

УДК 541.14+535.37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Х. С. БАГДАСАРЬЯН, З. А. СИНИЦЫНА

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ТЯЖЕЛОГО АТОМА НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ  
ИНТЕРКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ**

Влияние тяжелого атома (т.а.) на интеркомбинационные процессы было предметом большого числа исследований как экспериментальных, так и теоретических <sup>(1)</sup>. Однако предложенные в литературе методы обработки исходных данных с целью получения количественных характеристик влияния т.а. на отдельные интеркомбинационные процессы имеют серьезные недостатки. В настоящей работе предложен новый метод обработки опытных данных, полученных в растворах этанола при 77° К.

Исходные опытные данные были получены при исследовании влияния т.а. на интенсивность флуоресценции, интенсивность стационарной фосфоресценции, кинетику затухания фосфоресценции, стационарную концентрацию триплетных молекул и кинетику их гибели после прекращения освещения. Для каждой концентрации т.а. вся указанная серия измерений проводилась с одним образцом на аппаратуре, описанной ранее <sup>(2, 3)</sup>. В опытах с фенантреном ( $4 \cdot 10^{-5}$  мол/л) возбуждение производилось светом 293 мк, интенсивности флуоресценции и фосфоресценции регистрировались соответственно при 360 и 499 мк. В опытах с карбазолом ( $1,75 \cdot 10^{-4}$  мол/л) возбуждение производилось светом 320 мк, флуоресценция и фосфоресценция измерялись при 363 и 441 мк. В случае системы карбазол — пропилюидид возбуждение производилось светом 340 мк, который не поглощается пропилюидидом, флуоресценция и фосфоресценция измерялись при 380 и 441 мк. Люминесцентные измерения производились при слабой интенсивности света и малой заселенности триплетного уровня.

Были получены следующие результаты: 1) влияние т.а. начинает проявляться при концентрациях порядка 1 мол/л; 2) в присутствии т.а. выход флуоресценции уменьшается, а выход фосфоресценции увеличивается (рис. 1); затухание фосфоресценции в присутствии т.а. значительно ускоряется. Кривые затухания имеют неэкспоненциальный характер, что особенно резко проявляется в присутствии иода и высоких концентраций брома (рис. 2). Кинетика гибели триплетов также неэкспоненциальна; 4) по мере увеличения концентрации т.а. стационарная концентрация триплетов уменьшается.

Обработка опытных данных с целью получения количественных характеристик влияния т.а. на элементарные  $S-T$ - и  $T-S$ -процессы представляет трудную задачу. Имеющиеся в литературе оценки величины этих эффектов, сделаны на основе различных предположений, не учитывающих неэкспоненциальный характер кривых затухания фосфоресценции. В стекле, где расположение всех атомов фиксировано, действие т.а., по-видимому, определяется локальными особенностями расположения т.а. вокруг данной молекулы ароматического соединения <sup>(4)</sup>, например локальной концентрацией т.а. Тогда действие т.а. на данный интеркомбинационный процесс должно определяться функцией распределения ароматических молекул по локальным концентрациям т.а. и зависимостью эффекта т.а. от величины локальной концентрации. Это должно приводить к неэкспоненциальному характеру кривой затухания. Строгое решение так поставленной задачи встречает большие трудности.

В настоящей работе использована простая модель влияния т.а., передающая основные особенности интересующей нас задачи. В присутствии т.а. все ароматические молекулы делим на две группы. Будем считать, что молекулы первой группы не испытывают действия т.а. и характеризуются таким же набором элементарных констант, как и в отсутствие т.а. Все молекулы второй группы испытывают одинаковое действие со стороны т.а. и характеризуются новым набором элементарных констант. Тогда

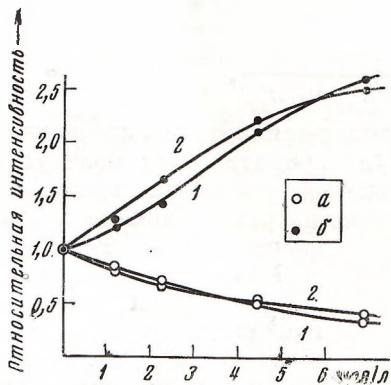


Рис. 1

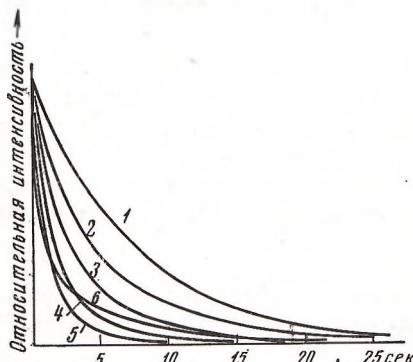


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации  $C_3H_7Br$  на интенсивность флуоресценции (a) и фосфоресценции (б) карбазола (1) и фенантрена (2)

Рис. 2. Кинетика затухания фосфоресценции карбазола в присутствии  $C_3H_7Br$  и  $C_3H_7J$ . 1 – без т.а., 2 – 1,16 M  $C_3H_7Br$ , 3 – 2,27 M  $C_3H_7Br$ , 4 – 4,43 M  $C_3H_7Br$ , 5 – 6,87 M  $C_3H_7Br$ , 5' – 0,625 M  $C_3H_7J$

для данной концентрации т.а. и при слабой заселенности триплетного уровня получим следующие уравнения стационарности для триплетных молекул первой и второй групп:

$$I_{abc} \alpha \Phi_t = k_{ts}^0 n_1, \quad (1)$$

$$I_{abc} (1-\alpha) p \Phi_t = k_{ts}^* n_2, \quad (2)$$

где  $I_{abc}$  – поглощенный свет (эйнштейн/л·сек),  $\alpha$  – доля молекул первой группы,  $\Phi_t$  – выход триплетов,  $n_1$  и  $n_2$  – стационарные концентрации триплетов соответственно первой и второй группы,  $k_{ts}^0$  и  $k_{ts}^*$  – константы скорости дезактивации триплетов соответственно первой и второй групп,  $p$  – коэффициент, показывающий увеличение выхода триплетов молекул второй группы под действием т.а. Из уравнений (1) и (2) получаем

$$n_2/n_1 = (1-\alpha) p k_{ts}^0 / \alpha k_{ts}^*. \quad (3)$$

Для кинетики затухания фосфоресценции  $L^*(t)$  получим выражение

$$L^*(t) = k_{\phioc}^0 n_1 e^{-k_{ts}^0 t} + k_{\phioc}^* n_2 e^{-k_{ts}^* t}, \quad (4)$$

где  $k_{\phioc}^0$  и  $k_{\phioc}^*$  – константы излучательной дезактивации триплетов для молекул первой и второй групп. Уравнение (4) можно записать в форме

$$L_{\phioc}^*(t)/L_{\phioc}^* = \beta e^{-k_{ts}^0 t} + (1-\beta) e^{-k_{ts}^* t}, \quad (5)$$

где  $L_{\phioc}^*$  – начальная (стационарная) интенсивность фосфоресценции, т.е.  $L_{\phioc}^* = k_{\phioc}^0 n_1 + k_{\phioc}^* n_2$ , а

$$1/\beta = 1 + k_{\phioc}^* n_2 / k_{\phioc}^0 n_1. \quad (6)$$

Стационарная фосфоресценция в отсутствие т.а.,  $L_{\text{фос}}^0$ , запишется в форме  $L_{\text{фос}}^0 = k_{\text{фос}}^0 n_0$ , где  $n_0$  — получается из уравнения (1) при  $\alpha=1$ . Тогда для отношения  $L_{\text{фос}}^0/L_{\text{фос}}^0$ , находимого из опыта, получим

$$L_{\text{фос}}^0/L_{\text{фос}}^0 = \alpha (1 + k_{\text{фос}}^0 n_2/k_{\text{фос}}^0 n_1). \quad (7)$$

Аналогичным путем можно получить выражение для отношения интенсивностей флуоресценции в присутствии и в отсутствие т.а.:

$$\frac{L_{\text{фл}}^*}{L_{\text{фл}}^0} = \alpha + \frac{1-\alpha}{1 - \Phi_T + k_{\text{ст}}^* \Phi_T / k_{\text{ст}}^0}, \quad (8)$$

где  $k_{\text{ст}}^0$  и  $k_{\text{ст}}^*$  — константы скорости синглет-триплетной интерконверсии соответственно для первой и второй групп ароматических молекул. При выводе этой формулы сделаны предположения, что сумма квантовых выходов флуоресценции и образования триплетов равна единице и что тушение флуоресценции под действием т.а. целиком происходит путем индуцирования синглет-триплетной интерконверсии<sup>(5)</sup>. При этих же предположениях для  $p$  получим выражение

Таблица 1

Влияние концентрации пропилябромида на константы  $S-T$ - и  $T-S$ -процессов в фенантрене при  $77^\circ\text{K}$

Концентрация Си.И.Бр, мол/л	$\alpha$	$k_{\text{ст}}^* / k_{\text{ст}}^0$	$k_{\text{т}}^* / k_{\text{т}}^0$	$k_{\text{фос}}^* / k_{\text{фос}}^0$	$k_1^* / k_1^0$	Выход триплетов $\Phi_T$
0	1	1	1	1	1	0,46 <sup>(3)</sup>
1,22	0,60	3,5	2,05	2,25	2	0,59
2,27	0,42	4,0	3,3	3,9	3,2	0,66
4,43	0,30	5,3	3,75	5,8	3,4	0,72
6,87	0,20	6,5	4,4	7,5	3,8	0,78

Таблица 2

Влияние концентрации пропилябромида и пропилиодида на константы  $S-T$ - и  $T-S$ -процессов в карбазоле при  $77^\circ\text{K}$

Концентрация, мол/л	$\alpha$	$k_{\text{ст}}^* / k_{\text{ст}}^0$	$k_{\text{т}}^* / k_{\text{т}}^0$	$k_{\text{фос}}^* / k_{\text{фос}}^0$	$k_1^* / k_1^0$	Выход триплетов $\Phi_T$
Пропилябромид						
0	1	1	1	1	1	0,23 <sup>(3)</sup>
1,16	0,60	3,75	3,05	3,2	2,9	0,37
2,28	0,40	4,65	4,05	4,2	3,9	0,47
4,45	0,30	10	5,5	5,8	5,2	0,60
6,88	0,25	17	8,0	8,0	8,0	0,69
Пропилиодид						
0,625	1,14	9,7	13,2	18	7,6	0,465

отношения констант безызлучательной дезактивации триплетного состояния  $k_1^0$  и  $k_1^*$  определяется следующим образом. Так как  $k_{\text{т}}^0 = k_{\text{фос}}^0 + k_1^0$  и  $k_{\text{т}}^* = k_{\text{фос}}^* + k_1^*$ , то, разделив одно равенство на другое и сделав простое преобразование, получим

$$\frac{k_1^*}{k_1^0} = \frac{k_{\text{т}}^*}{k_{\text{т}}^0} - \frac{k_{\text{фос}}^0}{k_1^0} \left( \frac{k_{\text{фос}}^*}{k_{\text{фос}}^0} - \frac{k_{\text{т}}^*}{k_{\text{т}}^0} \right). \quad (10)$$

$$p = \alpha + \frac{(1-\alpha)(1+k_{\text{ст}}^0 / k_{\text{ст}}^*)}{1+k_{\text{ст}}^* \Phi_T / k_{\text{ст}}^0} \quad (9)$$

Процедура определения неизвестных констант из опытных данных проста. Экспериментальные кривые затухания фосфоресценции хорошо подчиняются уравнению (5) и позволяют найти значения величин  $k_{\text{т}}^*$  и  $\beta$ ; константа  $k_{\text{ст}}^0$  известна, так как представляет обратную величину времени жизни в триплетном состоянии (3,6 сек. для фенантрена и 7,6 сек. для карбазола). Из уравнений (6) и (7) определяем  $\alpha$ . Далее, из уравнений (8) и (9) последовательно находим  $k_{\text{т}}^* / k_{\text{ст}}^0$  и  $p$ . Из уравнений

(3) и (6) находим  $k_{\text{фос}}^* / k_{\text{фос}}^0$ .

Аналогичное выражение для

В табл. 1 и 2 приведены вычисленные значения отношения констант интеркомбинационных процессов для различных концентраций т.а. Отношения  $k_1^*/k_1^0$  вычислены по уравнению (10), причем для отношений  $k_1^0/k_1^0$ , принятые значения для фенантрена 0,175 и карбазола 1,1 (°).

Как видно из табл. 2, в присутствии т.а. возрастают константы всех интеркомбинационных переходов, причем действие атома иода значительно сильнее, чем атома брома. Концентрационная зависимость эффектов т.а. не может быть понята в рамках простых моделей. Так, модель жесткой сферы (модель Перрена) не применима. Согласно этой модели, эффект т.а. должен определяться вероятностью попадания в сферу объемом  $W$  хотя бы одного т.а. Тогда  $\alpha = \exp(-W[\text{т.а.}])$ , что не согласуется с опытом. Если предположить, что эффект т.а. связан с образованием «комплекса» между молекулой галогеналкила и ароматической молекулой в процессе замораживания стекла, то в этом случае следует ожидать зависимости  $1/(1-\alpha) = 1+1/K[\text{т.а.}]$ , где  $K$  — константа равновесия образования «комплекса». Хотя найденные значения  $\alpha$  согласуются с этим уравнением, возрастание интеркомбинационных констант с увеличением концентрации т.а. противоречит этой концепции. Таким образом, мы приходим к выводу, что эффект т.а. определяется локальной концентрацией т.а., причем при увеличении концентрации т.а. молекула ароматического соединения взаимодействует с несколькими т.а., что приводит к возрастанию интеркомбинационных констант.

Данные, приведенные в табл. 1, 2, говорят о том, что действие т.а. на данный интеркомбинационный процесс определяется свойствами как т.а., так и ароматической молекулы. Так в системе пропилбромид — карбазол больше всего увеличивается константа синглет-триплетной интерконверсии, а в системе пропилиодид — карбазол константа  $k_{\text{фос}}$  наиболее чувствительна к действию т.а. Следует отметить, что при малых концентрациях т.а. все константы увеличиваются приблизительно одинаково, но при увеличении концентрации т.а. выявляются различия в росте. Таким образом, зависимость констант скоростей от локальной концентрации т.а. является важным фактором, определяющим величину влияния т.а. на интеркомбинационные процессы.

Сопоставление констант для фенантрена и карбазола указывает на то, что состояние с переносом заряда в основном или возбужденном состоянии не имеют решающего значения для эффектов т.а.

Рассмотрим влияние т.а. на стационарную концентрацию триплетов. Стационарная концентрация триплетов и кинетика их гибели в настоящей работе изучалась методом триплет-триплетного поглощения, причем применялись большие интенсивности света, приводившие к большим заселенностиям триплетного уровня (больше 50% в отсутствие т.а.). Обнаруженное в опыте уменьшение стационарной концентрации триплетов в присутствии т.а. оказалось значительно большим, чем это следует из расчета. Кинетика гибели триплетов удовлетворительно подчиняется теоретическому уравнению, если для начальной стационарной концентрации триплетов принять не вычисленное, а опытное значение. По-видимому, принятая нами модель для расчетов недостаточно хороша при больших заселеностях триплетного уровня.

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

Поступило  
18 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Мак-Глинн, Т. Адзууми, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, М., 1972. <sup>2</sup> Ю. И. Кирюхин, Х. С. Багдасарьян, ДАН, т. 201, 389 (1971). <sup>3</sup> Kh. S. Bagdasaryan, Yu. I. Kirjukhin, Z. A. Sinitsina, J. Photochem., v. 1, 225 (1972-1973). <sup>4</sup> S. Siegel, H. S. Judeikis, J. Chem. Phys., v. 42, 3060 (1965). <sup>5</sup> T. Medinger, F. Wilkinson, Trans. Farad. Soc., v. 61, 620 (1965). <sup>6</sup> Дж. Кальверт, Дж. Питтс, Фотохимия, М., 1968, стр. 246.