

КИНЕТИКА ОБМЕННОГО ПРОМОТИРОВАНИЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЖЕСТКИХ РАСТВОРАХ

Н. М. Бажин

Получены уравнения для обработки экспериментальных данных в случае обменного промотирования. Отмечена возможность существенного влияния промотирующей примеси на усиление безызлучательных переходов.

Введение в жесткий раствор люминесцирующего вещества (донора) тяжелых атомов (промотора) приводит не только к тушению люминесценции за счет усиления безызлучательных переходов, но и к увеличению излучательной способности доноров [1]. Влияние промотора может быть описано в рамках теории возмущений, однако при этом приходится учитывать большое число возбужденных состояний с различной мультиплетностью, а также состояния с переносом заряда [1]. Тем не менее в самых различных подходах необходимо использовать представления об обменном взаимодействии, которое экспоненциально спадает с расстоянием [1, 2]. В такой ситуации очень трудно рассчитывать на строгое и последовательное описание, и поэтому в данной работе мы ограничились наиболее простым подходом, использующим минимально возможное число параметров (три), для описания процесса обменного промотирования. В этом случае еще возможно аналитическое решение задачи.

Константы скорости промотирования

Будем считать, что промотор способен увеличивать константу излучательного (K_n) и константу скорости безызлучательного (K_6) процессов. Константы скорости K_n и K_6 для донора, находящегося на расстоянии r от промотора, запишем в следующем виде:

$$K_n(r) = K_{n0} + P_n \exp\left(-2 \frac{r-R}{L}\right), \quad K_6(r) = K_{60} + P_6 \exp\left(-2 \frac{r-R}{L}\right),$$

где K_{n0} и K_{60} — константы скорости излучательного и безызлучательного процессов в отсутствие промотора соответственно, P_n и P_6 — константы скорости обоих процессов при контакте донора и акцептора; предполагается, что P_n и P_6 не зависят от расстояния, R — расстояние наименьшего сближения донора и промотора, L — параметр затухания волновых функций донора и промотора. Для сокращения последующих записей введем обозначения: $K_{n1}(r) = P_n \exp\left(-2 \frac{r-R}{L}\right)$, $K_{61}(r) = P_6 \exp\left(-2 \frac{r-R}{L}\right)$, $K_1(r) = K_{n1}(r) + K_{61}(r)$.

Кинетика люминесценции

Уравнение для кинетики люминесценции в случае промотирования можно найти по аналогии с уравнением для тушения люминесценции в жестких растворах [3]

$$I(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left\{-C \int_V [1 - \exp(-K_1(r)t)] dv\right\} \times \\ \times \left\{K_{n0} + C \int_V K_{n1}(r) \exp[-K_1(r)t] dv\right\}, \quad (1)$$

где C — концентрация промотора, τ_0 — характерное время затухания люминесценции донора в отсутствие промотора, V — собственный объем донора и промотора, равный $\frac{4}{3}\pi R^3$.

Удобно ввести следующие обозначения:

$$P = P_n + P_0, \quad \rho = P\tau_0, \quad u = t/\tau_0, \quad \beta = 2R/L, \quad x = \exp\left(-2\frac{r-R}{L}\right), \quad (2)$$

$$H(t) = \int_V [1 - \exp(-K_1(r)t)] dv, \quad T(t) = \int_V K_{n1}(r) \exp[-K_1(r)t] dv. \quad (3)$$

С учетом обозначений (2) выражения (3) можно записать так:

$$H(u) = \frac{\pi L^3}{2} \int_0^1 [1 - \exp(-\rho u x)] (\beta - \ln x)^2 \frac{dx}{x}, \quad T(u) = \frac{\pi L^3}{2} \frac{P_n}{K_{0n}} \int_0^1 \exp(-\rho u x) (\beta - \ln x)^2 dx. \quad (4)$$

Используя (4), уравнение (1) запишем в виде

$$I(u) = K_{0n} (1 + CT(u)) \exp(-u - CH(u)). \quad (5)$$

Изменение моментов $I(u)$ с концентрацией промотора

На практике часто измеряют моменты кинетической кривой изменения интенсивности люминесценции системы как после импульсного возбуждения, так и после быстрого выключения стационарного возбуждения [1]. Величины, относящиеся к последнему случаю, мы снабдим индексом «s».

В общем случае n -й момент (Δ_n) и скорость его изменения с концентрацией промотора (α_n) определяются выражениями [1]

$$\Delta_n = \frac{1}{n} \frac{\int_0^\infty u^n I(u) du}{\int_0^\infty u^{n-1} I(u) du}, \quad \alpha_n = \left. \frac{\partial \Delta_n}{\partial C} \right|_{C=0}. \quad (6)$$

Для $n=0$

$$\Delta_0 = \frac{1}{I(0)} \int_0^\infty I(u) du. \quad (7)$$

Отметим, что

$$\Delta_n = \Delta_{n-1}^s, \quad \alpha_n = \alpha_{n-1}^s. \quad (8)$$

Вычисляя величины α_n , находим

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= T(0) + \alpha_\tau (1 - K), \\ \alpha_1 &= \alpha_\tau (1 - K) + \alpha_\tau K, \\ \alpha_2 &= \frac{1}{2} \alpha_\tau (1 + K) + \frac{\pi L^3}{2} \left[\frac{1}{2} \beta^2 \frac{\rho}{(1+\rho)^2} - \frac{\beta}{1+\rho} + \ln(1+\rho) \right] (1 - K), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где

$$K = \frac{P_n}{P_{0n}} \frac{1}{\rho}, \quad (10)$$

$$T(0) = \frac{\pi L^3}{2} \frac{P_n}{K_{0n}} (\beta^2 + 2\beta + 2). \quad (11)$$

Величины α_η и α_τ имеют вид [4, 5]

$$\left. \begin{aligned} \alpha_\eta &= \frac{\pi L^3}{2} \left[\beta^2 \ln(1+\rho) + 2\beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \rho^n + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^3} \rho^n \right], \quad \rho \leq 1; \\ \alpha_\tau &= \frac{\pi L^3}{2} \left[\frac{(\ln \rho + \beta)^3}{3} - \frac{\beta^3}{3} + \frac{\pi^2}{3} (\ln \rho + \beta) + \beta^2 \ln \frac{1+\rho}{\rho} - \right. \\ &\quad \left. - 2\beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2 \rho^n} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^3 \rho^n} \right], \quad \rho \leq 1; \\ \alpha_\tau &= \frac{\pi L^3}{2} \left[\beta^2 \frac{\rho}{\rho+1} + 2\beta \ln(1+\rho) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \rho^n \right], \quad \rho \leq 1; \\ \alpha_\tau &= \frac{\pi L^3}{2} \left[(\ln \rho + \beta)^2 + \frac{\pi^2}{3} - \frac{\beta^2}{1+\rho} + 2\beta \ln \frac{1+\rho}{\rho} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2 \rho^n} \right], \quad \rho \geq 1. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Рассмотрение некоторых экспериментальных данных

Рассмотрим экспериментальные данные работы [1], в которой были получены в зависимости от концентрации промотора — иодид-иона следующие моменты: Δ_0 , $\Delta_1 = \Delta_0^*$, Δ_1^* для ряда ароматических соединений.

Отметим, что экспериментальные значения V_1 и Δ_0^* хорошо совпадают друг с другом.

Из представленных зависимостей можно извлечь значения α_0 , $\alpha_1 = \alpha_0^*$ и $\alpha_2 = \alpha_1^*$ (см. таблицу), которые позволяют решить следующие уравнения относительно α_η , α_τ и K :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \alpha_\eta (1 - K) + T(0), \\ \alpha_1 &= \alpha_\tau (1 - K) + \alpha_\eta K, \\ \alpha_2 &\approx \frac{1}{2} \alpha_\tau (1 + K). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

В последнем уравнении для α_2 мы оставили наиболее существенный член, равный $1/2 \alpha_\tau (1 + K)$. Как следует из расчетов, пренебрежение вторым слагаемым в уравнении для α_2 вносит ошибку не более 16%.

Для величины R в соответствии с данными работы [1] мы взяли значение, равное 5 Å.

Используя приближенные соотношения [5]:

$$\gamma \approx \frac{1}{3} \frac{\alpha_\eta}{\alpha_\tau}, \quad R_0 = \left(\frac{3\alpha_\eta}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad L = \frac{2R_0}{\gamma}, \quad \rho = \exp(\gamma - \beta), \quad (14)$$

мы рассчитали параметры обменного промотирования анионом I^- флуоресценции ряда ароматических соединений, решая систему уравнений (13) при условии, чтобы разность рассчитанных и экспериментально определенных коэффициентов α_0 не превышала по абсолютной величине единицу (см. таблицу).

Таблица разбита на три части штриховыми линиями. В первой части приведены параметры исходных соединений в отсутствие промотора [1], а также коэффициенты α_0 , α_1 и α_2 , которые можно извлечь из данных работы [1].

Во второй части приведены рассчитанные параметры промотирования. В третьей — на основе найденных значений L , P_n и P_0 рассчитаны по точным формулам коэффициенты α_η , α_τ , α_0 , α_1 , α_2 . Согласие экспериментальных и рассчитанных величин удовлетворительное.

Из данных, приведенных в таблице, можно сделать ряд выводов.

Вещество	Фенантрен- h_{10}	Фенантрен- d_{10}	Хризен- h_{12}	Хризен- d_{12}
α_0 , л/м	11.5	12.5	15.6	8.3
α_1 , л/м	3.1	2.1	3.2	2.3
α_2 , л/м	0.8	0.5	1.1	0.8
φ_0	0.1	0.32	0.05	0.20
$1/\varphi_0$	10	3.1	20	5
τ_0 , с	3.5	15.1	2.5	12.9
$10^2 \cdot K_{H0}$, с ⁻¹	2.85	2.1	2.0	1.55
$10^2 \cdot K_{D0}$, с ⁻¹	25.6	4.5	38	6.2
K_{H0}/K_{D0}	0.11	0.47	0.05	0.25
K	4.5	2.4	3.3	2.9
α_{η} , л/м	0.9	1.0	1.3	1.1
α_{τ} , л/м	0.29	0.29	0.5	0.4
γ_0	9.4	10.6	7.8	7.8
L , Å	1.5	1.4	2.1	1.9
R_0 , Å	7.2	7.5	8.1	7.5
β	6.6	7.2	4.8	5.2
$T(0)$, л/м	14.7	14	19	10
ρ	17	33	19	13
P , с ⁻¹	4.9	2.2	7.7	1
P_H , с ⁻¹	2.2	1.7	1.3	0.6
P_D , с ⁻¹	2.7	0.5	6.4	0.5
P_H/P_D	0.8	3.4	0.2	1.2
α_{η} , рассч., л/м	0.7	0.7	1.2	0.9
α_{τ} , рассч., л/м	0.3	0.3	0.5	0.4
α_0 , рассч., л/м	12.3	13.1	15.8	8.6
α_1 , рассч., л/м	2.1	2.1	2.8	1.8
α_2 , рассч., л/м	0.7	0.5	1.0	0.7

1. Промотор влияет как на эффективность излучательных, так и безизлучательных процессов, что согласуется с выводами авторов работы [6], но противоречит точке зрения авторов работы [1].

2. В случае H-содержащих соединений индуцированные промотором безизлучательные переходы преобладают над излучательными, а в случае D-содержащих соединений наблюдается обратная картина, что качественно согласуется с представлениями, имеющимися в литературе [2].

3. Константы скорости излучательных переходов, индуцированные промотором (P_H), мало меняются при замене H на D.

Таким образом, в результате данной работы были получены уравнения для обработки экспериментальных данных в случае обменного промоторования, проанализированы некоторые экспериментальные данные, указано на возможность существенного влияния промотора на усиление безизлучательных переходов.

Литература

- [1] J. Najbar, J. V. Birks, T. D. S. Hamilton. Chem. Phys., 23, 281, 1977.
- [2] K. V. Eisenthal, M. A. El-Sayed. J. Chem. Phys., 42, 794, 1965.
- [3] Ю. И. Наберухин. Лекции по молекулярной спектроскопии. Изд. НГУ, Новосибирск, 1973.
- [4] М. М. Рикенглаз, И. М. Розман. Опт. и спектр., 36, 106, 1974.
- [5] Н. М. Бажин, Б. И. Якобсон, А. И. Бурштейн. Опт. и спектр., 46, 407, 1979.
- [6] З. Р. Грабовски, Н. Садлей. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 842, 1973.

Поступило в Редакцию 23 апреля 1979 г.