

**ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ
СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА [${}^1\Delta_g(V=1)$] В РАСТВОРАХ**

K.B.Неверов, A.A.Красновский(мл.)

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию 4 марта 1991 г.

В растворах фотосенсибилизаторов обнаружена фотоминдуцированная люминесценция, сопровождающая переход молекул кислорода из колебательно-возбужденного синглетного [${}^1\Delta_g(V=1)$] в основное тройплетное состояние [${}^3\Sigma_g^-(V=0)$]. Показано, что свечение является следствием фотосенсибилизированного заселения [${}^1\Delta_g(V=0)$]-уровня с последующим термоиндуцированным переходом молекул в [${}^1\Delta_g(V=1)$]-состояние.

Известно, что фотосенсибилизированное образование синглетного (${}^1\Delta_g$) состояния молекулярного кислорода (${}^1\text{O}_2$) в газовой фазе и в растворах сопровождается люминесценцией, спектр которой имеет две группы полос. В области $\lambda \leq 1000$ нм расположены максимумы "димолей" (${}^1\text{O}_2$)₂, а в области $\lambda \geq 1200$ нм - максимумы "мономолей" ${}^1\text{O}_2$. Спектр "мономольной" люминесценции имеет главный максимум при 1270 нм и целый ряд более длинноволновых полос существенно меньшей интенсивности ¹⁻⁵. Однако все описанные ранее полосы "мономольной" люминесценции были обусловлены дезактивацией нулевого колебательного уровня ${}^1\Delta_g$ -состояния [${}^1\Delta_g(V=0)$]. В настоящей работе обнаружен новый тип фотосенсибилизированной люминесценции "мономолей" ${}^1\text{O}_2$, соответствующий дезактивации колебательно возбужденных молекул синглетного кислорода [${}^1\Delta_g(V=1)$]. Свечение зарегистрировано в аэробных растворах фотосенсибилизаторов.

Измерения проводились на установках с механическими фосфороскопами, временное разрешение которых составляло 1 мс ⁶. Фотодетекторами служили фотоумножители ФЭУ-83 со спектральной характеристикой С-1. В качестве растворителей использовали CCl_4 и гексафторбензол дополнительно очищенные перегонкой; в качестве фотосенсибилизаторов - 2,3,7,8-дibenзпирен-1,6-хинон, тетрафенилпорфин, феофитин *a*, бактериофеофитин *a*. Концентрации пигментов в опытах составляли $\approx 10^{-6}$ М; интенсивность возбуждения не превышала 100 мВт/см².

В согласии с данными предшествующих работ в аэробных растворах всех использованных фотосенсибилизаторов мы наблюдали люминесценцию с главным максимумом при 1272 нм ¹⁻³. Наряду с ней, во всех опытах регистрировалось слабое свечение, имеющее максимум при 1073 нм (рис.1). При комнатной температуре интенсивность этого свечения составляет $(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ от интенсивности полосы при 1272 нм.

В дополнение к этой полосе в спектрах испускания растворов фотосенсибилизаторов в CCl_4 мы обнаружили очень слабую, но достоверно наблюдаемую полосу при 1160 нм. При регистрации на использованной нами установке (20°) эта полоса примерно на порядок величины слабее полосы при 1073 нм. Однако после коррекции с учетом спектральной чувствительности фотоумножителя оказалось, что эта полоса в 10 раз интенсивнее полосы при 1073 нм (рис.1). В растворах фотосенсибилизаторов в гексафторбензоле полосу при 1160 нм достоверно регистрировать не удавалось.

L, отн. ед.

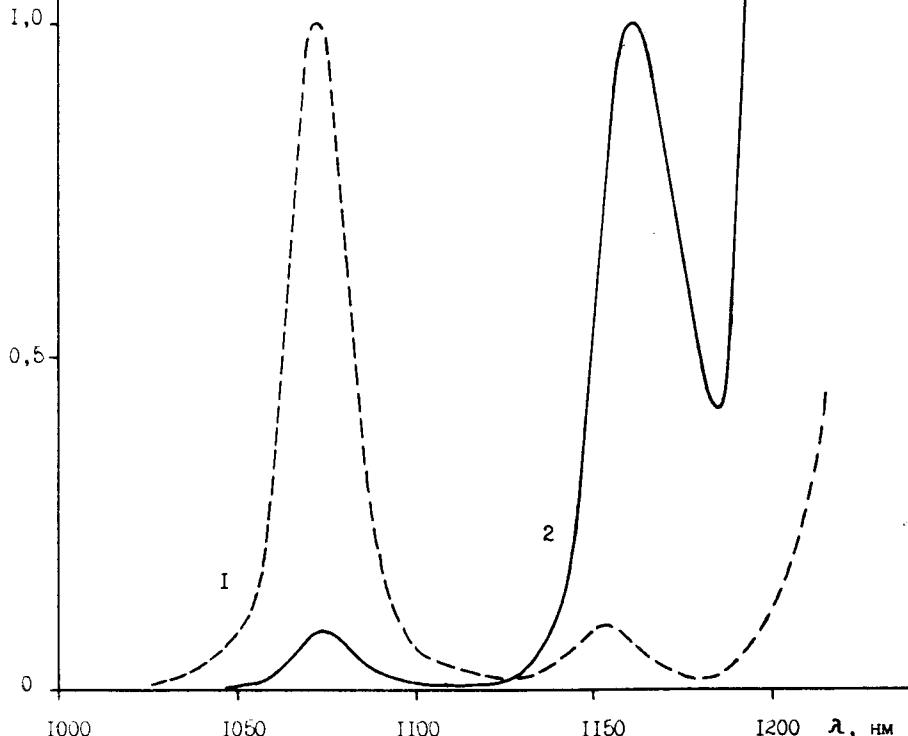


Рис. 1. Спектр фотосенсибилизированной люминесценции синглетного молекулярного кислорода в насыщенном воздухом растворе дibenзопирена в CCl_4 до (1) и после (2) коррекции с учетом спектральной чувствительности использованной люминесцентной установки. L - интенсивность люминесценции. Главный максимум люминесценции при 1270 нм на рисунке не указан

Интенсивность обеих полос линейно зависит от интенсивности возбуждающего света. Время жизни послесвечения в максимуме полосы при 1073 нм близко к времени жизни люминесценции с максимумом при 1270 нм (около 20 мс в CCl_4 и C_6F_6). Различие не превышает 15%. Оценка показала, что время жизни, соответствующее полосе 1160 нм, имеет примерно такое же значение.

Добавление в растворы тушителя $^1\text{O}_2$ - ацетона, приводило к резкому ослаблению всех полос послесвечения. При концентрации ацетона $\geq 10\%$ все указанные полосы вообще регистрировать не удавалось. Как показано ранее, при такой концентрации ацетона время жизни $^1\text{O}_2$ падает до величины $\leq 0,5$ мс, при которой регистрация свечения на наших установках с механическими фосфороскопами становится невозможной⁵.

Удаление кислорода из растворов путем барботирования аргона или с помощью вакуумного насоса приводило к исчезновению всех указанных полос послесвечения.

Анализ показал, что интенсивность полосы 1270 нм слабо зависит от температуры. При изменении температуры от -20 до $+70^\circ$ интенсивность этой полосы уменьшалась примерно в 1,5 раза. Полоса 1073 нм при повышении температуры резко усиливается. Энергия активации отношения интенсивностей полос 1073 и 1273 нм (I_{1070}/I_{1270}) составляет по нашим данным $4,5 \pm 0,5$ ккал/моль. Оценка аналогичной энергии активации для полосы 1160 нм дала величину примерно вдвое меньшую.

Обращает на себя внимание, что полоса при 1073 нм наблюдается в спектрах поглощения молекулярного кислорода в растворах и газовой фазе

и соответствует заселению состояния $[{}^1\Delta_g(V = 1)]$ ⁶. Отсюда естественно заключить, что эта аборбционная полоса и обнаруженная нами полоса люминесценции при 1073 нм принадлежат одному и тому же электронно-колебательному переходу:

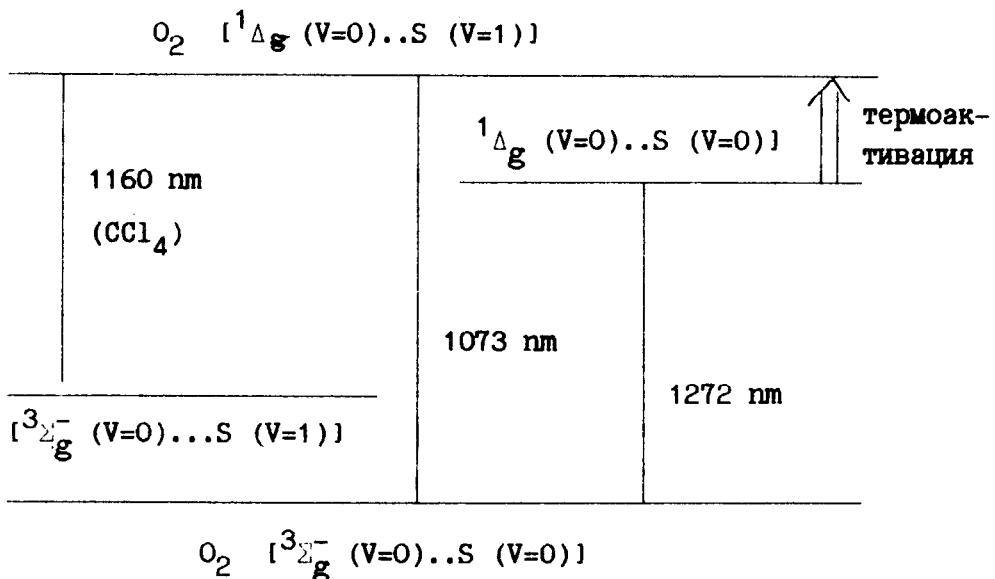
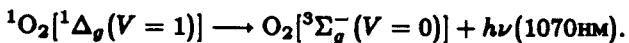
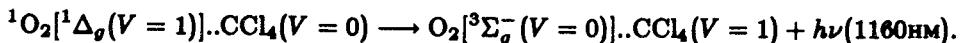


Рис. 2. Механизм фотосенсибилизированной люминесценции колебательно-возбужденных молекул ${}^1\text{O}_2$; S - молекула растворителя

Теоретически можно представить несколько способов фотосенсибилизированного заселения состояния $[{}^1\Delta_g(V = 1)]$. Однако экспериментальные данные согласуются со схемой, представленной на рис.2, согласно которой заселение $[{}^1\Delta_g(V = 1)]$ - следствие термоиндуцированного перехода из состояния $[{}^1\Delta_g(V = 0)]$. Заселение $[{}^1\Delta_g(V = 0)]$ состояния, как хорошо известно, - результат переноса энергии на кислород от триплетных молекул фотосенсибилизаторов¹. Решающим аргументом в пользу этого механизма является резкая температурная зависимость полосы при 1073 нм, соответствующая энергии активации ≈ 5 ккал/моль, что близко к энергетическому интервалу между максимумами полос 1272 и 1073 нм (4,2 ккал/моль).

Природа полосы 1160 нм в этом случае также находит простое объяснение (рис.2). Известно, что основная частота С - Cl-колебаний соответствует 780 cm^{-1} ⁷. Энергетический интервал между полосами 1073 и 1160 нм соответствует 700 cm^{-1} , т.е. весьма близкой величине. Это позволяет полагать, что полоса при 1160 нм соответствует следующему переходу:



Таким образом, эта полоса люминесценции вероятно, сопровождает дезактивацию $[{}^1\Delta_g(V = 1)]$ с одновременным возбуждением колебаний молекул растворителя. Основная частота колебаний С - F равна $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$, а

для С – С-колебаний ≈ 1600 см $^{-1}$ ⁷. Это означает, что в гексафторбензоле аналогичные полосы можно наблюдать при ≈ 1200 нм. В этой области чувствительность фотоумножителя падает в несколько раз по сравнению с $\lambda = 1160$ нм, что практически исключает возможность наблюдения данной полосы на нашем приборе. Таким образом, согласно предложенной интерпретации, полоса при 1160 нм подобна полосе при 1350 нм, описанной в работе⁴. Различие состоит в том, что первая соответствует дезактивации состояния [${}^1\Delta_g(V' = 1)$], а вторая – [${}^1\Delta_g(V = 0)$].

Литература

1. Krasnovsky A.A. jr. Photochem. Photobiol., 1979, 29, 29.
 2. Khan A.U. Chem. Phys. Lett., 1980, 72, 112.
 3. Salokhiddinov K.I., Dragarov B.M., Byteva I.M., Gurinovich G.P. Chem. Phys. Lett., 1980, 76, 85.
 4. Chou P-T., Khan A.U. Chem. Phys. Lett., 1984, 103, 281.
 5. Krasnovsky A.A., jr., Neverov K.V. Chem. Phys. Lett., 1990, 167, 591.
 6. Long C., Kearns D.R. J. Chem. Phys., 1973, 59, 5729.
 7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
-