

СПЕКТРЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭКСТИНКЦИИ $S_n \leftarrow S_1$ -ПОГЛОЩЕНИЯ НАФТАЛИНА И ПИРЕНА В УФ ОБЛАСТИ

Ю. И. Кирюхин, Э. А. Симицына и Х. С. Багдасарьян

Измерены спектры поглощения и определены интенсивности $S_n \leftarrow S_1$ -переходов в ультрафиолетовой области для нафталина и пирена.

Метод лазерного импульсного возбуждения позволяет регистрировать спектры поглощения молекул, находящихся в синглетном возбужденном состоянии. В настоящее время для ряда органических соединений получены спектры $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения в видимой части спектра, а для некоторых молекул определены и коэффициенты экстинкции [1]. В настоящей работе определены спектры и коэффициенты экстинкции $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения в УФ области спектра для нафталина и пирена.

Измерения проводились при 20°С на установке лазерного импульсного фотоллиза [2], в которой лазерный луч и зондирующий луч (регистрирующий возникающее поглощение) перпендикулярны друг другу. Источником возбуждения служила четвертая гармоника излучения лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом (λ 266 нм). Лазерному возбуждению подвергались растворы в гексане $1.24 \cdot 10^{-4}$ М нафталина и $5 \cdot 10^{-5}$ М пирена. При этих концентрациях поглощение лазерного луча на пути в 2 мм (диаметр зондирующего луча) составляет ~25%. В растворе гексана в отличие от полярных растворителей регистрируются только молекулы в состояниях S_1 и T_1 .

При действии лазерного импульса происходит изменение поглощения света раствором при данной длине волны зондирования. Непосредственно определяемая начальная оптическая плотность, за которую принималась величина, измеренная через 25 нс после начала импульса, представляет собой изменение оптической плотности ΔD_0 , возникающее вследствие перехода части молекул из состояния S_0 в состояние S_1 , т. е.

$$\Delta D_0 = A_0^* (\epsilon_{S_1} - \epsilon_{S_0}) l, \quad (1)$$

где A_0^* — начальная концентрация молекул в состоянии S_1 ; ϵ_{S_0} и ϵ_{S_1} — коэффициенты экстинкции молекулы соответственно в состояниях S_0 и S_1 ; l — длина пути зондирующего луча (0.8 см). После гибели молекул в состоянии S_1 остается медленно убывающее поглощение, обязанное молекулам в состоянии T_1 . Измерение ΔD_0 в области флуоресценции затрудняется тем, что в этом случае начальный сигнал определяется не только величиной ΔD_0 , но и сигналом флуоресценции. Сигнал флуоресценции регистрировался на осциллографе при выключенном зонде. Разность этих измерений позволяет определить величину ΔD_0 .

В зависимости от знака разности $(\epsilon_{S_1} - \epsilon_{S_0})$ первоначальное поглощение раствора может или увеличиваться или уменьшаться. Переход молекул из состояния S_1 в состояние T_1 также может сильно влиять на величину поглощения. Поэтому при зондировании в различных областях спектра наблюдались кинетические кривые изменения ΔD различной формы (рис. 1).

Коэффициенты экстинкции ϵ_{S_1} определялись из величины ΔD_0 для данной длины волны, согласно уравнению (1). Для определения A_0^* применялись два метода.

Первый метод основан на том, что при достаточно коротком импульсе и достаточно малой энергии импульса, когда можно пренебречь обеднением основного состояния, число молекул, образовавшихся за импульс, приближается к числу поглощенных квантов света. Условие достаточно короткого импульса определяется неравенством $t_{\text{имп.}}/\tau \ll 1$. Это условие

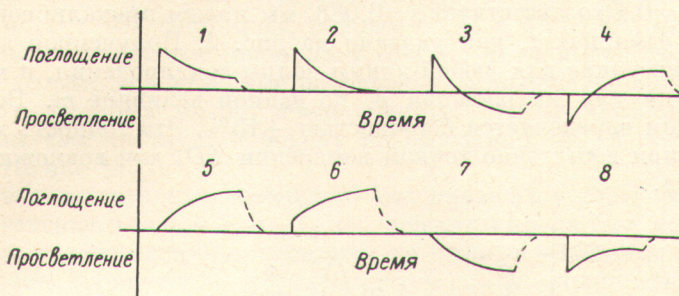


Рис. 1. Схема кинетических кривых изменения пропускания образцов при различных соотношениях абсолютных значений ϵ_{S_0} , ϵ_{S_1} и ϵ_T .

1 — $\epsilon_{S_1} > \epsilon_T > \epsilon_{S_0}$, 2 — $\epsilon_{S_1} > \epsilon_{S_0} = \epsilon_T$, 3 — $\epsilon_{S_1} > \epsilon_{S_0} > \epsilon_T$, 4 — $\epsilon_T > \epsilon_{S_0} > \epsilon_{S_1}$, 5 — $\epsilon_T > \epsilon_{S_1} = \epsilon_{S_0}$, 6 — $\epsilon_T > \epsilon_{S_1} > \epsilon_{S_0}$, 7 — $\epsilon_{S_1} = \epsilon_{S_0} > \epsilon_T$, 8 — $\epsilon_{S_0} > \epsilon_T > \epsilon_{S_1}$.

приблизительно выполняется для нафталина ($t_{\text{имп.}} = 15$ нс, $\tau = 100$ нс) и хорошо выполняется для пирена ($\tau = 300$ нс). Условие достаточно малой энергии может быть найдено из зависимости ΔD_0 от энергии импульса. Эта зависимость представлена на рис. 2 для раствора нафталина в гексане (ΔD_0 при 300 нм). По оси абсцисс отложена величина безразмерного параметра m , представляющего собой отношение числа квантов, поглощенных в объеме зондирования, к числу исходных молекул, поглощающих свет в этом объеме. Параметр m вычислялся по формуле

$$m = \frac{9.3 \cdot 10^{-9} E (1 - 10^{-D_0}) \sigma}{A_0 w} \quad (2)$$

где E — энергия импульса (мДж), D_0 — исходная оптическая плотность.

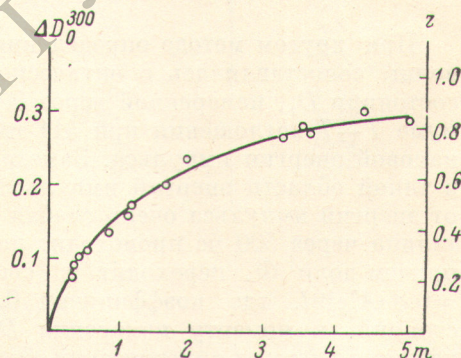


Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности (λ 300 нм) от энергии импульса в безразмерных единицах.

ность для лазерного луча в области пересечения с зондирующим лучом ($D_0 = \epsilon_{S_0} A_0 l$), σ — площадь облучения (см^2), w — объем области пересечения лазерного и зондирующего лучей (дм^3), A_0 — концентрация исходных молекул (моль/дм^3), $9.3 \cdot 10^{-9}$ — коэффициент пропорциональности (Эйнштейн/мДж см^2). Энергия импульса измерялась дифференциальным калориметром ИКТ-1М. Энергия варьировалась при помощи калиброванных металлических сеток.¹

Как видно из рис. 2, при малых m величина ΔD_0 растет почти пропорционально m . Иными словами, концентрация A_0^* пропорциональна m . Удобно ввести безразмерную концентрацию z для молекул в состоянии

¹ При использовании в качестве ослабителей лазерного излучения наборов плоскопараллельных кварцевых пластин получены результаты, совпадающие с приведенными на рис. 2.

S_1 , положив $z=A^*/A_0$. Тогда при малых m , очевидно, $z \rightarrow m$. Более точный расчет, основанный на применении уравнения зависимости z от m [3], приводит для малых m к выражению $z=m(1-e^{-t_{\text{имп.}}/\tau})\tau/t_{\text{имп.}}$. В случае нафталина $z=0.88m$, в случае пирена $z \simeq m$.

Из рис. 2 видно, что величине $m=0.1$ соответствует $\Delta D_0=0.035 \pm \pm 0.005$. Величина ± 0.005 определяет точность, с которой опытные значения ΔD_0 могут быть экстраполированы в область прямолинейной зависимости ΔD_0 от m . Ошибка экстраполяции не превышает $\pm 15\%$. Считая, что $m=0.1$ соответствует $z=0.088$, мы можем прокалибровать шкалу ординат в единицах z , как указано на рис. 2. Полученная зависимость z от m справедлива для любой длины волны зондирования, и может быть использована для нахождения A_0^* по данной величине m . Величина A_0^* этим методом определяется с точностью $\pm 15\%$. Эта точность может быть повышена при достаточно точном измерении ΔD_0 для возможно меньших значений m .

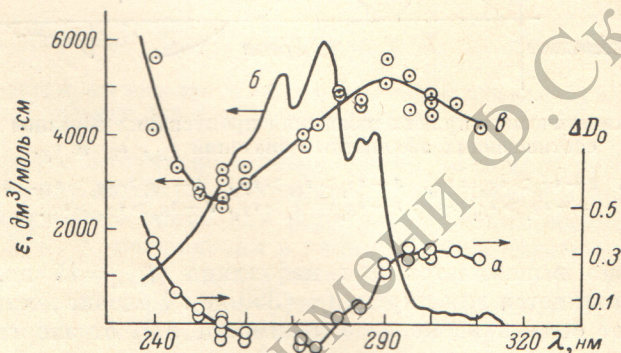


Рис. 3. Спектр ΔD_0 (а) и спектры поглощения $S_n \leftarrow S_0$ (б) и $S_n \leftarrow S_1$ (в) нафталина в гексане.

При другом методе определения A_0^* величина ΔD_0 для данной длины волны сопоставлялась с оптической плотностью молекул в триплетном состоянии D_T , измеренной через 500 нс после начала импульса в максимуме $T-T$ -поглощения при 411 нм. Оба измерения приводились к одинаковой энергии импульса. Заметим, что все измерения были проведены в такой области энергий импульса, где зависимость как ΔD_0 , так и D_T от энергии импульса очень слабая (область «насыщения»). В случае нафталина через 500 нс происходит полная гибель молекул в состоянии S_1 , причем доля Φ_T переходит в состояние T_1 . Таким образом, $D_T^{411} = 0.85A_0^* \epsilon_T^{411} l$, где коэффициент 0.85 учитывает гибель триплетных состояний, к моменту измерения D_T^{411} . Этот коэффициент найден путем решения системы кинетических уравнений для состояний S_1 и T_1 . Таким образом,

$$\Delta D_0 = \frac{D_T^{411} (\epsilon_{S_1} - \epsilon_{S_0})}{0.85 \Phi_T \epsilon_T^{411}}. \quad (3)$$

Абсолютная точность определения $(\epsilon_{S_1} - \epsilon_{S_0})$ по этому методу определяется точностью, с которой определены ϵ_T^{411} и Φ_T . Нами было принято $\Phi_T=0.8$ [4] и $\epsilon_T^{411}=2.45 \cdot 10^4$ дм³/моль см [5]. Оба метода определения $(\epsilon_{S_1} - \epsilon_{S_0})$ дают одинаковые значения в пределах точности определения исходных величин.

На рис. 3 представлен спектр непосредственно определяемой из опыта величины ΔD_0 . На этом же рис. 3 представлены спектр поглощения из состояния S_0 и найденный спектр $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения.

Спектр $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения, как видно из рис. 3, имеет максимум при 285 нм и минимум при 260 нм. В области < 260 нм поглощение резко возрастает. Измерения в области 315—380 нм затруднены из-за перекры-

вания со спектром флуоресценции. Измерения в области 260–272 нм невозможны из-за рассеянного света лазера.

Теоретические значения энергий высших синглетных возбужденных состояний нафталина были определены в работе [6]. Энергия низшего возбужденного синглетного состояния ${}^1B_{3u}^-$ равна 4.018 эВ. Энергия перехода, соответствующая максимуму при 285 нм, равна 4.35 эВ. Таким образом, переход происходит в состояние с энергией 8.368 эВ. Энергия этого состояния близка к энергии ${}^1B_{1g}^-$ -состояния, равной по расчету 8.222 эВ, и энергиям двух ${}^1B_{2u}^+$ -состояний, равным 8.182 и 8.778 эВ, переход в которые, однако, запрещен правилами отбора. Для высоковозбужденных состояний теория дает неточные результаты, и возможны нарушения правил отбора. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый переход при 285 нм соответствует переходу из состояния ${}^1B_{3u}^-$ в состояние ${}^1B_{1g}^-$ или в состояние ${}^1B_{2u}^+$.

Комплекс аналогичных измерений был проведен с раствором $5 \cdot 10^{-5}$ М пирена в гексане. Спектр $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения пирена был получен в работе [7], но коэффициенты экстинкции не были определены. Поэтому мы ограничились измерением коэффициентов экстинкции для переходов $S_n \leftarrow S_1$ в окрестностях λ 266 нм (четвертая гармоника) и для λ 353 нм (третья гармоника неодимового лазера на гранате). Оба метода определения A_0^* дали близкие значения для $(\epsilon_{S_1} - \epsilon_{S_0})$. Величина D_T измерялась в максимуме $T-T$ -поглощения при 410 нм. Для ϵ_T^{410} и Φ_T были приняты значения соответственно $3.43 \cdot 10^4$ и 0.38 [8]. Результаты измерений сведены в таблицу. Исследованный нами участок спектра по форме совпадает с кривой поглощения $S_n \leftarrow S_1$, полученной в работе [7].

Коэффициенты экстинкции переходов $S_n - S_1$ для растворов пирена в гексане

λ , нм	ΔD_0^*	$\epsilon_{S_0} \cdot 10^{-4}$, дм ² /моль · см	$\epsilon_{S_1} \cdot 10^{-4}$, дм ² /моль · см
250	0.85, 0.86	1.05	5.0
255	0.795, 0.80	1.04	4.8
260	0.12	2.21	2.8
266	—	—	1.95 **
275	-0.19	1.76	0.86
280	0.040	0.29	0.48
285	0.037	0.24	0.42
353	0.475, 0.485 0.485, 0.485	0.0425	2.35

* Для всех измерений $D_T^{410} = 0.28$.

** Интерполяция.

Литература

- [1] Organic Molecular Photophysics, ed. John B. Birks. V. 1, 24, Wiley—London, 1973.
 [2] В. Ф. Пикельни, В. А. Колосов. Ж. прикл. спектр., 24, 1080, 1976.
 [3] В. А. Боровкова, Х. С. Багдасарьян. ДАН СССР, 235, 132, 1977.
 [4] D. Bebelaar. Chem. Phys., 3, 205, 1974.
 [5] R. Bensasson, E. J. Land. Trans. Faraday Soc., 67, 1904, 1971.
 [6] R. Pariser. J. Chem. Phys., 24, 250, 1956.
 [7] J. T. Richards, G. West, J. K. Thomas. J. Phys. Chem., 74, 4173, 1970.
 [8] W. Heinzelmann, H. Labhart. Chem. Phys. Lett., 4, 20, 1969.

Поступило в Редакцию 4 июля 1978 г.