

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗГОРАНИЯ И ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ ПАРАФИНОВЫХ МАТРИЦАХ

I. НАФТАЛИН В Н.-ГЕПТАНЕ

Т. Н. Болотникова, Т. М. Наумова и Ю. Ф. Тимофеева

Измерены времена разгорания τ_r и затухания τ_s фосфоресценции нафталина ($n = 5 \cdot 10^{-4}$ М/л) в н.-гептане при 77° К в зависимости от интенсивности возбуждающего света ($I_{\text{возб.}}$) и длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб.}}$) в области от 3100 до 2500 Å. Почти во всех случаях разгорание и затухание следуют экспоненциальному закону. При одинаковых условиях заселения синглетного S_1 -состояния τ_s не зависит от $\lambda_{\text{возб.}}$, в то время как τ_r является сложной функцией от $\lambda_{\text{возб.}}$ и по величине всегда меньше τ_s . В области 2700 Å τ_r и интенсивность фосфоресценции минимальны. При уменьшении $I_{\text{возб.}}$ зависимость τ_r от $\lambda_{\text{возб.}}$ сглаживается и $\tau_r \sim \tau_s$. Различие между временами разгорания и затухания фосфоресценции в общем случае связано как с объединением основного состояния за счет перехода молекул на фосфоресцентный уровень, так и с процессом поглощения света молекулами, находящимися на триплетном уровне и дальнейшим уходом их из триплетной системы через возбужденные триплетные состояния.

Введение

Изучение кинетики нарастания и затухания фосфоресценции дает возможность судить о характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Для систем с большим временем жизни триплетного состояния, таких как ароматические углеводороды в замороженных растворах, объединение основного состояния за счет накопления молекул на нижнем триплетном уровне приводит к тому, что время разгорания фосфоресценции (τ_r) оказывается меньше времени затухания (τ_s) [1, 2]. Присутствие различных процессов, обедняющих триплетный уровень ($T \rightarrow T$ -поглощение, $T \rightarrow T$ -аннигиляция, передача энергии возбуждения молекулам другого вещества и т. д.), определенным образом влияет на соотношение между τ_r и τ_s . В частности, в работе [3] показано, что разность между τ_r и τ_s ($\Delta\tau$) для стеклообразных растворов октодейтеронафталина зависит от длины волны возбуждающего света ($\lambda_{\text{возб.}}$). Авторы связывают это с влиянием интенсивного $T \rightarrow T$ -поглощения в области 2700 Å. Однако в работе [2] этот вывод подвергается критике и $\Delta\tau$ объясняется только объединением основного состояния за счет интеркомбинационной конверсии в T_0 -состояние, сопровождающей $S_0 \rightarrow S_1^*$ -поглощение. При этом считается, что зависимость $\Delta\tau$ от $\lambda_{\text{возб.}}$ обусловлена разными условиями возбуждения при переходе от одной длины волны к другой (разные коэффициенты экстинкции, разные интенсивности возбуждающего света).

Целью данной работы является установление соотношений между τ_r и τ_s в общем случае для молекулярных систем с хорошо изученными свойствами и использование этих соотношений для обнаружения и анализа внутри- и межмолекулярных процессов, а также для качественной и

количественной оценки некоторых вероятностей переходов (интеркомбинационная конверсия, $T \rightarrow T$ -поглощение и др.).

Рассмотрим систему кинетических уравнений, исходя из схемы уровней, приведенной на рис. 1,

$$\left. \begin{aligned} d[S_0]/dt &= -k_0[S_0] + k_1[S_1] + k_3[T_0], \\ d[T_0]/dt &= k_2[S_1] - k_3[T_0] - k_4[T_0] + k_5[T_i^*], \\ d[S_1]/dt &= k_0[S_0] - (k_1 + k_2)[S_1], \\ d[T_i^*]/dt &= k_4[T_0] - (k_5 + k_6)[T_i^*], \\ [S_0] + [S_1] + [T_0] + [T_i^*] &= n. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Учитывая, что для ароматических углеводородов в замороженных растворах $k_1 \gg k_3$, $k_1 \gg k_0$, $k_1 \sim k_2$, и решая систему (1) относительно $[T_0]$, получим

$$[T_0] = \frac{An}{A + g + k_3} [1 - e^{-(A+g+k_3)t}], \quad (2)$$

где

$$A = k_2 k_0 / (k_1 + k_2) \text{ и } g = k_4 (k_6 - k_3) / (k_5 + k_6),$$

т. е. A связано с процессом обеднения основного состояния, а g определяется $T \rightarrow T$ -поглощением системы и последующим уходом молекул с триплетных уровней. Из выражения (2) следует, что

$$\tau_p = 1/(A + g + k_3). \quad (3)$$

С другой стороны,

$$\tau_a = 1/k_3. \quad (4)$$

Таким образом, в общем случае $\tau_p < \tau_a$, и различие между ними связано как с обеднением основного состояния, так и с процессом $T \rightarrow T$ -поглощения. Из (3) и (4) следует, что

$$\Delta(1/\tau) = 1/\tau_p - 1/\tau_a = A + g = k_0 k_2 / (k_1 + k_2) + k_4 (k_6 - k_3) / (k_5 + k_6). \quad (5)$$

Как видно из этого соотношения, $\Delta(1/\tau)$ определяется плотностью потока фотонов от источника возбуждения ($I_{\text{возб.}}$) и $\lambda_{\text{возб.}}$ за счет зависимости от этих величин параметров k_0 и k_4 .

В настоящей работе влияние каждого из этих факторов ($I_{\text{возб.}}$ и $\lambda_{\text{возб.}}$) рассмотрено отдельно.

Эксперимент

В качестве объекта исследования был выбран раствор нафталина в н.-гептане. Концентрация ($n = 5 \cdot 10^{-4}$ М/л) соответствовала максимальной флуоресценции [4]. Измерения проводились при 77°K .

Отфильтрованный монохроматором ДМР-4 свет лампы ДКСШ-1000 падал на кювету с замороженным раствором. В качестве прерывателя света применялся механический затвор с временем действия ~ 0.04 сек. Излучение раствора, пройдя комбинацию фильтров ЖС-17 и СЗС-10, попадало на ФЭУ-88. Фильтры не пропускали отраженный возбуждающий свет и флуоресценцию нафталина. Далее электрический сигнал усиливался и подавался на осциллограф С1-4. Осциллограммы кривых затухания и разгорания флуоресценции обрабатывались обычным методом в полуподлогарифмическом масштабе. Во всех случаях разгорание и затухание следует экспоненциальному закону (за исключением области максимально достижимых в условиях эксперимента интенсивностей возбуждающего света).

Зависимость τ_p и τ_a от длины волны возбуждения. Длины волн возбуждающего света выбраны таким образом, чтобы

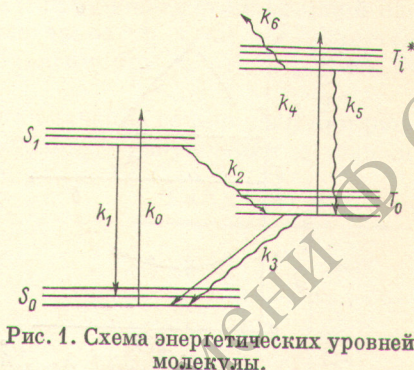


Рис. 1. Схема энергетических уровней молекулы.

были захвачены как области интенсивного $T-T$ -поглощения, так и области, где $T-T$ -поглощение заведомо мало. Для нафталина известны полосы $T-T$ -поглощения при 2700, 4150 Å [5, 6] и недавно обнаруженная слабая полоса [7], которая расположена в области флюоресценции.

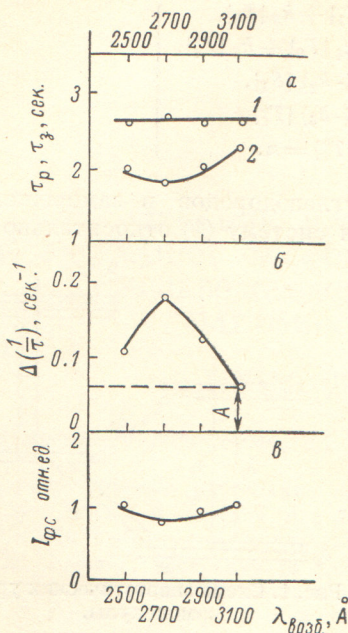


Рис. 2.

а — зависимость τ_p (1) и τ_z (2) от $\lambda_{\text{возб.}}$; б — зависимость $\Delta(1/\tau)$ от $\lambda_{\text{возб.}}$; в — поведение $I_{\text{фс.}}$ в зависимости от $\lambda_{\text{возб.}}$.

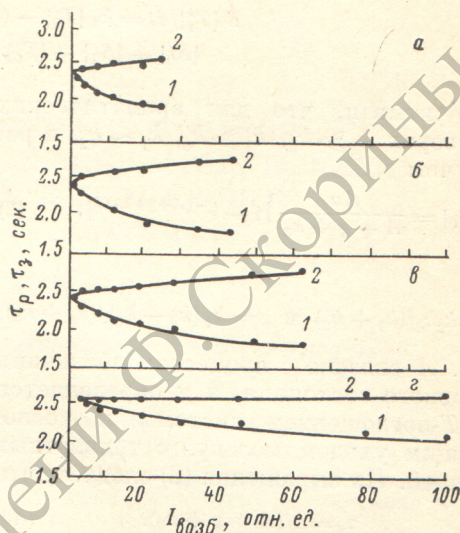


Рис. 3. Зависимость τ_p (1) и τ_z (2) от $I_{\text{возб.}}$ при разных $\lambda_{\text{возб.}}$. а — 2500, б — 2700, в — 2900, г — 3100 Å.

Максимум $T-T$ -поглощения, совпадающего с $S_0 \rightarrow S^*$ -поглощением нафталина, находится, таким образом, в области 2700 Å. Поэтому исследования проводились при $\lambda_{\text{возб.}} = 2500, 2700, 2900, 3100$ Å.

Чтобы исключить влияние различных условий возбуждения при разных $\lambda_{\text{возб.}}$, измерения времен разгорания и затухания проводились при

Таблица 1

Зависимость τ_p и τ_z от $I_{\text{возб.}}$ при $\lambda_{\text{возб.}} = 2700$ Å

$I_{\text{возб.}}, \text{отн. ед.}$	$\tau_p, \text{сек.}$	$\tau_z, \text{сек.}$
100	1.82	2.8
50	1.92	2.6
10	2.24	2.5
2	2.44	2.46

одинаковой плотности потока фотонов от лампы возбуждения. Для этого с помощью дырочной диафрагмы и щели монохроматора добивались равенства интенсивности флуоресценции ($I_{\text{фл.}}$) при всех длинах волн возбуждения.

Результаты эксперимента приведены на рис. 2.

Влияние интенсивности возбуждения. Для исследования зависимости τ_p и τ_z от $I_{\text{возб.}}$ применялась дырочная диафрагма,

предварительно проградуированная в процентах пропускания. Она позволила изменять $I_{\text{возб.}}$ в 100 раз. Исследования проводились при фиксированной длине волны возбуждения. Экспериментальные данные при четырех значениях $\lambda_{\text{возб.}}$ приведены на рис. 3. Для сопоставления результатов измерений при разных $\lambda_{\text{возб.}}$ учитывалось распределение интенсивности в спектре лампы, т. е. по оси абсцисс на рис. 3 отложена величина, пропорциональная плотности потока фотонов. В табл. 1 приведены для примера значения τ_p и τ_z при $\lambda_{\text{возб.}} = 2700$ Å. Интенсивности флуоресценции и фосфоресценции во всех случаях линейно зависили от $I_{\text{возб.}}$.

Обсуждение результатов

При одинаковых условиях заселения возбужденного синглетного состояния отчетливо наблюдается зависимость τ_p и $I_{\text{фс.}}$ от $\lambda_{\text{возб.}}$. При этом для $\lambda_{\text{возб.}} = 2700 \text{ \AA}$ τ_p и $I_{\text{фс.}}$ минимальны. Величина τ_s при всех $\lambda_{\text{возб.}}$ постоянна в пределах ошибок эксперимента (рис. 2).

Увеличение $I_{\text{возб.}}$ приводит к значительному уменьшению τ_p и к меньшему увеличению τ_s . Ход зависимости τ_p и τ_s от $I_{\text{возб.}}$ одинаков при всех $\lambda_{\text{возб.}}$. Наибольшее $\Delta\tau$ получено для области $2700 \text{ \AA}$ при максимально доступных интенсивностях возбуждения (рис. 3).

Как следует из (5), $\Delta(1/\tau) = A + g$ и растет с увеличением $I_{\text{возб.}}$. В области $3100 \text{ \AA}$ $T \rightarrow T$ -поглощение нафталина отсутствует, следовательно, при возбуждении в этой области $g=0$ и $\Delta(1/\tau)$ полностью определяется величиной A . С другой стороны, в условиях одинаковой стационарной населенности флуоресцентного состояния слагаемое A в (5) не меняется при переходе от одной $\lambda_{\text{возб.}}$ к другой, и зависимость τ_p от $\lambda_{\text{возб.}}$ (рис. 2) обусловлена только $T \rightarrow T$ -поглощением.

Соотношение (5) позволяет легко оценить значение величины g при различных $\lambda_{\text{возб.}}$ при строго определенных условиях возбуждения. В нашем случае $A = 0.06 \text{ сек.}^{-1}$ (рис. 2). Значения g приведены в табл. 2, из которой видно, что g максимально при $\lambda_{\text{возб.}}$, совпадающей с областью наиболее интенсивного $T \rightarrow T$ -поглощения молекулы нафталина ($2700 \text{ \AA}$).

Поведение $I_{\text{фс.}}$ в зависимости от $\lambda_{\text{возб.}}$ (рис. 2) непосредственно указывает на существование в системе процесса, в результате которого населенность на T_0 -уровне уменьшается. При этом наибольшую вероятность данный процесс имеет в области $2700 \text{ \AA}$, т. е. уход молекул из триплетной системы происходит через возбужденные триплетные уровни.

Как и следовало ожидать, при уменьшении интенсивности возбуждающего света различие между временами разгорания и затухания фосфоресценции постепенно исчезает (рис. 3).

При больших интенсивностях возбуждающего света было замечено небольшое отклонение кривой затухания фосфоресценции от экспоненты и видимое увеличение τ_s . Характер отклонения и данные работы [7] по слабому $T \rightarrow T$ -поглощению нафталина в области $4800 \text{ \AA}$ позволили объяснить наблюдаемое явление реабсорбцией на T -уровнях. (Реабсорбция на T -уровнях, вообще говоря, влияет и на τ_p , но это влияние проявляется в конце процесса заселения, а вычисление τ_p производилось всегда по начальному участку кривой разгорания).

Таким образом, детальное изучение кинетики процессов разгорания и затухания фосфоресценции раствора нафталина в н-гептане позволяет сделать следующие выводы.

1. Для ароматических углеводородов с большим временем жизни триплетного состояния (порядка нескольких секунд) различие между τ_p и τ_s связано как с процессом обеднения основного состояния, так и с $T \rightarrow T$ -поглощением.

2. При возбуждении в области, где $T \rightarrow T$ -поглощение отсутствует, $\Delta\tau$ полностью определяется обеднением основного состояния.

3. При возбуждении в области интенсивного $T \rightarrow T$ -поглощения (для нафталина $2700 \text{ \AA}$) концентрация триплетных молекул падает за счет ухода молекул из триплетной системы в результате процессов типа обратной интеркомбинационной конверсии ($T_i^* \rightarrow S_i^*$) или фотохимических реакций.

4. Данные, полученные при исследовании кинетики разгорания и затухания фосфоресценции, в принципе могут быть использованы для оценки вероятности интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_0$, определения кон-

Таблица 2

$\lambda_{\text{возб.}}, \text{ \AA}$	$g, \text{ сек.}^{-1}$
2500	0.062
2700	0.114
2900	0.043
3100	0

центрации молекул на триплетном уровне, вычисления коэффициента экстинкции T — T -поглощения, оценки вероятности процесса, уводящего молекулы из триплетной системы и др. Работы в этом направлении продолжаются.

Авторы выражают благодарность И. А. Васильевой за помощь в работе.

Литература

- [1] М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, А. И. Приступа, В. М. Шемшев. Опт. и спектр., 20, 432, 1966.
- [2] N. Munori, M. Takahiko. J. Molec. Spectr., 27, 450, 1968.
- [3] B. N. Srinivasan, M. Kinoshita, J. W. Rabalais, S. P. Mc-Clun. J. Chem. Phys., 48, 1924, 1968.
- [4] Т. Н. Болотникова, Т. М. Наумова, Л. К. Артемова. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1475, 1968.
- [5] G. Porter, M. W. Windsor. Proc. Roy. Soc., A245, 238, 1958.
- [6] Т. М. Наумова, В. И. Глядко́вский. Опт. и спектр., 27, 228, 1969.
- [7] W. H. Melhuish. J. Chem. Phys., 50, 2779, 1969.

Поступило в Редакцию 25 февраля 1971 г.