

МЕХАНИЗМЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТУШЕНИЯ И ТУШЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

С. С. Тибилев, Т. М. Вембер, В. Л. Ермолаев и А. С. Черкасов

Исследовано влияние концентрационного тушения и тушения кислородом флуоресценции растворов ряда производных антрацена в тодуоде на процесс интеркомбинационной конверсии методом лазерного импульсного фотовозбуждения. Установлено, что тушение кислородом флуоресценции мономера и эксимера приводит к образованию молекул мономера в триплетном состоянии с квантовым выходом, близким к единице. Показано, что концентрационное тушение в обескислороженных растворах не приводит к увеличению интеркомбинационной конверсии для большинства изученных систем. Предложена кинетическая схема процесса фотоокисления при высокой концентрации производных антрацена.

Для многих ароматических углеводородов в растворе наблюдается явление концентрационного тушения, причем в ряде случаев тушение сопровождается появлением полосы излучения эксимера [1, 2]. Однако в настоящее время мало прямых экспериментальных данных, позволяющих решить вопрос о путях размена электронной энергии в этих процессах и их связи с фотохимическими реакциями ароматических соединений (в частности, с фотоокислением).

В данной работе мы поставили себе задачу на примере производных антрацена выяснить следующие вопросы: насколько общим является процесс образования триплетных молекул при тушении флуоресцентного состояния молекулами кислорода, с каким выходом идет этот процесс, осуществляется ли и с каким выходом аналогичный процесс при тушении эксимеров, приводит ли концентрационное тушение ароматических углеводородов к образованию триплетных молекул, как это предполагается в работах [2-5].

Измерения проводились на описанной ранее [6] установке лазерного импульсного фотовозбуждения, работающей на удвоенной частоте излучения рубинового лазера ($\lambda=347$ нм). Энергия в импульсе — до 40 мдж при длительности 20 нс. Чувствительность установки по оптической плотности 0.02 при временном разрешении 20 нс.

Количественные измерения выходов в триплетное состояние при тушении кислородом проводились путем сравнения оптической плотности в полосах триплет-триплетного поглощения ${}^3\Gamma^* \leftarrow {}^3\Gamma$ ароматических молекул на воздухе сразу после возбуждающего импульса с поглощением ${}^3\Gamma^* \leftarrow {}^3\Gamma$ в откачанных растворах. Для последних выход в триплетное состояние определялся по формуле $q_{\Gamma}^0 = 1 - q_{\text{фл.}}^0$ ($q_{\text{фл.}}^0$ из литературы [7, 8]), поскольку ранее рядом авторов [9] было показано, что сумма квантовых выходов образования триплетных молекул (q_{Γ}^0) и квантовых выходов флуоресценции для производных антрацена в откачанных растворах при низкой концентрации равна единице. При концентрационном тушении сравнивались оптическая плотность в полосах поглощения ${}^3\Gamma^* \leftarrow {}^3\Gamma$ образцов с двумя концентрациями соответствующего соединения (10^{-4} М и концентрации $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ М, обеспечивающей высокий процент выхода

концентрационного тушения). В обоих случаях обеспечивалось полное поглощение возбуждающего света $\lambda=347$ нм [6]. Энергия возбуждения контролировалась в каждой вспышке и результаты сравнивались для импульсов с одинаковой энергией. Поскольку ряд соединений, для которых исследовалось концентрационное тушение, флуоресцирует в жидких обескислороженных растворах толуола с выходом, близким к единице, в качестве эталонов, с которыми сравнивался выход в триплетное состояние, использовались растворы с концентрацией 10^{-4} М, насыщенные воздухом при атмосферном давлении. Для них $q_{3\Gamma}^{\text{возд.}} = 1 - q_{\text{фл.}}^{\text{возд.}}$ (см. дальше).

Т а б л и ц а 1

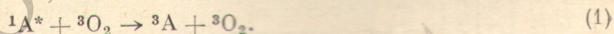
Выходы триплетного состояния при тушении кислородом флуоресценции производных антрацена ($C=10^{-4}$ М) в толуоле при 293° К

Вещество	$q_{\text{фл.}}^0$ [7]	$q_{3\Gamma}^0$ *	$q_{\text{фл.}}^{\text{возд.}}$	$\Delta q_{\text{фл.}}$	$\Delta q_{3\Gamma} = q_{3\Gamma}^0 \frac{\Delta D}{D_0}$	$q_{3\Gamma}^{\text{возд.}} = q_{3\Gamma}^0 \frac{D}{D_0}$
9, 10-дихлорантрацен	0.71	0.29	0.49	0.22	0.22 ± 0.04	0.51 ± 0.10
9-фенилантрацен	0.70	0.30	0.50	0.20	0.15 ± 0.03	0.45 ± 0.10
9-метилантрацен	0.74	0.26	0.50	0.24	0.23 ± 0.05	0.49 ± 0.10

*) Определено по формуле $q_{3\Gamma}^0 = 1 - q_{\text{фл.}}^0$ [9].

В табл. 1 приведены результаты измерений квантовых выходов образования триплетных молекул ряда производных антрацена в откваченных растворах и на воздухе. Совпадение, в пределах погрешности, изменения квантовых выходов образования триплетных молекул $\Delta q_{3\Gamma}$ с изменением абсолютного квантового выхода флуоресценции при тушении кислородом указывает, что на одну потушенную флуоресцентную молекулу образуется одна триплетная молекула. Этот результат является прямым подтверждением предположения, сделанного ранее для ряда ароматических углеводородов на основании косвенных данных по измерению квантовых выходов фотохимических реакций в растворе [1, 10], а также вывода, сделанного на основании прямых измерений выхода в триплетное состояние при тушении кислородом растворов пирена [11].

Таким образом, из данных табл. 1 можно сделать вывод, что при тушении флуоресцентного состояния производных антрацена кислородом практически отсутствуют процессы полного размена энергии электронного возбуждения флуоресцентной молекулы или фотохимическая реакция. Схема процесса



Кроме того, по-видимому, при этой встрече мала вероятность передачи энергии триплетного состояния от органической молекулы к кислороду в триплетном состоянии с переводом последнего в синглетное состояние. Это указывает на сохранение в клетке растворителя взаимной ориентации спинов триплетных молекул углеводорода и кислорода. Очевидно, что для реакции переноса энергии, осуществляющейся по обменно-резонансному механизму, требуется антипараллельная ориентация спиновых моментов триплетной органической молекулы и молекулы кислорода в основном триплетном состоянии, в то время как после реакции (1) по правилу Вигнера триплетные молекулы должны быть ориентированы так, чтобы давать суммарный спиновый момент, равный единице.

Как уже отмечалось выше в ряде работ из теоретических соображений [2, 3], а также на основании экспериментальных данных о концентрационных зависимостях выходов реакций фотоокисления производных антрацена [4, 5], предполагалось, что одним из каналов концентрационного тушения флуоресценции ароматических углеводородов в растворах является образование триплетных молекул. В табл. 2 приведены получен-

Таблица 2

Выходы флуоресценции ($q_{фл.}$) и триплетного состояния (q_{3T}) производных антрацена при высокой и низкой концентрации в откачанных и насыщенных воздухом растворах в толуоле при 293° К

Вещество	Низкая концентрация, 10 ⁻⁴ М				Высокая концентрация								
	откачанные		воздух		откачанные								
	$q_{фл.}$, [°, с]	q_{3T}	$q_{фл.}$, возд.	q_{3T} , возд.	$q_{фл.}$, * к. т.	к. т. отг. q_{3T}	$q_{фл.}$, ** к. т.	экс., [°] $q_{фл.}$	q_{3T} , ис	$q_{фл.}$, ***	воздух к. т., q_{3T}		
9-Метил-10-метоксиметилантрацен	1.0	0	0.64	0.36	10 ⁻²	0.70	0.05	0.30	0.11	100	0.01	0.42	0.36 ± 0.07
9,10-Диметилантрацен	1.0	0	0.53	0.47	10 ⁻²	0.55	0.05	0.45	0.15	160	0.01	0.29	0.67 ± 0.13
9-Метилантрацен	0.74	0.26	0.50	0.50	10 ⁻¹	0.05	0.05	0.93	0.02	20	0.33	0.05	0.13 ± 0.03
2-Cl-9,10-диметилантрацен	1.0	0	0.54	0.46	10 ⁻²	0.44	0.22 ± 0.05	0.56	0.08	95	0.01	0.38	0.60 ± 0.12

* $q_{фл.}$, к. т. — выход концентрированного тушения (к. т.) (доля молекул, потушенных концентрированно) в откачанных растворах.
 ** q_{3T} — суммарный выход в триплетное состояние для насыщенных воздухом концентрированно потушенных образцов.
 *** $q_{фл.}$ — выход фотодимеризации.

ные нами данные о выходах флуоресценции и интеркомбинационной конверсии ряда производных антрацена в условиях концентрационного тушения. Из приведенных результатов измерений следует, что для большинства изученных соединений концентрационное тушение не сопровождается образованием заметного количества триплетных молекул.¹ Только для 2-Cl-9,10-диметилантрацена концентрационное тушение в отсутствие кислорода сопровождается образованием заметного количества триплетных молекул.²

При этом кинетический анализ кривой разгортания поглощения $3T^* \leftarrow 3T$ дает скорость образования триплетных молекул, близкую к скорости дезактивации эксимера, что соответствует представлению об образовании триплетных состояний мономера из эксимера. Можно думать, что здесь проявляется «внутренний эффект тяжелого атома» Cl на выход в триплетное состояние при концентрационном тушении. При этом «внешний эффект тяжелого атома» Cl не наблюдается при концентрационном тушении ни для 9,10-диметилантрацена (табл. 3), ни для 2-Cl-9,10-диметилантрацена во фреоне 113 (C₂Cl₃F₃).

Для 9,10-диметилантрацена было проверено возможное влияние растворителя на выход в триплетное состояние при концентрационном тушении флуоресценции (табл. 3).

Выход в триплетное состояние мономера в различных растворителях определялся следующим образом: в отсутствие тушителей сумма выходов флуоресценции

¹ В связи с этим причины отмечавшихся ранее [13] закономерностей изменения порога генерации антраценовых соединений (при лазерном возбуждении) в зависимости от степени концентрационного тушения, относительно которых высказывалось предположение, что они связаны с изменением концентрации триплетных молекул, требуют дополнительного выяснения.

² Ранее наличие такого процесса было установлено для пирена [12], причем доля концентрационно потушенных флуоресцентных молекул пирена, попадающих в триплетное состояние, составляет в откачанных растворах 0.12.

Таблица 3

Выход в триплетное состояние при концентрационном тушении 9,10-диметилантрацена в различных растворителях (без O₂)

	Растворители			
	толуол, ε = 2.39	ацетонитрил, ε = 37.5	пиридин ε = 12.3	фреон 113
$q_{3Г}^0$	≤ 0.05	0.13 ± 0.05	≤ 0.05	0.10 ± 0.05
$q_{3Г}^{отк. т.}$	0.45	0.60	0.46	0.50
$q_{3Г}^{к. т. отк}$	≤ 0.05	0.10 ± 0.05	≤ 0.05	0.10 ± 0.05

($q_{фл.}^0$) и образования триплетного состояния ($q_{3Г}^0$) равно единице [°]; при напуске кислорода $q_{фл.}^{возд.} + q_{3Г}^{возд.} = 1$ (поскольку, как было нами непосредственно показано выше, тушение кислородом флуоресценции заключается в переводе погнутых молекул в триплетное состояние); далее экспериментально определяем $q_{фл.}^0/q_{фл.}^{возд.} = b$, а по отношению оптических плотностей на длине волны $T - T$ -поглощения находим $q_{3Г}^0/q_{3Г}^{возд.} = c$. Из указанных уравнений могут быть определены все интересные нас выходы. По результатам, приведенным в табл. 3, может быть сделан вывод о несущественном влиянии как диэлектрической постоянной, так и донорно-акцепторных свойств растворителя на выход в триплетное состояние при концентрационном тушении.

При рассмотрении данных табл. 2 обращает на себя внимание непропорционально большое тушение кислородом флуоресценции мономеров 9-метил-10-метоксиметилантрацена и 9,10-диметилантрацена при наличии концентрационного тушения. В то же время тушение флуоресценции мономера толуидином при разных концентрациях производных антрацена ведет себя в соответствии с конкуренцией процессов тушения толуидином и концентрационного тушения [тушение 9,10-диметилантрацена толуидином ($3 \cdot 10^{-2}$ М) в толуоле: 1) $C = 10^{-4}$ М, $q_{фл.}^0/q_{фл.}^{тол.} = 2.7$; 2) $C = 10^{-2}$ М, $q_{фл.}^0/q_{фл.}^{тол.} = 1.9$]. Разница между тушением кислородом и тушением толуидином заключается в том, что первый тушит и мономеры и эксимеры, в то время как второй тушит флуоресценцию только мономеров, как нам любезно сообщила И. Е. Обыкновенная. Нами также были проведены прямые измерения затухания свечения в коротковолновой полосе флуоресценции 9-метил-10-метоксиметилантрацена на установке наносекундного спектрометра В. А. Бонч-Бруевича.

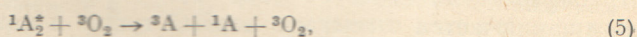
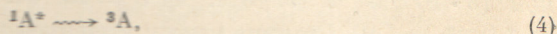
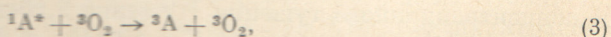
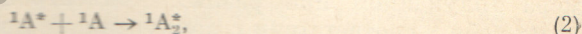
Измерения показали, что кривая затухания состоит из двух компонент, соответствующих быстрому и медленному затуханию флуоресценции мономера, причем медленная компонента имеет $\tau_{фл.}$ близкое к τ эксимера. С нашей точки зрения, эти факты указывают на то, что в флуоресценции указанных производных антрацена при комнатной температуре в толуоле заметный вклад вносят синглетные возбужденные молекулы мономеров, появляющиеся после обратной реакции диссоциации эксимеров. Кислород, который тушит эксимеры, полностью подавляет этот процесс, что проявляется в росте кажущейся константы тушения кислородом с увеличением концентрации производных антрацена. Второй возможный процесс: рост константы тушения при увеличении концентрации производных антрацена за счет миграции энергии, что равносильно увеличению из-за этого скорости взаимной диффузии молекул флуоресцирующего вещества и тушителя, по-видимому, в рассмотренных случаях играет меньшую роль.

Сравнение величины тушения флуоресценции кислородом при высокой концентрации антраценов с квантовым выходом образования триплетов на воздухе в тех же условиях показывает следующее.

1. Для трех из четырех изученных молекул с большим $\tau_{\text{фл.}}$ эксимеров (≥ 100 пс.), следовательно, при полном тушении флуоресценции эксимеров кислородом и отсутствии фотодимеризации сумма $q_{\text{фл.}}^{\text{возд. к. т.}} + q_{\text{фл.}}^{\text{сумм.}}$ близка к единице, т. е. при тушении эксимеров кислородом, так же как и при тушении мономера с выходом, близким к единице, образуется триплетное состояние. При этом надо иметь в виду, что наблюдение поглощения ${}^3\text{Г}^* \leftarrow {}^3\text{Г}$ при высокой концентрации ($\sim 10^{-1}$ М) производных антрацена на воздухе затрудняется тем обстоятельством, что уже при энергии в импульсе возбуждения 2-й гармоники рубинового лазера ~ 10 мДж (10^{16} кв), коэффициенте поглощения порядка 10^3 (90% света поглощается при действующем сечении пучка 0.4 см^2 в объеме порядка 10^{-2} см^3) концентрация возбужденных состояний становится сравнимой с концентрацией ${}^3\text{O}_2$. Действительно, при увеличении концентрации производных антрацена наблюдается, в частности, значительное увеличение времени жизни триплетных состояний. Увеличение же концентрации кислорода на столько, чтобы выполнялось условие C (эксимеров) $\ll C_{{}^3\text{O}_2}$ приводит к значительному сокращению времени жизни триплетных состояний, что также снижает точность измерений.

2. Составление энергетического баланса для 9-метилантрацена не позволяет однозначно сказать, насколько эффективен процесс выхода в триплетное состояние мономера, так как для него нужно принимать во внимание наличие фотодимеризации и неполное тушение флуоресценции эксимеров из-за их малого времени жизни.

Таким образом, указанные в работах [4, 5] очень высокие выходы фотоокисления при значительных концентрациях производных антрацена теперь необходимо объяснить через образование триплетных молекул путем тушения кислородом эксимеров, что дает дополнительный канал образования триплетов и, следовательно, фотоокисления, согласно следующей схеме (процессы 5, 6, 7):



На основании изложенного материала могут быть сделаны следующие основные выводы: 1) тушение кислородом флуоресценции производных антрацена приводит к образованию триплетных молекул с единичным выходом, 2) аналогичный процесс с той же эффективностью происходит и при тушении кислородом флуоресценции эксимеров; 3) концентрационное тушение в вакууме не приводит к образованию заметного количества триплетных молекул.

Авторы благодарны В. А. Бонч-Бруевичу и И. Е. Обыкновенной за помощь, оказанную им в работе.

Литература

- [1] Th. Förster, K. Kasper. Zs. Phys. Chem. (N. F.), 1, 275, 1954.
- [2] J. B. Birks. Photophysics of aromatic molecules. Wiley, London, 1970, 301, 492.
- [3] Th. Förster. Pure and Appl. Chem., 4, 121, 1962.
- [4] Т. М. Вембер. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1391, 1965.
- [5] А. С. Черкасов. Сб. Молекулярная фотоника, 244. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [6] С. С. Тибилев, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 38, 904, 1975.

- [7] И. Е. Обыкновенная, А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1069, 1972.
- [8] А. С. Черкасов, Н. С. Базилевская. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1284, 1965.
- [9] T. Medinger, F. Wilkinson. Trans. Farad. Soc., 61, 620, 1965; C. A. Parker, T. A. Joise. Chem. Comm., 774, 1967; В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. Acta Phys. Polon., 34, 771, 1968.
- [10] Br. Stevens. Organic scint. and scint. counting, Ed. Horrocks D. L. Chin-Tzu-Peng, Acad. Press, L.—N. Y., 1970.
- [11] C. R. Coldschmidt, R. Potashnik, M. Ottolenghi. J. Phys. Chem., 75, 1025, 1971.
- [12] T. Medinger, F. Wilkinson. Trans. Farad. Soc., 62, 1785, 1966.
- [13] А. В. Аристов, В. А. Кузин, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 35, 330, 1973.

Поступило в Редакцию 25 июня 1974 г.

ЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИН