

Р. Ф. ХАЙРУТДИНОВ, Н. А. САДОВСКИЙ, В. Н. ПАРМОН,
М. Г. КУЗЬМИН, К. И. ЗАМАРАЕВ

**О ВОЗМОЖНОСТИ ТУННЕЛЬНОГО ЭФФЕКТА В ПРОЦЕССАХ
ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 11 X 1974)

При возбуждении молекул в высшие электронные состояния их потенциал ионизации уменьшается, а сродство к электрону увеличивается на величину энергии возбуждения (¹, ²). Вследствие этого становятся возможными процессы подбарьерного переноса электрона между возбужденными молекулами и акцепторами или донорами электрона. Указания на существование таких процессов были получены при исследовании фотоионизации

нафталина и дифениламина в водно-спиртовых стеклах в присутствии эффективного акцептора электронов четыреххлористого углерода (³), а также при изучении тушения флуоресценции и образования возбужденных комплексов с переносом заряда (эксиплексов) в твердых растворах (⁴⁻⁶).

В настоящей работе изучена кинетика процесса переноса электрона от возбужденных молекул, подтверждающая туннельный механизм переноса. В качестве объекта исследования выбраны нафталин и пирен, обладающие большим временем жизни синглетных возбужденных состояний. В качестве акцептора электронов (тушителя флуоресценции) использовался CCl_4 . Измерения проводились в кварцевых ампулах $d \sim 4$ мм в обезгаженных замороженных растворах в этиловом спирте (абс.); концентрация ароматических соединений составляла $\sim 10^{-4}$ мол/л. Замороженные растворы представляли собой совершенно прозрачные стекла. Кинетика флуоресценции регистрировалась с помощью импульсного флуориметра методом «счета одиночных фотонов» (⁷).

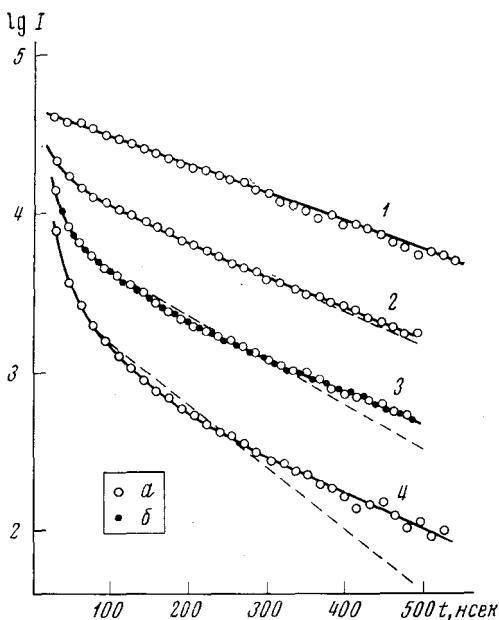


Рис. 1. Кинетика затухания флуоресценции нафталина в присутствии CCl_4 в спирте. а — при 77° К, б — при 140° К; 1 — $[CCl_4]=0$, 2 — $[CCl_4]=2$ мол/л, 3 — $[CCl_4]=2,5$ мол/л, 4 — $[CCl_4]=3$ мол/л. Пунктирные линии — теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (1), сплошные линии — теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (2)

(Длительность возбуждающего импульса составляла 2 нсек). Возбуждение проводилось светом длиной волны 285 нм для нафталина и 335 нм для пирена. Измерения проводились на длине волны максимума флуоресценции (335 и 400 нм, соответственно).

На рис. 1 представлены полученные нами кинетические кривые затухания флуоресценции. При значительных концентрациях акцептора $[Q] \geq 1$ мол/л наблюдается неэкспоненциальное затухание флуоресценции нафталина. Для пирена наблюдается аналогичный, но менее ярко выраженный эффект. Кинетику гибели возбужденных молекул донора электронов (интенсивность флуоресценции пропорциональная концентрации возбужденных молекул в данный момент времени) в принципе можно пытаться интерпретировать двояким образом. Она может представлять собой сумму двух экспонент, одна из которых относится к затуханию флуоресценции свободных молекул донора, а другая — комплекса между донором и акцептором, аналогично, например, двухэкспоненциальному затуханию флуоресценции, наблюдаемому в присутствии соединений, содержащих тяжелые атомы ⁽⁸⁾:

$$\frac{[M^*]_t}{[M^*]_0} = (1-\alpha) \left[\exp(-k_0 t) + \frac{\alpha}{1-\alpha} \exp(-k_1 t) \right], \quad (1)$$

где k_0 и k_1 — константы скорости гибели возбужденных молекул свободного донора и комплекса соответственно, а α — доля закомплексованных молекул донора. Другой тип кинетики гибели возбужденных молекул должен наблюдаться при туннельном механизме переноса электрона от возбужденных молекул. В этом случае должно наблюдаться наложение экспоненциальной гибели с константой k_0 и кинетики, характерной для процессов с дисперсией констант. Для туннельного переноса электрона при равновероятном распределении молекул тушителя в образце при условиях $[Q] \gg [M^*]_0$ и $\ln vt \gg 1$ можно аналогично ⁽⁹⁾ получить следующее выражение:

$$\frac{[M^*]_t}{[M^*]_0} = \exp(-k_0 t - A \ln^3 vt) \equiv \exp[-k_0 t - A(D + \ln t)^3], \quad (2)$$

где $A = \pi a^3 N/6$, $D = \ln v$, $N = [Q] \cdot 6 \cdot 10^{20}$; константа скорости туннельного переноса электрона $k = v \exp(-2r/a)$, v — частотный фактор, r — расстояние переноса, a — параметр, характеризующий затухание волновой функции электрона.

Для того чтобы выбрать наиболее адекватную из предложенных кинетик, для каждой экспериментальной кривой подбирались теоретические кривые, соответствующие минимуму дисперсии:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i \{ [M^*(t_i)]_{\text{эксп}} - [M^*(t_i)]_{\text{теор}} \}^2}{\sum_i \{ [M^*(t_i)] \}^2}, \quad (3)$$

где $[M^*(t_i)]$ — значение концентрации флуоресцирующих молекул в момент времени t_i . Нахождение минимума дисперсии производилось путем одновременного варьирования параметров k_0 , k_1 , α в случае (1) и k_0 , A , D в случае (2) на ЭЦВМ БЭСМ-4 по методу Гаусса — Зейделя с использованием 30 экспериментальных точек с шагом 16 нсек.

Выбор наиболее адекватной кинетики может быть произведен двумя независимыми способами: а) путем выбора кинетики, для которой найденные оптимальные значения параметров k_0 , A , D или k_0 , k_1 , α соответствуют наименьшему значению дисперсии (3); б) путем сопоставления значений параметров, найденных из разных концентраций $[Q]$ акцептора.

При этом в случае справедливости кинетики (1) параметры k_0 и k_1 не должны зависеть от концентрации Q , а в случае справедливости кинетики (2) не должны зависеть от концентрации k_0 и $D = \ln v$, а параметр A должен быть пропорциональным $[Q]$.

Результаты расчетов приведены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из таблицы, при $[Q] > 2$ мол/л дисперсия для кинетики (1) существенно пре-

вышает дисперсию для кинетики (2). При этом из рис. 1 видно, что отклонение теоретической кривой (1) от экспериментальных данных носит систематический характер и растет с увеличением $[Q]$. Кроме того, найденные для последней кинетики значения k_0 и $\ln v$ с точностью $\pm 30\%$ не зависят от концентрации $[Q]$, а значение параметра A пропорционально Q . Значения же оптимальных параметров k_0 и k_1 для кинетики (1) существенно зависят от концентрации Q .

Таблица 1

Значения оптимальных параметров для кинетики флуоресценции нафталина в присутствии четыреххлористого углерода

$[Q]$, мол/л	Уравнение (1)				Уравнение (2)				$\frac{\sigma^2(1)}{\sigma^2(2)}$
	k_0 , 10^6 сек $^{-1}$	k_1 , 10^6 сек $^{-1}$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\sigma \cdot 10^3$	k_0 , 10^6 сек $^{-1}$	$A \cdot 10^4$	$\lg v$ (сек $^{-1}$)	$\sigma \cdot 10^3$	
0	3,9	—	—	—	3,9	—	—	—	—
2	4,9	34	0,58	4,0	3,9	3,4	13,3	4,0	1,0
2,5	6,2	59	1,79	7,7	2,9	6,2	14,3	4,9	4,0
3	8,8	78	3,4	13	2,4	11,9	13,7	6,2	4,6

Следовательно, для описания данной системы кинетика (2) более предпочтительна, причем $\bar{k}_0 = (3,1 \pm 1) \cdot 10^6$ сек $^{-1}$ (в отсутствие акцептора $k_0 = 3,9 \cdot 10^6$ сек $^{-1}$), $\bar{v} \approx 10^{14}$ сек $^{-1}$, $\bar{a} = (1 \pm 0,15)$ Å. Отметим, что значения параметров $v = 10^{14}$ сек $^{-1}$ и $a = 1$ Å характерны для туннелирования электронов⁽¹⁰⁾. Обращает на себя внимание более быстрый, чем линейный, рост параметра A при увеличении концентрации Q , что может быть связано как с экспериментальными погрешностями, так и приближенным характером уравнения (2) при больших $[Q]$ (при выводе этого уравнения предполагалось равномерное распределение M^* и Q по образцу, а сами эти частицы считались точечными). На кинетику флуоресценции нафталина не оказывает влияние изменение температуры от 77° К до 140° К. Характерный вид кинетики гибели возбужденных молекул, независимость ее от температуры и разумность значений параметров a и v свидетельствуют в пользу безактивационного туннельного механизма переноса электрона в исследованных системах.

Для выяснения возможности туннельного переноса электрона от триплетных состояний на CCl_4 изучалась кинетика затухания фосфоресценции нафталина и дифениламина в спиртовых стеклах. Обнаружено, что она имеет экспоненциальный характер во всем изученном диапазоне концентраций CCl_4 (0—3,5) мол/л. Это позволяет исключить сколь-нибудь эффективный туннельный перенос электрона от триплетно-возбужденных молекул нафталина и дифениламина к CCl_4 в спиртовых матрицах. Туннельный перенос электрона на большие расстояния, обнаруженный ранее в⁽³⁾, от возбужденных молекул нафталина и дифениламина к CCl_4 осуществляется с синглетного состояния.

В заключение рассмотрим зависимость квантового выхода флуоресценции от концентрации тушителя при туннельном механизме переноса электрона от возбужденной молекулы донора к акцептору. В случае справедливости кинетики (2) эта зависимость описывается, очевидно, следующим соотношением:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = k_0 \int_{t_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi a^2}{6} N \cdot \ln^3 vt\right) \exp(-k_0 t) dt \quad (4)$$

справедливым при $v^{-1} \ll t_0 \ll k_0^{-1}$. Аналитически взять интеграл в правой части уравнения (4) невозможно, однако его можно рассчитать путем чис-

ленного интегрирования. Оценки, проведенные с использованием параметров, полученных для системы нафталин — четыреххлористый углерод, показали, что существенное отклонение от закона Перрена $\varphi/\varphi_0 = \exp[-V(Q)]$ (меньшее тушение при высоких концентрациях акцептора) можно ожидать при $[Q] \geq 2$ мол/л.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 IX 1974

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Leonhardt, A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 67, 791 (1963). ² А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967, гл. 14. ³ Р. Б. Жугковский, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замаев, Хим. высоких энергий, т. 7, 558 (1973). ⁴ Г. В. Вселюбская, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Журн. прикл. спектроскоп., т. 20, 639 (1974). ⁵ М. Г. Кузьмин, Б. М. Ужинов, Г. В. Вселюбская, V Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Тез. докл., Черногловка, 1973, стр. 101. ⁶ Г. В. Вселюбская, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Журн. прикл. спектроскоп., т. 22, в. 2 (1975). ⁷ J. V. Birks, I. H. Munro, Progress in Reaction Kinetics, v. 4, Oxford, 1967, p. 239; русск. пер. УФН, т. 105, 251 (1971). ⁸ R. Sahai, R. H. Hofeldt, S. H. Lin, Trans. Farad. Soc., v. 67, 1690 (1971). ⁹ В. Н. Пармон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замаев, ФТТ, т. 16, 2572 (1974). ¹⁰ K. I. Zamaraev, R. F. Khairutdinov, Chem. Phys., v. 4, 181 (1974).