

Ю. И. КИРЮХИН, З. А. СИНИЦЫНА,
член-корреспондент АН СССР Х. С. БАГДАСАРЬЯН

ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДВУХКВАНТОВЫХ РЕАКЦИЙ ОТ ЭНЕРГИИ «ВТОРОГО КВАНТА»

Квантовая эффективность (квантовый выход) двухквантовой реакции γ определяется как отношение числа прореагировавших молекул к числу квантов света, поглощенных молекулами в триплетном состоянии. Ранее нами были определены значения γ для ряда систем (¹⁻⁵). При этом было установлено, что величина γ резко увеличивается при увеличении энергии «второго кванта», т. е. кванта, поглощаемого молекулой в триплетном состоянии. Для вычисления γ необходимо знать коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения в у.-ф. области. Определение этой величины представляет главную трудность при проведении этих исследований. В настоящей статье сообщается об измерении γ для ряда новых систем.

Методы определения всех величин, необходимых для вычисления γ , а также применявшаяся аппаратура, описаны в работах (^{1, 2, 5}). Так же, как и в прежних работах, применялся однолучевой метод исследования зависимости γ от энергии второго кванта, при котором энергия второго кванта соответствует длине волны возбуждающего света. Число молекул, вступивших в реакцию, определялось методом э.п.р. как половина общего числа образовавшихся парамагнитных частиц. В матрицах 3-метилгексана (3-МГ) и дипропилового эфира (ДПЭ) фотоионизация устанавливалась по образованию катион-радикалов. В ряде случаев фотоионизация обнаруживалась методом рекомбинационной люминесценции (р.л.), который обладает очень высокой чувствительностью. В этих опытах раствор при 77° К освещался в стандартной аппаратуре при данной длине волны и затем быстро переносился в прозрачный сосуд Дьюара, применяемый для измерения спектров э.п.р. Этот сосуд был установлен в светонепроницаемой камере, присоединенной к фотоумножителю. Сигнал р.л. записывался во время самопроизвольного испарения жидкого азота. Мерой фотоионизации служила полная светосумма S , т. е. площадь под кривой р.л. Отношение S к числу квантов света, поглощенных молекулами в триплетном состоянии, представляет квантовый выход, выраженный в относительных единицах $\gamma_{\text{отн}}$. Для системы ТМФД в ДПЭ было показано, что величины $\gamma_{\text{отн}}$ и γ , измеренные для различных длин волн, пропорциональны друг другу.

Указанными методами были исследованы двухквантовый фотоллиз растворов фенантрена в 3-МГ, ДПЭ и бензиламин. Спектры и величины коэффициентов экстинкции $T \rightarrow T$ -поглощения в области 250–300 нм во всех указанных растворителях практически совпадают со спектром, полученным ранее в растворе этанола (²). Полученные значения γ для растворов фенантрена в 3-МГ и ДПЭ приведены в табл. 1. В растворе бензиламина при возбуждении светом 290 нм γ равно $4 \cdot 10^{-4}$. Образование катион-радикалов фенантрена не обнаружено. Методом р.л. установлена фотоионизация фенантрена в этаноле в области 340–250 нм и в ДПЭ в области 300–250 нм ($\gamma_{\text{отн}}$ увеличивается в 45 раз). В растворе 3-МГ фотоионизация наблюдается лишь при действии света с $\lambda \leq 270$ нм. В смеси 3-МГ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ выход γ такой же, как в чистом 3-МГ. Ранее было показано, что присутствие $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ в EtOH значительно увеличивает γ (³).

Зависимость $\gamma \cdot 10^3$ от энергии второго кванта

λ , нм	$h\nu_2$, эВ	Фенантрен				Карбазол				ТМФД		
		3-МГ	ДПЭ	этанол	$^{2,27}M$ CaH_2Br+ +этанол	ДПЭ иониз.	ДПЭ сенс.	этанол	$^{2,27}M$ CaH_2Br+ +этанол	ДПЭ	этанол	бензил- амин
245	5,04							274				
250	4,94	15	12,5	7				266				
260	4,75			4,5		73	26	66				
270	4,57	2,5	2,7	1,5	4,5	25	15	26	130			
275	4,49					8,8	8,8					
280	4,41							18	90	304	300	
285	4,34	1,9		0,8	2,9	2,8	4,2					
290	4,26	1	1,3	0,4	1,4			7		137	135	68
300	4,12		0,2			1,9	3,6	3,6	19,6	51	50	25
310	3,98							2,6	13,4	33		18
320	3,86					0,2	1,7	1,3	6,8			13
330	3,75											8,5
340	3,64						0,4	0,25	1,2			
0 $h\nu_2$ (эВ)		4,25	4,25	4,4		4,05	3,75	3,8	3,55	3,35	3,35	3,05
$(E_T^*)_0$		6,95	6,95	7,1		7,1	6,8	6,85	6,6	6,15	6,15	5,85
I в данной среде		6,85	6,75	6,0		6,57	6,55	5,8		5,6	4,85	

* Для энергий ионизации в вакууме, $I_{газ}$ (эВ) и энергий триплетного уровня E_T (эВ) приняты следующие значения: фенантрен 7,75 и 2,70; карбазол 7,57 и 3,05, ТМФД 6,6 и 2,8. Величины $h\nu_2^0$ для $\gamma = 10^{-3}$ (эВ) взяты из графиков рис.1. Величина $(E_T^*)_0 \equiv E_T + h\nu_2^0$, I в данной среде равен $I_{газ} - \Delta I$, где ΔI согласно данным (2) приняты равными для 3-МГ 0,9 эВ, для ДПЭ 1 эВ для этанола 1,75 эВ.

При фотолизе ТМФД в ДПЭ в области 310–280 нм происходит только фотоионизация, которая обнаруживается как по образованию катион-радикалов, так и по р.л. При фотолизе раствора ТМФД в бензиламинне образование катион-радикалов не обнаруживается в оптическом спектре, в согласии с более ранним наблюдением (6). Спектр э.п.р. указывает на образование радикалов растворителя. Значения γ для этих двух систем приведены в табл. 1. Методом р.л. обнаружена фотоионизация и в растворе бензиламина.

При фотолизе раствора дифениламина (ДФА) в ДПЭ обнаружены как радикалы матрицы (метод э.п.р.), так и фотоионизация (метод р.л.). При фотолизе ДФА в 3-МГ или 3-метилпентане происходит только фотоионизация, которая обнаруживается как методом э.п.р., так и по р.л.

В табл. 1 приведены значения γ для различных длин волн возбуждающего света как для систем, исследованных в настоящей работе, так и для исследованных ранее. Реакции, представленные в табл. 1, принадлежат к трем различным типам: 1) Реакции фотоионизации (ТМФД в EtOH и в ДПЭ, и карбазол в EtOH и в ДПЭ). 2) Реакции, приводящие к образованию радикалов растворителя, которые мы будем называть реакциями сенсibilизации (фенантрен в 3-МГ, ДПЭ и в EtOH, карбазол в ДПЭ, ТМФД в бензиламинне). 3) Реакция сенсibilизированного переноса электрона (фенантрен в смеси этанола с пропилбромидом (3)).

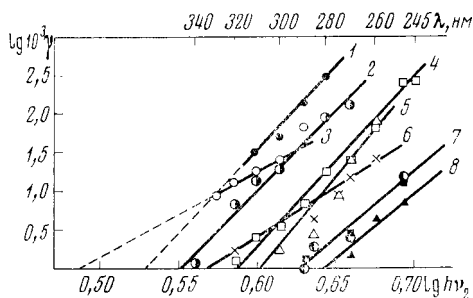
Все реакции характеризуются резким увеличением γ при увеличении энергии второго кванта. Эта зависимость, редко встречающаяся для одно-квантовых реакций, чрезвычайно характерна для двухквантовых реакций. Зависимость γ от энергии второго кванта $h\nu_2$ ранее была представлена в виде экспоненты (2). Однако, как выяснилось при рассмотрении большого опытного материала, эта зависимость лучше передается при помощи па-

раболы высокого порядка, которую в логарифмической форме удобно представить в виде

$$\lg 10^3 \gamma = p(\lg h\nu_2 - \lg h\nu_2^0),$$

где p — постоянная для данной системы, $h\nu_2^0$ — энергия второго кванта, которой соответствует $\gamma=0,001$. На рис. 1 представлена зависимость $\lg 10^3 \gamma$ от $\lg h\nu_2$ (величина $h\nu_2$ выражена в эв). Общая энергия E_{τ}^* , которую приобретает молекула после поглощения двух квантов, равна $E_{\tau}^* = E_{\tau} + h\nu_2$, где E_{τ} — энергия триплетного состояния T_1 . Величине $\gamma=0,001$ соответствует энергия $(E_{\tau}^*)_0 = E_{\tau} + h\nu_2^0$. В табл. 1 приведены значения $(E_{\tau}^*)_0$, а также энергии ионизации ароматических молекул в данной среде, равные $I =$

Рис. 1. Зависимость квантового выхода двухквантовых реакций γ от энергии второго кванта для различных систем. 1 — ТМФД в ДПЭ и в этаноле; 2 — карбазол + C_3H_7Br в этаноле; 3 — ТМФД в бензиламин; 4 — карбазол в этаноле; 5 — карбазол в ДПЭ (ионизация); 6 — карбазол ДПЭ (сенсбилизация); 7 — фенантрен в 3-МГ и ДПЭ; 8 — фенантрен в этаноле



$= I_{\text{газ}} - \Delta I$, где ΔI — опытные величины снижений энергии ионизации в конденсированной фазе (⁷). Как видно из данных табл. 1, величины $(E_{\tau}^*)_0$ больше I (для ТМФД при $\lambda \leq 320$ нм больше, чем $I_{\text{газ}}$). Таким образом, энергии E_{τ}^* соответствуют сверхвозбужденным состояниям. Этот факт определяет специфику двухквантовой фотохимии.

Одинаковый характер зависимости γ от E_{τ}^* для различных типов двухквантовых реакций указывает на то, что все двухквантовые реакции происходят из состояний аналогичного типа. Очевидно триплет-триплетное поглощение в у.-ф. области приводит к образованию локализованного сверхвозбужденного состояния, которое за время порядка $10^{-12} - 10^{-11}$ сек. переходит в делокализованное состояние, включающее как молекулу ароматического соединения, так и молекулы окружающей среды (⁸). Делокализованное состояние или дезактивируется или претерпевает различные химические превращения. Вероятность химических превращений резко возрастает при увеличении энергии делокализованного состояния.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
25 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. И. Кирюхин, Х. С. Багдасарьян, ДАН, т. 201, 389 (1971). ² Kh. S. Bagdasaryan, Ju. I. Kirjukin, Z. A. Sinitsina, J. Photochem., v. 1, 225 (1972-1973). ³ З. А. Силицына, Ю. И. Кирюхин, Х. С. Багдасарьян, ДАН, т. 215, 1414 (1974). ⁴ Ю. И. Кирюхин, З. А. Силицына, Х. С. Багдасарьян, ДАН, т. 203, 1111 (1972). ⁵ Ю. И. Кирюхин, Канд. дисс., М., 1972. ⁶ K. D. Cadogan, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., v. 43, 2550 (1965). ⁷ A. Bernas, M. Gauthier et al., Chem. Phys. Letters, v. 76, 2236 (1972). ⁸ Х. С. Багдасарьян, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 11, 216 (1966).