возможно, объясняется разной природой растворителя: 3-метилпентан в работе ⁽⁹⁾ и этанол в нашей работе. Все полученные нами константы приведены в табл. 1.

В работе ⁽⁵⁾ было обращено внимание на значение эффекта фотоселекции для кинетики фотохимических реакций в «жесткой» среде. Более подробное исследование показало, что для неполяризованного света при совпадении направлений возбуждения и зондирования эффект фотоселекции практически мал, по крайней мере для случая совпадения направлений осцилляторов $S - S$ - и $T - T$ -поглощения. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в другом месте.

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

Поступило
23 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. А. Сияицына, Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 8, 283 (1967).
- ² Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 8, 1073 (1967). ³ K. D. Cadogan, A. C. Albrecht, J. Phys. Chem., 73, 1868 (1969). ⁴ W. Heinzelmann, H. Labchart, Chem. Phys. Letters, 4, 20 (1969). ⁵ Ю. И. Кирюхин, Х. С. Багдасарьян, ДАН, 201, 389 (1971). ⁶ M. V. Alfimov, J. G. Batekha, Yu. B. Sheck, V. J. Gerko, Spectrochim. acta, 27A, 329 (1971). ⁷ Х. С. Багдасарьян, В. А. Кондратьев, Кинетика и катализ, 6, 777 (1965). ⁸ K. D. Cadogan, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 43, 2550 (1965). ⁹ K. D. Cadogan, A. C. Albrecht, J. Phys. Chem., 72, 929 (1968).