

## ИЗМЕРЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ В РАСТВОРАХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

А. В. Бутенин, Б. Я. Коган, Е. А. Лукьянец и Л. И. Молчанова

Предлагается метод измерения квантового выхода конверсии  $\gamma_{32}$  в триплетное состояние по насыщению поглощения светового импульса в растворах органических красителей. Проведены измерения для растворов тетра-4-трет-бутилфталоцианина и ряда его металлических комплексов в бензоле и полиметилметакрилате. Показано, что растворенный кислород эффективно тушит триплетное состояние молекул указанных соединений, но не влияет на величину  $\gamma_{32}$ . При переходе от безметалльного соединения к металлическим комплексам вероятность интерконверсии возрастает.

В последнее время предложено несколько методов определения квантового выхода интерконверсии  $\gamma_{32}$  в растворах органических соединений при комнатной температуре [1-4]. В большинстве из них используется межмолекулярный перенос энергии между исследуемым веществом и различными добавками, что накладывает определенные ограничения на выбор объектов исследования. В настоящей работе обсуждается прямой метод определения  $\gamma_{32}$ , основанный на измерении параметров насыщения поглощения светового импульса в исследуемом растворе при заселении триплетного состояния.

### Теория

Рассмотрим прохождение квазимонохроматического светового импульса произвольной формы через кювету с раствором красителя, схема энергетических уровней молекулы которого изображена на рис. 1. Нечетными цифрами здесь обозначены синглетные, а четными — триплетные уровни,  $\sigma_{ik}$  — эффективные сечения индуцированных, а  $\tau_{ik}$  — времена спонтанных переходов. Предполагается, что время жизни  $\tau_{21}$  нижнего триплетного уровня 2 много больше

Рис. 1. Схема переходов между электронными уровнями в органической молекуле.

времени жизни  $\tau_3 = \tau_{31} \tau_{32} / (\tau_{31} + \tau_{32})$  первого возбужденного синглетного уровня 3. В этом случае можно выбрать такую длительность импульса  $\Delta t$ , чтобы выполнялось условие

$$\tau_3 \ll \Delta t \ll \tau_{21} \quad (1)$$

Тогда до некоторых значений плотности мощности  $I$  светового излучения населенностью уровня 3 и еще более короткоживущего уровня 4 можно пренебречь по сравнению с населенностью уровней 1 и 2. Вместе с условием (1) это обстоятельство позволяет не учитывать спонтанный переход с уровня 2 и индуцированные переходы с уровней 3 и 4.

Полагая полосу поглощения раствора красителя однородно уширенной за время  $\Delta t$ , можно получить решение уравнений баланса населенностей уровней 1 и 2

$$\left. \begin{aligned} N_1(x, t) &= N_0 - N_2(x, t), \\ N_2(x, t) &= N_0 \gamma_{32} \frac{\sigma_{13}}{\sigma'} \{1 - \exp[-\sigma' \Phi(x, t)]\}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \sigma' &= \sigma_{13} \gamma_{32} + \sigma_{24} \gamma_{43} (1 - \gamma_{32}), \\ \gamma_{32} &= \frac{\tau_{31}}{\tau_{31} + \tau_{32}}, \quad \gamma_{43} = \frac{\tau_{42}}{\tau_{42} + \tau_{43}}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$N_0$  — концентрация молекул красителя в растворе, а

$$\Phi(x, t) = \int_0^t I(x, t) dt \quad (4)$$

количество квантов, прошедших к моменту времени  $t$  через единицу площади поперечного сечения светового пучка, распространяющегося вдоль оси  $X$ .

Подставив (2) и (4) в уравнение для распространения света в растворе и проинтегрировав обе его части от 0 до  $t$ , получим

$$\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} = -\sigma_{13} N_0 \left\{ \left(1 - \frac{\sigma''}{\sigma'}\right) \Phi(x, t) + \frac{\sigma''}{\sigma'^2} [1 - \exp(-\sigma' \Phi(x, t))] \right\}, \quad (5)$$

где

$$\sigma'' = \gamma_{32} (\sigma_{13} - \sigma_{24}). \quad (6)$$

Уравнение (5) имеет приближенные решения при достаточно малых и достаточно больших значениях энергии светового импульса:

$$\begin{aligned} \text{а) } \sigma' \Phi(x, t) &\ll 1, \\ \Phi(l, t) &= \frac{T_0 \Phi(0, t)}{1 - \frac{1}{2} \frac{\sigma''}{\sigma'} (1 - T_0) \Phi(0, t)}; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \sigma' \Phi(x, t) &\gg 1, \\ \Phi(l, t) &= T_0^a \Phi(0, t) - b(1 - T_0^a), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $l$  и  $T_0$  — толщина и начальное пропускание поглощающего слоя,

$$a = 1 - \frac{\sigma''}{\sigma'}, \quad b = \left[ \sigma' \left( \frac{\sigma'}{\sigma''} - 1 \right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

В частном случае, когда  $\sigma_{24} = 0$ , уравнение (5) имеет решение при любых  $\Phi(x, t)$

$$\exp[\sigma_{13} \gamma_{32} \Phi(l, t)] - 1 = T_0 \{ \exp[\sigma_{13} \gamma_{32} \Phi(0, t)] - 1 \}. \quad (10)$$

В данной работе мы использовали выражение (8) для определения квантового выхода интерконверсии  $\gamma_{32}$  и оценки эффективного сечения триплет-триплетного поглощения  $\sigma_{24}$  ряда производных фталоцианина по зависимости между величинами энергии светового импульса до и после его прохождения через кювету с раствором красителя.

### Экспериментальная часть

Схема опыта показана на рис. 2. В качестве источника света использовался рубиновый лазер 1 с одним поперечным типом колебаний. Модуляция добротности осуществлялась фототропным затвором 2 с достаточно малой оптической плотностью, так что длительность светового импульса на полувысоте составляла 80 нсек., т. е. была много больше времени

жизни молекул красителей в возбужденном синглетном состоянии. С помощью диафрагмы 3, расположенной на достаточном расстоянии от выходного зеркала резонатора, вырезался участок светового пучка с равномерной по сечению плотностью излучения. Непосредственно за диафрагмой располагалась клиновидная стеклянная пластина 4, передняя грань которой отражала часть света ( $\sim 4\%$ ) на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-09 5, образуя опорный сигнал. Другая часть светового пучка,

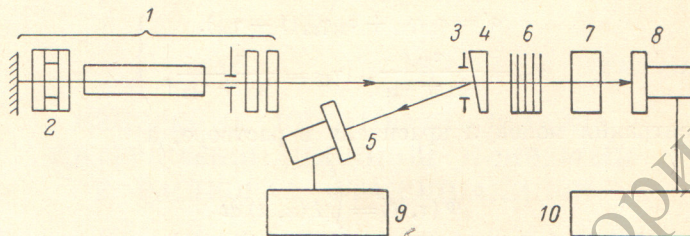


Рис. 2. Схема эксперимента.

пройдя через набор калиброванных ослабляющих фильтров 6 и исследуемый образец 7, попадала на второй ФЭК-09 8. Сигналы с фотоэлементов после интегрирования регистрировались импульсными цифровыми вольтметрами В4-6 9 и 10. Калибровка опорного сигнала осуществлялась с помощью калориметра ИЭК-1. Изменение интенсивности света, падающего на кювету, производилось путем последовательной перестановки ослабляющих фильтров с одной стороны кюветы на другую.

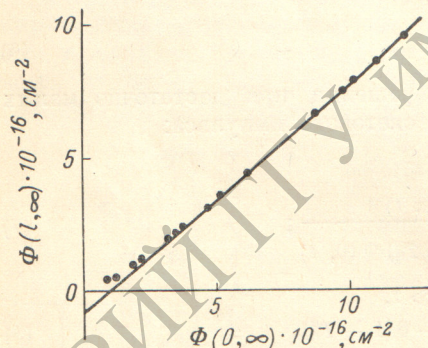


Рис. 3. Зависимость плотности энергии излучения, прошедшего через раствор  $Rc'H_2$  в ПММА, от плотности энергии падающего излучения.

Для оценки времени жизни молекул красителя в нижнем триплетном состоянии использовался метод, заключающийся в измерении времени восстановления первоначальной оптической плотности образца после облучения его импульсом света рубинового ОКГ с модулированной добротностью [5].

В качестве объектов были использованы растворы тетра-4-трет-бутилфталицианинов ( $Rc'$ ) [6] в бензоле и полиметилметакрилате (ПММА). Трет-бутильные заместители не оказывают существенного влияния на спектральные характеристики фталицианинов, но значительно повышают их растворимость

в органических растворителях. Введение красителей в полимер осуществлялось путем блочной полимеризации их растворов в мономере. Сечение поглощения  $\sigma_{13}$  определялось спектрофотометрированием растворов известной концентрации.

Для измерений насыщения поглощения были выбраны лишь те соединения, для которых наблюдались достаточно большие времена  $\tau_{21}$ , удовлетворяющие условию (1), —  $Rc'H_2$  и комплексы с металлами второй и третьей групп периодической системы элементов (оксисилициниевый, оксигаллиевый, магниевый и цинковый). На рис. 3 показана зависимость плотности энергии светового импульса, прошедшего через образец ПММА с  $Rc'H_2$ , от плотности энергии падающего импульса. В соответствии с уравнением (8) при достаточно больших  $\Phi(0, \infty)$  экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, из угла наклона которой и точки пересечения с осью ординат можно определить параметры  $\sigma'$  и  $\sigma''$ . Затем, полагая  $\gamma_{43}=0$  или  $\gamma_{43}=1$ , можно для этих двух крайних случаев с помощью (3) и (6) найти  $\sigma_{24}$  и  $\gamma_{32}$ . Такие же измерения были проделаны и для других соединений (см. таблицу).

Параметры внутримолекулярных переходов тетра-4-трет-бутилфталоцианина и его металлических комплексов

Рс'	Растворитель	$\tau_{21}$ , мксек.	$\sigma_{13} \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup>	$T_0$	$\gamma_{43}$	$\sigma_{24} \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup>	$\gamma_{32}$
Безметалльный	Бензол	~1	3.9	0.21	{	0	0.38
						1	0.12
	0.032	{	0	0.37			
Оксиалюминиевый	Бензол	—	3.1	0.09	{	0	0.34
						1	0.20
Оксигаллиевый	Бензол	—	7.8	0.005	{	0	0.55
						1	0.31
Магниевоый	Бензол	—	1.7	0.13	{	0	1.04
						1	0.71
Цинковый	Бензол	—	0.96	0.15	{	0	0.30
						1	0.21

Обсуждение результатов

На примере Рс'/N<sub>2</sub> можно видеть, что в растворах фталоцианинов имеет место эффективное тушение триплетного состояния кислородом. Даже при частичном удалении кислорода из бензольного раствора путем насыщения его азотом время жизни  $\tau_{21}$  нижнего триплетного уровня увеличивается в десятки раз и становится еще больше в полимерной матрице, где подавлена диффузия. В то же время на квантовый выход  $\gamma_{32}$  конверсии в триплетное состояние указанных соединений растворенный кислород практически не влияет (см. таблицу). Можно предположить, что это связано с малой величиной (~0.7 эв) разности  $\Delta E$  энергий уровней 2 и 3 у фталоцианинов [7]. Согласно предложенному Каутским [8] механизму тушения флуоресценции кислородом, величина  $\Delta E$  должна быть достаточной для возбуждения молекулы кислорода по крайней мере в состояние <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> (0.98 эв).

Наименьший квантовый выход конверсии в триплетное состояние наблюдается у безметалльного соединения Рс'/N<sub>2</sub>. Введение металлов второй и третьей групп системы элементов приводит к некоторому увеличению  $\gamma_{32}$ , однако растворы этих соединений еще хорошо люминесцируют. Если предположить, что основным безызлучательным каналом деградации энергии в растворах фталоцианинов, так же как у родственных им порфиринов [9], является интерконверсия, то для нелюминесцирующих металлических комплексов  $\gamma_{32}$  должно быть равно единице. Полученные результаты согласуются с зависимостью квантового выхода флуоресценции от центрального атома металла у фталоцианинов [7, 10].

В заключение укажем, что, как следует из таблицы, измеряемая данным методом величина  $\gamma_{32}$  тем менее зависит от предположения о величине  $\gamma_{43}$ , чем меньше отношение  $\sigma_{24}/\sigma_{13}$ . Это означает, что для измерений желательно выбирать источник света с длиной волны излучения, находящейся вблизи максимума полосы поглощения исследуемого соединения.

## Литература

- [1] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [2] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Изд. «Мир», М., 1972.
- [3] В. Л. Пугачев, А. К. Чибисов. Опт. и спектр., *34*, 497, 1973.
- [4] О. М. Пецольд, И. М. Бытева, Г. П. Гуринович. Опт. и спектр., *34*, 599, 1973.
- [5] W. F. Kosonocky, S. E. Harrison, R. Stander. J. Chem. Phys., *43*, 831, 1965.
- [6] С. А. Михаленко, С. В. Барканова, О. Л. Лебедев, Е. А. Лукьянец. ЖОХ, *41*, 2735, 1971.
- [7] P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff. J. Chem. Phys., *55*, 4131, 1971.
- [8] H. Kautsky. Trans. Faraday Soc., *35*, 216, 1939.
- [9] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. ДАН СССР, *182*, 64, 1968.
- [10] P. G. Seybold, M. Gouterman. J. Molec. Spectr., *31*, 1, 1969.

Поступило в Редакцию 15 мая 1973 г.

---