Доклады Академии наук СССР
1972. Том 204, № 2

УДК 538.69:541.141.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. КУБАРЕВ, Е. А. ПШЕНИЧНОВ, А. С. ШУСТОВ

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ ФОТООКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 8 XII 1971)

В данной работе предлагается объяснение нового эффекта, состоящего во влиянии магнитного поля на скорость реакции фотоокисления при обычной температуре, обнаруженного недавно Франкевичем и Соколиком (1). Хотя этот эффект наблюдался только для тетрацена, по-видимому, его можно ожидать и для некоторых других ароматических углеводородов. Согласно последним экспериментальным данным (2), первой стадией фотоокисления ароматического углеводорода служит перенос энергии от триплетно-возбужденной молекулы к молекуле кислорода с образованием синглетно возбужденного состояния $O_2(^1\Delta_g$ или $^1\Sigma_g^+)$. Впервые предположение о фундаментальной роли синглетного кислорода в реакциях фотоокисления было высказано Каутским (см., например, (3)). Предлагается следующая схема реакции:

$$^3A + {}^3O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (^3A^3O_2) \underset{k_{-s}}{\overset{k_s}{\rightleftharpoons}} (^1A_0{}^1O_2) \xrightarrow{k_3} C, \qquad (1)$$

где ^3A и $^1A_0$ — триплетный экситон ароматического углеводорода и его основное состояние соответственно; $(^3A^3O_2)$ — столкновительный комплекс, $^1O_2$ — синглетно возбужденный кислород, C — первичный продукт фотоокисления.

В работе (1) измерялась скорость накопления C, концентрация которого, как мы полагаем, пропорциональна концентрации $^1O_2$. Для начальной стадии реакции (1) каналами убыли $^1O_2$ можно пренебречь. Тогда схема реакции упрощается:

$$^3A + {}^3O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (^3A^3O_2) \xrightarrow{k_s} (^1A_0{}^1O_2). \qquad (2)$$

Реакция (2) представляет триплет-триплетную аннигиляцию, возникающую вследствие обменно-резонансного взаимодействия (4). Именно эта аннигиляция и является магниточувствительной, поскольку константа скорости образования синглетных частиц из n-го спинового состояния комплекса $(^3A^3O_2)$ по обменно-резонансному механизму пропорциональна величине $|S_n|^2$, где S_n — проекция n-го состояния на синглетное состояние комплекса. S_n, в свою очередь, зависит от магнитного поля. Спин-гамильтониан системы $(^3A^3O_2)$ имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = g_1\beta\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_1\hat{D}_1\hat{\mathbf{S}}_1 + g_2\beta\mathbf{H}\hat{\mathbf{S}}_2 + D_2(\hat{S}_{2z}^2 - {}^2/_3). \qquad (3)$$

Здесь **H** — магнитное поле, $\hat{D}_1$ и $\hat{D}_2$ — тензоры расщепления в нулевом поле. Индексы 1 и 2 относятся к ароматическому углеводороду и кислороду соответственно. Ось z направлена вдоль оси O_2.

Из сказанного следует, что при расчете γ-эффективной константы скорости образования $^1O_2$ как функции от **H**, может быть использована кинетическая схема, предложенная в работе (5).

В случае, когда все спиновые уровни комплекса не вырождены и расстояния между ними много больше их ширины, согласно ([5]), имеем

$$\gamma = \frac{1}{9} k_1 k \sum_{n=1}^{9} \frac{|S_n|^2}{1 + k|S_n|^2}; \quad k = \frac{k_s}{k_{-1}}. \tag{4}$$

Если какие-либо два спиновых уровня (например, уровни $n = 1$ и $n = 2$) близки между собой, то выражение для γ по аналогии с ([5]) примет вид:

$$\gamma = \gamma_{1,2}(\omega) + \frac{1}{9} k_1 k \sum_{n=3}^{9} \frac{|S_n|^2}{1 + k|S_n|^2}, \tag{5}$$

где

$$\gamma_{1,2}(\omega) = \gamma_{1,2}(\infty) - \frac{\gamma_{1,2}(\infty) - \gamma_{1,2}(0)}{1 + \omega^2/\Delta^2}, \quad \gamma_{1,2}(\infty) = \frac{1}{9} k_1 k \sum_{n=1}^{2} \frac{|S_n|^2}{1 + k|S_n|^2},$$

$$\gamma_{1,2}(0) = \frac{1}{9} k_1 k \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{1 + k(|S_1|^2 + |S_2|^2)};$$

$$\omega = \frac{E_1 - E_2}{k_{-1}}, \quad \Delta^2 = \frac{[1 + k(|S_1|^2 + |S_2|^2)][1 + k/2(|S_1|^2 + |S_2|^2)]^2}{(1 + k|S_1|^2)(1 + k|S_2|^2)}.$$

Из (5) видно, что влияние магнитного поля на величину γ максимально при $k \gg 1$ и исчезает при $k \to 0$. С другой стороны, магнитное поле может влиять на величину γ, только если время спин-решеточной релаксации $T > (k_{-1})^{-1}$.

Расчеты, приведенные ниже, проводились на примере антрацена. По оценкам ([6]), в антрацене $T \sim 10^{-8}$ сек., поэтому эффект может наблюдаться, если $k_{-1} \geqslant 10^8$ сек$^{-1}$. Согласно работе ([7]), главные значения тензора расщепления в нулевом поле для триплетного экситона в антрацене равны: $X_1 \simeq -370$, $Y_1 \simeq 330$, $Z_1 \simeq -40$ э; $g_1 = 2{,}00$ и для кислорода $D_2 \simeq 30$ кэ при $g_2 = 2{,}00$ ([8]). Такое большое различие величин расщеплений в нулевом поле для антрацена и кислорода позволяет выделить три интервала величин H, для которых при нахождении собственных векторов и энергий оператора (3) применима теория возмущений:

а) малые поля $0 \leqslant H < 10^2$ э;

б) промежуточные поля 10^2 э $< H < 10^4$ э;

в) большие поля $H > 10^5$ э.

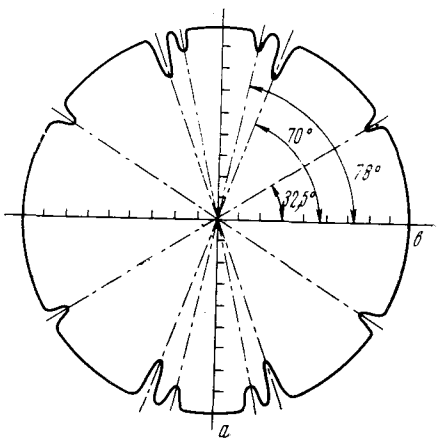

Рис. 1. График анизотропии эффективной константы скорости $\gamma(\mathbf{H})$ при $\mathbf{H}$, лежащем в плоскости ab. Напряженность магнитного поля соответствует случаю б), $k = 10^2$ и $k_{-1} = 10^8$ сек$^{-1}$. За единицу масштаба принята величина $(1/9)k_1$

Можно предполагать, что эффективность передачи энергии по обменно-резонансному механизму сильно зависит от взаимной ориентации донора и акцептора энергии ([9]). Различный выбор ориентации оси O_2 по отношению к осям тензора $\hat{D}_1$ несущественно меняет качественную картину зависимости $\gamma(H)$, но влияет на анизотропию константы γ как функции от $\mathbf{H}$. Расчеты проведены при ориентации оси O_2 вдоль короткой оси молекулы антрацена. Ниже приведены основные результаты этих расчетов.

В случае а) γ медленно растет с увеличением магнитного поля, так как при $H = 0$ шесть из девяти спиновых уровней попарно вырождены, а при $H \neq 0$ вырождение снимается.

В случае б) γ существенно зависит от направления $\mathbf{H}$, причем его анизотропия определяется положением O_2 в кристалле, так как $X_1, Y_1, Z_1 \ll D_2$.

Поскольку в элементарной ячейке кристалла антрацена содержится две молекулы, то каждой из двух возможных ориентаций O_2 соответствует свое значение γ_i $(i = 1, 2)$. При комнатных температурах экспериментально наблюдаемое значение γ равно $\gamma = (1/2)(\gamma_1 + \gamma_2)$.

Зависимость $\gamma(\mathbf{H})$ при $\mathbf{H}$, лежащем в плоскости ab кристалла, приведена на рис. 1. Сравнение теории с опытом позволяет оценить величину k. Отношение $\gamma(H)/\gamma(0) = \xi$, вычисленное при помощи (4) и (5), дает:

$$k = 1, \quad \xi = 1{,}1 \ (+10\%);$$
$$k = 10, \quad \xi = 1{,}5 \ (+50\%);$$
$$k = 10^2, \quad \xi = 1{,}7 \ (+70\%).$$

При некоторых направлениях поля $\mathbf{H}$ значение ξ будет меньше указанных выше, вследствие пересечения спиновых уровней комплекса $(^3A\,^3O_2)$.

В случае в) γ практически не зависит от $\mathbf{H}$, когда три уровня, содержащие ненулевые синглетные компоненты, не пересекаются. При их пересечении γ будет несколько меньше. Величина ξ зависит от разности g-факторов антрацена и O_2. Например, при $(g_1 - g_2) \sim 10^{-3}$ находим:

$$k = 1, \quad \xi = 0{,}9 \ (-10\%);$$
$$k = 10, \quad \xi = 0{,}75 \ (-25\%);$$
$$k = 10^2, \quad \xi = 0{,}6 \ (-40\%).$$

Приведенные результаты получены для монокристалла. Для поликристаллического образца величину эффективной константы скорости $\tilde{\gamma}$ можно найти, усреднив $\gamma(\mathbf{H})$ по направлениям $\mathbf{H}$. График $\tilde{\gamma}(H)$ для поликристалла представлен на рис. 2.

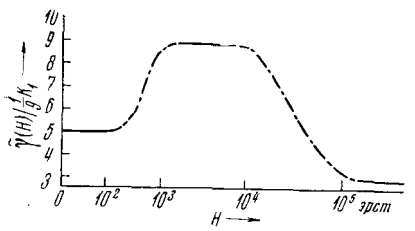

Рис. 2. График зависимости $\tilde{\gamma}(H)$ для поликристалла (при $k = 10^2$). Сплошной линией изображены рассчитанные участки кривой, пунктиром указано предполагаемое поведение зависимости

Следует отметить, что если ориентация O_2 относительно молекулы ароматического углеводорода не совпадает с рассмотренной, то анизотропия $\gamma(\mathbf{H})$ будет отличаться от указанной на рис. 1. Таким образом, характер анизотропии $\gamma(\mathbf{H})$ позволит судить об ориентациях O_2 по отношению к молекулам углеводорода, предпочтительных для передачи энергии по обменно-резонансному механизму.

Как показано выше, численное значение k сильно влияет на величину эффекта. Это может привести к практической ненаблюдаемости эффекта для ряда соединений, в которых он принципиально возможен. Но в веществах, для которых $k \gtrsim 1$, эффект должен наблюдаться, как это и имеет место в тетрацене.

Авторы признательны проф. Н. Д. Соколову за полезные дискуссии и ценные замечания.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, Письма ЖЭТФ, **14**, № 11 (1971). [2] Т. М. Вембер, А. С. Черкасов, Теоретич. и эксп. хим., **7**, № 3, 398 (1971). [3] H. Kautsky, Trans. Farad. Soc., **35**, 216 (1939); А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967, стр. 309. [4] В. Л. Ермолаев, Сборн. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», 1966, стр. 147. [5] R. C. Johnson, R. E. Merrifield, Phys. Rev., **B1**, 896 (1970). [6] A. Suna, Phys. Rev., **B1**, 1716 (1970). [7] D. Haarer, D. Schmid, H. C. Wolf, J. Phys. Status Solidi, **23**, 633 (1967). [8] S. Foner, H. Meyer, W. H. Kleiner, J. Phys. Chem. Solids, **18**, 273 (1964). [9] J. R. Roy, M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., **40**, 3443 (1964).