

УДК 541.14+535.37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**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 фенантроном ( $4 \cdot 10^{-5}$  мол/л) возбуждение производилось светом 293 мμ, интенсивности флуоресценции и фосфоресценции регистрировались соответственно при 360 и 499 мμ. В опытах с карбазолом ( $1,75 \cdot 10^{-4}$  мол/л) возбуждение производилось светом 320 мμ, флуоресценция и фосфоресценция измерялись при 363 и 441 мμ. В случае системы карбазол — пропилиодид возбуждение проводилось светом 340 мμ, который не поглощается пропилиодидом, флуоресценция и фосфоресценция измерялись при 380 и 441 мμ. 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  $S \rightarrow T$ - и  $T \rightarrow S$ -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

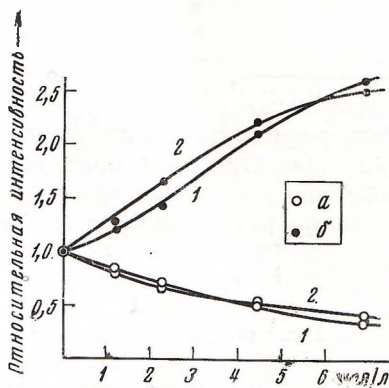


Рис. 1

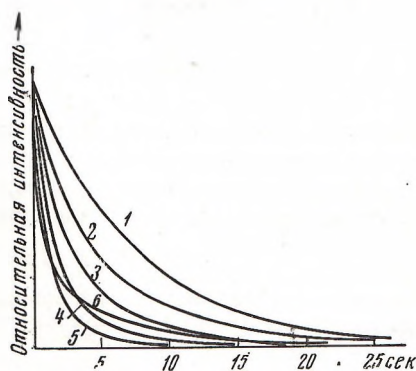


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации  $C_3H_7Br$  на интенсивность флуоресценции (а) 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 М  $C_3H_7Br$ , 3 — 2,27 М  $C_3H_7Br$ , 4 — 4,43 М  $C_3H_7Br$ , 5 — 6,87 М  $C_3H_7Br$ , 6 — 0,625 М  $C_3H_7J$

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

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

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

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

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

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

где  $L_{\text{фос}}^*$  — начальная (стационарная) интенсивность фосфоресценции,

т.е.  $L_{\text{фос}}^* = k_{\text{фос}}^0 n_1 + k_{\text{фос}}^* n_2$ , а

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

Стационарная флюоресценция 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  $L_{\text{фос}}^*/L_{\text{фос}}^0$ , найдем из опыта, получим

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

Аналогичным путем можно получить выражение для отношения интенсивностей флюоресценции 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 флюоресценции и образования триплетов равна единице и что тушение флюоресценции под действием т.а. целиком происходит путем индуцирования синглет-триплетной интерконверсии<sup>(5)</sup>. При этих же предположениях для  $p$  получим выражение

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

Процедура определения неизвестных констант из опытных данных проста. Экспериментальные кривые затухания флюоресценции хорошо подчиняются уравнению (5) и позволяют найти значения величин  $k_{\text{ТС}}^*$  и  $\beta$ ; константа  $k_{\text{ТС}}^0$  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  $k_{\text{ст}}^* / k_{\text{ст}}^0$  и  $p$ . Из уравнений

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

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

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

Таблица 1

Влияние концентрации пропилбромид на константы  $S \rightarrow T$ - и  $T \rightarrow S$ -процессов в фенантрена при 77° К

Концентрация, моль/л	$\alpha$	$k_{\text{СТ}}^* / k_{\text{СТ}}^0$	$k_{\text{ТС}}^* / k_{\text{ТС}}^0$	$k_{\text{фос}}^* / k_{\text{фос}}^0$	$k_1^* / k_1^0$	Выход триплетов, рФТ
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 пропилбромид и пропилиодид на константы  $S \rightarrow T$ - и  $T \rightarrow S$ -процессов в карбазоле при 77° К

Концентрация, моль/л	$\alpha$	$k_{\text{СТ}}^* / k_{\text{СТ}}^0$	$k_{\text{ТС}}^* / k_{\text{ТС}}^0$	$k_{\text{фос}}^* / k_{\text{фос}}^0$	$k_1^* / k_1^0$	Выход триплетов, рФТ
Пропилбромид						
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	0,54	9,7	13,2	18	7,6	0,465
-------	------	-----	------	----	-----	-------



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  $k_{\text{фос}}^0/k_1^0$ , приняты значения для фенантрена 0,175 и карбазола 1,1 (<sup>6</sup>).

Как видно из табл. 2, в присутствии т.а. возрастает константы всех интеркомбинационных переходов, причем действие атома йода 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 заселенностям 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 заселенностях триплетного уровня.

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

Поступило  
18 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, 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.