

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ПАРОВ 4-ФЕНИЛБЕНЗОФЕНОНА

А. А. Котов

Измерены спектры, квантовый выход и длительность фосфоресценции паров 4-фенилбензофенона, а также изучена их зависимость от температуры и частоты возбуждающего излучения. На основании анализа полученных экспериментальных результатов показано, что рассматриваемое свечение является α -фосфоресценцией.

В работах [1, 2] сообщалось о наличии длительной ($\tau \approx 10^{-4}$ сек.) люминесценции у паров антрахинона и бензофенона. Анализ экспериментальных результатов позволил сделать вывод о том, что указанное длительное свечение представляет собой α -фосфоресценцию. Известно также, что длительное свечение бензальдегида [3], диацетила [4] и некоторых других соединений [5] в газовой фазе является мономолекулярным. Одним из аргументов в пользу того, что длительное свечение паров антрахинона и бензофенона является α -фосфоресценцией, служит заметное перекрытие спектров поглощения и люминесценции. Энергетический интервал между нижним возбужденным синглетным $S_{n\pi^*}$ - и нижним триплетным $T_{n\pi^*}$ -уровнями молекул указанных выше веществ невелик (равен примерно 2000 см^{-1}) [6]. Спектры люминесценции и поглощения паров этих веществ несколько уширены по сравнению со спектрами их растворов при низкой температуре. Поэтому можно было думать, что перекрытие спектров паров происходит по причине уширения, а длительное свечение является β -фосфоресценцией. В связи с этим представляло интерес изучение спектрально-люминесцентных свойств паров карбонилсодержащего соединения, у которого интервал между S^* - и T -уровнями был бы значительно больше, чем у антрахинона и бензофенона. В качестве такого соединения выбран 4-фенилбензофенон.

Растворы 4-фенилбензофенона в этанол-эфирной смеси при -196°C детально изучены Ермолаевым и Терениным [7]. Слабая электронная длинноволновая полоса в спектре поглощения, весьма сходная с первой полосой поглощения бензофенона, отнесена авторами [7] к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, локализованному в карбонильной группе; вторая, интенсивная, принадлежит всей сопряженной системе молекулы ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход). Спектр фосфоресценции замороженного раствора 4-фенилбензофенона отличается от спектра бензофенона положением и структурой и весьма сходен со спектром n -оксидифенила, что позволило авторам [7] приписать наблюдаемое свечение 4-фенилбензофенона группе дифенила. Обычная флуоресценция раствора 4-фенилбензофенона не наблюдается. Схема расположения электронных уровней молекулы 4-фенилбензофенона приведена на рис. 1 [7]. Прямыми стрелками обозначены оптические переходы, волнистыми — безызлучательные. Там же даны обозначения вероятностей соответствующих переходов. Из схемы следует, что в отличие от бензофенона нижним триплетным уровнем молекулы 4-фенилбензофенона является $T_{n\pi^*}$ -уровень, а синглетный и триплетный $n\pi^*$ -уровни расположены между $S_{n\pi^*}^{**}$ - и $T_{n\pi^*}$ -уровнями. Величина энергетического интервала между нижним синглетным ($S_{n\pi^*}$) и нижним триплетным ($T_{n\pi^*}$) уровнями равна 5600 см^{-1} .

Полученные нами длинноволновая полоса поглощения и полоса люминесценции паров 4-фенилбензофенона представлены на рис. 2. Там же приведены спектры паров бензофенона. Интенсивность длинноволновой полосы поглощения паров 4-фенилбензофенона невелика: молярный коэффициент в максимуме ее при температуре 553° К равен 90. Она, как и в случае раствора, обусловлена $n \rightarrow \pi^*$ -переходом.

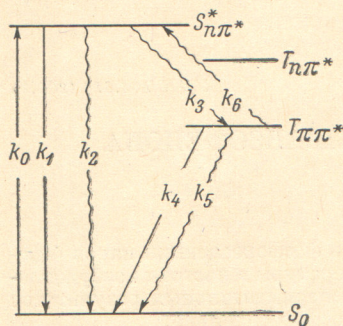


Рис. 1. Схема расположения нижних электронных уровней молекулы 4-фенилбензофенона.

Интенсивность второй полосы примерно на 2 порядка больше. Она возникает в результате $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Длинноволновые полосы поглощения паров 4-фенилбензофенона и бензофенона расположены в одной и той же частотной области и весьма схожи по виду. Хотя наличие фенильного заместителя приводит к батохромному сдвигу $\pi\pi^*$ -полосы поглощения 4-фенилбензофенона, длинноволновая $n\pi^*$ -полоса проявляется совершенно отчетливо. В отличие от растворов спектры люминесценции паров обоих веществ сходны по положению и структуре. Спектр люминесценции паров 4-фенилбензофенона, как и бензофенона [1], не зависит от частоты возбуждающего излучения, хотя и имеет

обычную для паров зависимость от температуры. Наблюдается также заметное перекрывание спектра люминесценции и длинноволновой полосы поглощения.

На рис. 3 представлены результаты изучения температурной зависимости относительного квантового выхода γ и длительности τ люминесценции паров 4-фенилбензофенона. Следует заметить, что затухание свечения происходит по экспоненциальному закону. В испускании не обнаружена флуоресценция, а интенсивность люминесценции пропорциональна интенсивности поглощенного света. Из рис. 3 видно, что в интервале температур 440—500° К длительность почти постоянна и равна $1.5 \cdot 10^{-3}$ сек. Дальнейшее увеличение температуры приводит к экспоненциальному уменьшению τ . В интервале температур 490—550° К наблюдается разгорание люминесценции (γ растет), сменяющееся при дальнейшем повышении температуры тушением. Параллелизм в изменении с температурой выхода и длительности отсутствует на протяжении всего изученного интервала температур. Квантовый выход и длительность люминесценции паров 4-фенилбензофенона не зависят от частоты возбуждающего излучения при возбуждении как в первой, так и во второй электронных полосах поглощения (см. таблицу).

Отсутствие флуоресценции паров 4-фенилбензофенона указывает на весьма большую скорость интеркомбинационной ($S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$) конверсии. Расчеты [8], выполненные для молекулы рассматриваемого вещества, дают для вероятности этого процесса значение $k_3 = 2 \cdot 10^{10}$ сек.⁻¹. Попав в результате конверсии в нижнее триплетное состояние, молекула нахо-

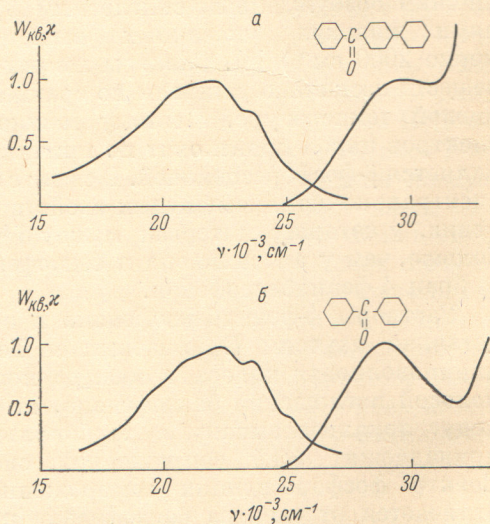


Рис. 2. Спектры люминесценции и поглощения паров ($T = 533^\circ \text{K}$):

а — 4-фенилбензофенона, б — бензофенона.

дится в нем сравнительно большое время (порядка миллисекунд), в течение которого в условиях опыта она испытывает $\sim 10^4$ столкновений с окружающими молекулами. При этом избыток колебательной энергии, полученный молекулой в процессе возбуждения, теряется, так что в триплетном $T_{\pi\pi^*}$ -состоянии устанавливается соответствующее опытной температуре паров равновесное распределение молекул по колебательным уровням. Это и объясняет отмеченную выше независимость квантового выхода, длительности и спектра люминесценции от частоты возбуждающего излучения.

Вероятность прямого оптического перехода из триплетного состояния в основное с испусканием β -полосы фосфоресценции мала для молекулы рассматриваемого вещества. По оценке из значений квантового выхода и длительности фосфоресценции замороженного раствора, приведенных в работе [7], $k_4 \approx 1.5 \text{ сек.}^{-1}$. С другой стороны, ввиду достаточно высокой температуры паров возможен термически активированный переход молекул с триплетного уровня на возбужденный синглетный с последующим испусканием α -фосфоресценции. Экспериментальный факт перекрывания спектров поглощения и люминесценции паров 4-фенилбензофенона, несмотря на значительный энергетический интервал между S^* - и T -уровнями, и несомненная принадлежность спектра испускания карбонильной группе служат существенными аргументами в пользу того, что рассматриваемое длительное свечение является α -фосфоресценцией.

Зависимость квантового выхода и длительности люминесценции паров 4-фенилбензофенона от длины волны возбуждающего излучения

Длина волны возбуждающего излучения, нм	Абсолютный квантовый выход ($T = 553^\circ \text{K}$)	Длительность $\tau \cdot 10^3$, сек. ($T = 473^\circ \text{K}$)
365	0.006	4.4
334	0.005	1.5
313	0.007	1.5
302	0.004	1.4
297	0.005	1.6
280	0.006	1.5
265	0.006	1.5

стабильным уровнем в случае низкой концентрации триплетных молекул и небольшой интенсивности возбуждающего света были получены выражения для квантового выхода γ α -фосфоресценции

$$\gamma = \frac{k_1 k_3 k_6}{(k_1 + k_2 + k_3) \{ (k_1 + k_2 + k_3) (k_4 + k_5 + k_6) - k_3 k_6 \}} \quad (1)$$

и ее длительности

$$\tau = \frac{1}{k_4 + k_5 + k_6 \left(1 - \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \right)} \quad (2)$$

Оценка по поглощению дает для вероятности k_1 значение $\sim 10^6 \text{ сек.}^{-1}$, что значительно меньше k_3 . Мы предполагаем, что k_2 также намного меньше k_3 . В этом случае выражения для выхода и длительности упрощаются

$$\gamma = \frac{k_1 k_6}{k_3 (k_4 + k_5)} \quad (3)$$

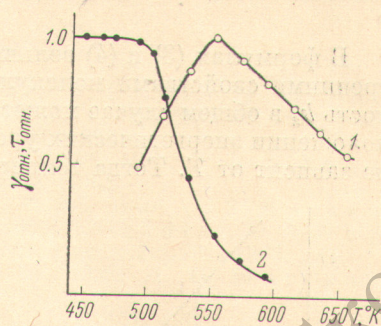


Рис. 3. Зависимость квантового выхода (1) и длительности (2) люминесценции паров 4-фенилбензофенона от температуры.

и

$$\tau = \frac{1}{k_4 + k_5} \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) величины вероятностей k_1 и k_4 определяются внутренними свойствами молекулы и не зависят от температуры T . Вероятность k_3 в общем случае может зависеть от температуры, но при таком расположении энергетических уровней, как изображено на рис. 1, k_3 , видимо, не зависит от T . Тогда температурная зависимость γ и τ обусловлена зависимостью от T вероятностей k_5 и k_6 .

При условии равновесного распределения молекул по колебательным уровням триплетного состояния зависимость k_5 и k_6 от T дается следующими равенствами:

$$k_5 = k_5^0 e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}} \quad (5)$$

и

$$k_6 = k_6^0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (6)$$

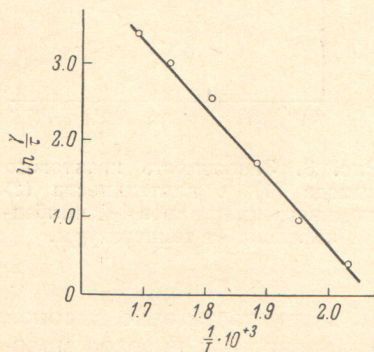


Рис. 4. Зависимость отношения квантового выхода к длительности люминесценции паров 4-фенилбензофенона от температуры.

цмана, k_5^0 и k_6^0 — значения соответствующих вероятностей при $kT \gg \Delta E$, ΔE_1 . Из (3) и (4) с учетом (5) и (6) получаем

$$\gamma = \frac{k_1 k_6^0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{k_3 \left(k_4 + k_5^0 e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}} \right)} \quad (7)$$

и

$$\tau = \frac{1}{k_4 + k_5^0 e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}} \quad (8)$$

Отсюда

$$\frac{\gamma}{\tau} = \frac{k_1 k_6^0}{k_3} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (9)$$

и

$$\ln \frac{\gamma}{\tau} = \text{const} - \frac{\Delta E}{kT} \quad (10)$$

Из (10) следует, что в том случае, если рассматриваемое свечение есть α -фосфоресценция, $\ln \frac{\gamma}{\tau}$ линейно зависит от $\frac{1}{T}$, а из наклона $\left(-\frac{\Delta E}{k} \right)$ прямой можно определить величину ΔE . Построенная по экспериментальным значениям γ , τ и T зависимость (10) представлена на рис. 4. Найденная из наклона этой прямой величина $\Delta E = 6100 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с полученной в [7] из спектров поглощения и фосфоресценции. С помощью (8) при высоких температурах, когда температурное тушение хорошо развито, определена энергия активации безызлучательного перехода: $\Delta E_1 = 5200 \text{ см}^{-1}$. Тот факт, что $\Delta E > \Delta E_1$ в некоторой степени объясняет малое значение абсолютного квантового выхода α -фосфоресценции паров 4-фенилбензофенона.

В заключение выражаю искреннюю благодарность Н. А. Борисевичу за постоянное руководство работой и А. С. Былине за предоставление вещества.

Литература

- [1] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский. ДАН СССР, 175, 852, 1967.
- [2] Н. А. Борисевич, А. А. Котов. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1332, 1968.
- [3] M. Stockburger. Zs. Phys. Chem., 31, 350, 1962.
- [4] G. Almy, P. Gillette. J. Chem. Phys., 11, 188, 1943; H. Ishikawa, W. A. Neyes. J. Am. Chem. Soc., 84, 1502, 1962.
- [5] G. Almy, S. Anderson. J. Chem. Soc., 8, 805, 1940; W. E. Kaska, A. V. F. Duncan. J. Chem. Phys., 18, 427, 1950; A. Gandini, D. A. Whytok, K. O. Kutschke. Ber. Buns. phys. chem., 72, 296, 1968.
- [6] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 1, 523, 1956; Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников. ЖФХ, 40, 295, 1966.
- [7] В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин. УФН, 71, 137, 1960.
- [8] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 22, 735, 1967.
- [9] Б. Я. Свешников. ЖЭТФ, 18, 878, 1948; ДАН СССР, 105, № 6, 1955.

Поступило в Редакцию 26 декабря 1969 г.