

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДОМ

Г. Б. Толсторожев и Н. А. Борисевич

Изучено тушение кислородом флуоресценции разреженных паров антрацена, 9,10-диметилантрацена и 9,10-дифенилантрацена. На основании прямых измерений длительности флуоресценции τ сделана оценка эффективности тушения ϵ . Для изученных соединений эффективность тушения ϵ меньше единицы и зависит от запаса колебательной энергии возбужденных молекул. Полагается, что в сложных молекулах при добавлении кислорода увеличивается степень синглет-триплетного смешивания. В результате запрет для синглет-триплетных переходов уменьшается, т. е. возникают дополнительные безызлучательные переходы. Зависимости от запаса колебательной энергии эффективности тушения флуоресценции паров сложных молекул кислородом, как и зависимости вероятности безызлучательных переходов в изолированных (невозмущенных кислородом) молекулах, связываются со структурой электронных уровней изучаемых молекул.

В изолированных молекулах конверсия электронной энергии возбуждения происходит как излучательным, так и безызлучательным путем, причем могут существовать различные зависимости вероятности безызлучательных переходов $d(E^*)$ от запаса колебательной энергии возбужденных молекул E^* [1, 2].

Добавление кислорода к флуоресцирующим молекулам может вызвать дополнительные безызлучательные переходы и квантовый выход выражается формулой

$$\gamma = \frac{A(E^*)}{A(E^*) + d(E^*) + d_{\text{туш.}}}, \quad (1)$$

где $A(E^*)$ — вероятность излучательных переходов; $d(E^*)$ — вероятность безызлучательных переходов (в отсутствие кислорода); $d_{\text{туш.}}$ — вероятность дополнительных безызлучательных переходов, возникающих при добавлении кислорода.

Кинетика тушения флуоресценции паров сложных молекул кислородом описывается уравнением Штерна—Фольмера [3]

$$\frac{\gamma_0}{\gamma} = 1 + \epsilon\tau Z. \quad (2)$$

Здесь γ и γ_0 — выходы флуоресценции паров в присутствии кислорода и без кислорода соответственно, Z — число столкновений возбужденной молекулы с молекулами кислорода в 1 сек., τ — длительность флуоресценции в отсутствие кислорода, ϵ — эффективность тушения.

Эффективность тушения ϵ является важным параметром, характеризующим процесс тушения. В работах [4] при исследовании тушения кислородом флуоресценции паров 3,6-диамино- и 3,6-тетраметилдиаминфталимидов показано, что эффективность тушения ϵ меньше единицы и зависит от запаса колебательной энергии возбужденных молекул.

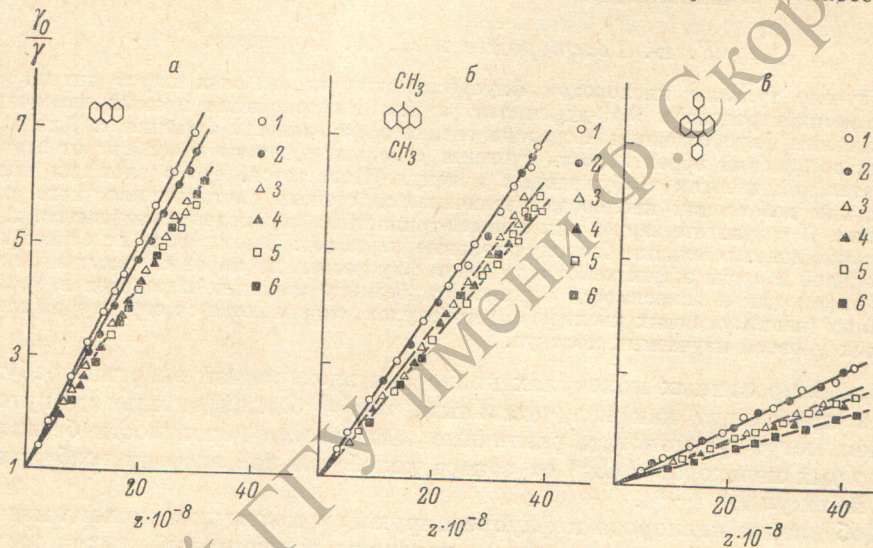
В данной работе изучено тушение кислородом флуоресценции разреженных паров антрацена, 9,10-диметилантрацена и 9,10-дифенилантрацена.¹ На основании прямых измерений длительности флуоресценции²

¹ Упругость паров была примерно $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. [5].

² Измерения τ проводились на фазовом флуорометре.

т сделана оценка эффективности тушения ϵ . Обсуждается механизм безызлучательных переходов в сложных молекулах и рассматривается вопрос о причинах зависимости ϵ от запаса колебательной энергии возбужденных молекул.

На рисунке представлены экспериментальные данные по тушению флуоресценции разреженных паров изученных соединений кислородом, в таблице приведены τ и ϵ . Длительность флуоресценции паров антрацена не зависит от запаса колебательной энергии возбужденных молекул, поэтому при $\epsilon = \text{const}$ следовало ожидать, что тушение флуоресценции кислородом не будет зависеть от частоты возбуждающего излучения ν_v и температуры T . Однако, как видно из рисунка *a* тушение слабее при



Тушение кислородом флуоресценции паров.

a — антрацена ($T = 420^\circ \text{K}$: 1 — $\lambda_B = 365 \text{ нм}$, 3 — $\lambda_B = 334 \text{ нм}$, 5 — $\lambda_B = 313 \text{ нм}$; $T = 520^\circ \text{K}$: 2 — $\lambda_B = 365 \text{ нм}$, 4 — $\lambda_B = 334 \text{ нм}$, 6 — $\lambda_B = 313 \text{ нм}$); *b* — 9,10-диметилантрацена ($T = 430^\circ \text{K}$: 1 — $\lambda_B = 365 \text{ нм}$, 3 — $\lambda_B = 334 \text{ нм}$, 5 — $\lambda_B = 313 \text{ нм}$; $T = 530^\circ \text{K}$: 2 — $\lambda_B = 365 \text{ нм}$, 4 — $\lambda_B = 334 \text{ нм}$, 6 — $\lambda_B = 313 \text{ нм}$); *c* — 9,10-дифенилантрацена ($T = 490^\circ \text{K}$: 1 — $\lambda_B = 365 \text{ нм}$, 3 — $\lambda_B = 334 \text{ нм}$, 5 — $\lambda_B = 313 \text{ нм}$; $T = 590^\circ \text{K}$: 2 — $\lambda_B = 365 \text{ нм}$, 4 — $\lambda_B = 334 \text{ нм}$, 6 — $\lambda_B = 313 \text{ нм}$).

больших ν_v . Для $\lambda_B = 365 \text{ нм}$ оно зависит от T . На уменьшение с ростом ν_v произведения $\epsilon \cdot \tau$ при тушении паров антрацена кислородом указывалось в работе [6]. Это согласуется с данными, полученными в настоящей работе. Длительность флуоресценции паров 9,10-диметилантрацена растет с увеличением ν_v и T , но, несмотря на это, флуоресценция молекул, обладающих большим запасом колебательной энергии, тушится кислородом слабее. У 9,10-дифенилантрацена наблюдается обычная для паров зависимость тушения от ν_v и T [1].

Из наклона прямых $\gamma_0/\gamma(Z)$ и измеренных значений τ найдены ϵ (см. таблицу). Во всех изученных случаях эффективность тушения ϵ меньше единицы и зависит от запаса колебательной энергии возбужденных молекул.

Следует отметить, что при оценке абсолютного значения эффективности тушения ϵ по формуле (2) точность может быть невысокой, так как некоторая неопределенность в радиусах сталкивающихся частиц дает погрешность при вычислении Z [1]. Приняты следующие радиусы сталкивающихся частиц: антрацена $r = 5 \text{ \AA}$; 9,10-диметилантрацена $r = 5.5 \text{ \AA}$; 9,10-дифенилантрацена $r = 7.0 \text{ \AA}$ и кислорода $r = 1.8 \text{ \AA}$. Относительные изменения ϵ от ν_v и T определяются с меньшей ошибкой. Точность определения зависимости γ_0/γ от Z (при разных ν_v и T) составляет 5–7%, погрешность при определении относительных изменений τ от ν_v и T не превышает 5%. Кроме

**Зависимость эффективности тушения
и длительности флуоресценции от частоты
возбуждающего излучения и температуры**

Вещество	λ_{ν} , нм	$\tau \cdot 10^9$, сек.		ϵ	
		420° K	520° K	420° K	520° K
Антрацен	365	5.9	5.9	0.35	0.32
	334	5.9	5.9	0.29	0.29
	313	5.9	5.9	0.28	0.28
9, 10-Диметил- антрацен		430° K	530° K	430° K	530° K
	365	3.0	3.6	0.50	0.43
	334	3.8	4.0	0.36	0.31
	313	4.1	4.1	0.30	0.30
9, 10-Дифенил- антрацен		490° K	590° K	490° K	590° K
	365	3.3	3.3	0.15	0.15
	334	3.3	2.5	0.14	0.16
	313	2.8	2.0	0.14	0.17

того, мы принимаем, что радиус возбужденной молекулы не зависит от запаса колебательной энергии возбужденных молекул. Общая ошибка при определении относительных изменений ϵ от ν_{ν} и T может достигать 10–12%. Поэтому о зависимости ϵ от ν_{ν} и T для 9,10-дифенилантрацена следует говорить с большой осторожностью, так как максимальное изменение ϵ почти не выходит за пределы точности его определения.

Поскольку эффективность тушения ϵ меньше единицы, то, в принципе, кислород мог оказывать стабилизирующее действие на производные антрацена. Однако спектры флуоресценции паров этих соединений тушатся кислородом равномерно, в то время как при добавлении пентана (сильно стабилизирующий газ) наблюдается характерное при стабилизации изменение спектров флуоресценции.

Эффективность тушения ϵ непосредственно определяет величину вероятности безызлучательных переходов, возникающих при добавлении кислорода к парам флуоресцирующих молекул. Зависимости эффективности тушения ϵ от запаса колебательной энергии возбужденных молекул можно объяснить исходя из существующих теорий безызлучательных переходов в сложных молекулах.

По Биксону и Джортнеру [7] безызлучательные переходы в изолированных молекулах существуют вследствие того, что в случае близкого расположения колебательных уровней, принадлежащих различным электронным состояниям, адиабатическое приближение не выполняется и происходит смешивание состояния ψ_s (до которого разрешается оптическое возбуждение из основного состояния) с совокупностью почти вырожденных состояний $\{\psi_i\}$. Возбужденное состояние ψ_n не является чисто синглетным, а носит смешанный синглет-триплетный характер и описывается комбинациями синглетных и триплетных волновых функций

$$\psi_n = a_n \psi_s + \sum_i b_n^i \psi_i. \quad (3)$$

В результате нарушается строгий запрет для синглет-триплетного перехода. Степень синглет-триплетного смешивания, а следовательно, и вероятность безызлучательных переходов пропорциональна величине спин-орбитального взаимодействия в изолированной молекуле и является функцией энергетического промежутка между синглетным и принимающим участие в смешивании триплетным состоянием (вероятность безызлучательных переходов зависит от франк-кондоновского интеграла перекрытия колебательных волновых функций [7], а также может зависеть от плот-

ности конечных колебательных состояний [⁸]). С уменьшением энергетического промежутка между двумя электронными состояниями франк-кондоновский интеграл перекрытия колебательных волновых функций увеличивается, а плотность конечных колебательных состояний уменьшается. Таким образом, эти два фактора влияют на величину безызлучательных переходов в различных направлениях. Если состояние T_1 лежит значительно ниже S^* , а состояние T_2 расположено близко к S^* , то, вообще говоря, могут смешиваться с S^* как T_1 (велика плотность колебательных уровней состояния T_1 вблизи S^*), так и T_2 (велик франк-кондоновский фактор).

Следует добавить, что в изолированных молекулах могут существовать безызлучательные переходы за счет смешивания состояний одной мультиплетности, т. е. может существовать внутренняя конверсия $S^* \rightarrow S_0$ [⁷].

Изученные в настоящей работе соединения в газовой фазе имеют различные зависимости вероятности безызлучательных переходов $d(E^*)$ от запаса колебательной энергии E^* возбужденных молекул [²]: постоянство (антрацен), уменьшение (9,10-диметилантрацен) и увеличение (9,10-дифенилантрацен) $d(E^*)$ с ростом E^* . Отличается у этих соединений и расположение триплетных уровней относительно синглетного флуоресцентного уровня [⁹⁻¹¹]. Поэтому степень примеси триплетного состояния для различных колебательных уровней синглетного флуоресцентного состояния может быть разной. Видимо, с этим связан различный характер зависимости вероятности безызлучательных переходов от запаса колебательной энергии возбужденных молекул.

Ранее высказывался ряд предположений о механизме тушения флуоресценции кислородом [¹²⁻¹⁷]. Почти все предложенные механизмы имеют одну общую черту, а именно, при столкновении возбужденной молекулы с парамагнитной молекулой кислорода в молекуле углеводорода происходит увеличение вероятности синглет-триплетной конверсии. Об увеличении вероятности синглет-триплетного перехода в сложных молекулах при добавлении кислорода свидетельствует также появление полосы синглет-триплетного $S_0 \rightarrow T_1$ -поглощения [^{18, 19}].

При рассмотрении взаимодействия кислорода с флуоресцирующими молекулами можно положить, что возмущающее действие кислорода сводится к увеличению степени синглет-триплетного смешивания в углеводородной молекуле. В результате запрет для синглет-триплетного перехода оказывается еще меньше, т. е. возникают дополнительные безызлучательные переходы.

Степень синглет-триплетного смешивания и при наличии дополнительного внешнего возмущения, вызываемого молекулами кислорода, должна зависеть от того, какие колебательные уровни различных электронных состояний приводят к смешиванию этих состояний. Другими словами, и при наличии внешнего возмущения различные колебательные уровни синглетного флуоресцентного состояния могут иметь неодинаковую примесь триплетного состояния. Эффективность тушения ϵ определяет долю столкновений, которые приводят к дезактивации возбужденной молекулы, т. е. ϵ можно рассматривать как величину, характеризующую вероятность индуцированного кислородом синглет-триплетного смешивания. Таким образом, из приведенных выше рассуждений следует, что ϵ есть функция исходного колебательного уровня синглетного флуоресцентного состояния и изменение запаса колебательной энергии возбужденных молекул может влиять на величину эффективности тушения. Наблюдаемые зависимости ϵ от запаса колебательной энергии, как и зависимости вероятности безызлучательных переходов в изолированных (невозмущенных кислородом) молекулах, можно качественно связывать со структурой электронных уровней изучаемых молекул.

Литература

- [1] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [2] Н. А. Борисевич, Г. Б. Толсторожев. ДАН СССР, 188, 308, 1969; Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 654, 1970.
- [3] O. Stern, M. Volmer. Z. wiss. Phot., 19, 275, 1920.
- [4] Н. А. Борисевич. Канд. дисс., 1954; Тр. инст. физики и матем. АН БССР, вып. 1, 94, 1956.
- [5] В. П. Ключков. ЖФХ, 32, 1177, 1958.
- [6] J. E. Naebig. J. Phys. Chem., 71, 4203, 1967.
- [7] M. Dixon, J. Jortner. J. Chem. Phys., 48, 715, 1968.
- [8] G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 47, 1967, 1967.
- [9] R. G. Bennet, P. I. McCartin. J. Chem. Phys., 44, 1969, 1966.
- [10] E. C. Lim, I. Laposa, Y. M. M. Yu. J. Molec. Spectr., 19, 412, 1966.
- [11] C. H. Ting. Chem. Phys. Lett., 1, 335, 1967.
- [12] H. Kautsky. Trans. Farad. Soc., 35, 216, 1939.
- [13] J. Weiss. Trans. Farad. Soc., 35, 48, 1939; 152, 133, 1946.
- [14] А. В. Карякин, А. Н. Теренин. Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 9, 1949.
- [15] C. Reid. Quart. Rev., 21, 205, 1958.
- [16] H. Tsubomura, R. S. Mullican. J. Am. Chem. Soc., 82, 5966, 1960.
- [17] G. J. Hoytink. Accounts Chem. Res., 2, 114, 1969.
- [18] N. Turro. J. Chem. Educ., 46, 2, 1969.
- [19] J. S. Brinen, J. G. Koren. Chem. Phys. Lett., 2, 671, 1968.

Поступило в Редакцию 17 марта 1970 г.