

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ
В 3,4-БЕНЗОКУМАРИНЕ

© 1997 г. Т. В. Сахно*, И. В. Короткова*, Н. Н. Барашков**

*АНТК Украины, Полтава

**Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 30.01.96 г.

Исследована температурная зависимость квантового выхода флуоресценции 3,4-бензокумарина в интервале 77–300 К в этаноле и *n*-гексане. Показано, что безызлучательные процессы в исследуемом температурном диапазоне осуществляются по механизму термической активации T_2 -состояния молекулы и зависят от разности энергий S_1 - и T_2 -уровней.

Известно, что вероятность безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул увеличивается с ростом температуры [1]. Это приводит к падению квантового выхода флуоресценции, которое традиционно называют температурным тушением флуоресценции. Закономерности температурного тушения флуоресценции сложных молекул описывались неоднократно [2–5]. Зависимость квантового выхода флуоресценции от температуры для растворов красителей часто связывают с активацией процессов внутренней [3] или интеркомбинационной конверсии [4] и в наиболее общем виде описывают эмпирической формулой [5]

$$1/\phi = 1 + K \exp(-E_a/RT).$$

В то же время не все изменения квантового выхода с температурой можно объяснить указанными выше механизмами. Так, например, в случае аминокумаринов авторы [6] наблюдали аномальные зависимости, для объяснения которых ввели дополнительные члены в общепринятое уравнение.

Цель данной работы – исследование зависимости квантового выхода флуоресценции ϕ температуры для молекул 3,4-бензокумарина в этаноле и *n*-гексане и разработка механизма температурного тушения флуоресценции производных этого ряда. Методика приготовления образцов для проведения люминесцентных исследований аналогична описанной ранее [7].

Флуоресценция 3, 4-бензокумарина в этаноле и *n*-гексане при комнатной температуре нами не была обнаружена, тогда как при понижении температуры эти соединения интенсивно флуоресцируют и фосфоресцируют. В растворах этанола можно было проследить за изменением квантового выхода 3,4-бензокумарина в диапазоне 77–300 К.

При дальнейшем понижении температуры квантовый выход практически не меняется. Установлено, что основное изменение квантового выхода от 0.36 до 0 в изученных растворителях происходит в диапазоне 150–300 К. При дальнейшем понижении температуры квантовый выход практически не меняется. Установлено, что основное изменение квантового выхода от 0.36 до 0 в изученных растворителях происходит в диапазоне 150–300 К. Изменение природы растворителя (этанол-гексан) мало влияет на положение низших электронно-возбужденных уровней энергии [7].

На рис. 1 представлены зависимости квантового выхода флуоресценции 3,4-бензокумарина от температуры. Некоторые отличия выхода свечения в различных растворителях при одной и той же температуре нельзя объяснить лишь температурной зависимостью внутримолекулярной деградации энергии электронного возбуждения;

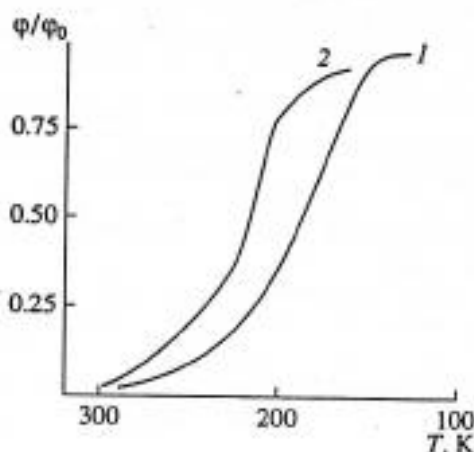


Рис. 1. Зависимости квантового выхода 3,4-бензокумарина в этаноле (1) *n*-гексане (2) от температуры.

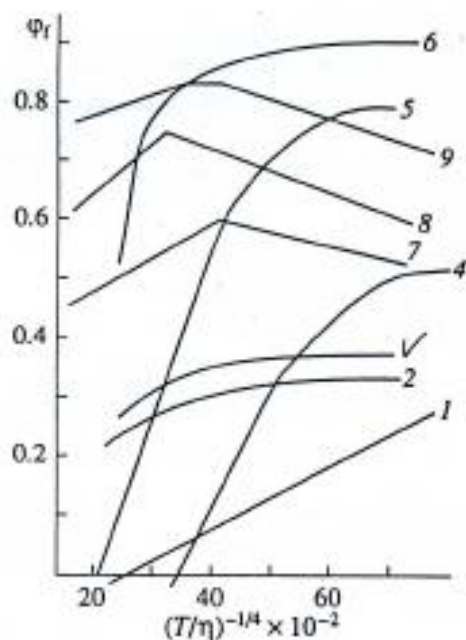


Рис. 2. Зависимости квантового выхода флуоресценции от температуры и вязкости этанольных растворов: 1 – 3,4-бензокумарина, 2 – 1,3-диметилиндазола, 3 – антрацена, 4 – изохинолина, 5 – 2-*tert*-бутил-4-метилиндазола, 6 – бензохинолина, 7 – кумарина 47, 8 – кумарина 120, 9 – кумарина 102.

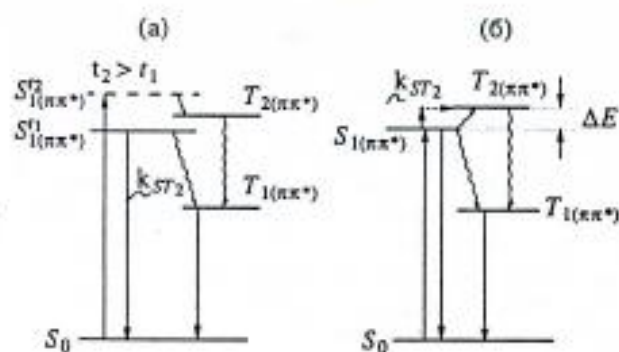


Рис. 3. Схема механизмов фотофизических процессов в 3,4-бензокумарине при изменении температуры; а – инверсия уровней, б – температурная активация интеркомбинационной конверсии.

они свидетельствуют о том, что вязкость среды играет определяющую роль в развитии температурного тушения люминесценции. Это и вызвало необходимость исследовать зависимость квантового выхода флуоресценции 3,4-бензокумарина от вязкости.

Как известно, $k_{\text{фл}} = \text{const}(T/\eta)^{-1/4}$ [5]. На рис. 2 представлена зависимость квантового выхода флуоресценции от температуры, отнесенной к вязкости растворителя, для ряда соединений. Кривые 2, 5 рассчитаны по данным работы [8], 3, 6 – по [9], 4 – по [10], 7–9 – по [6]. Как видно из рис. 2,

квантовый выход увеличивается обратно пропорционально корню четвертой степени из температуры, отнесенной к вязкости растворителя. Для разных молекул такой температурный интервал может варьироваться, поскольку различные молекулы по-разному проявляют чувствительность к полярности и вязкости растворителя. Как видно из рис. 2, в области высоких температур (300–230 К) для рассматриваемых молекул наблюдается симбатное изменение квантового выхода флуоресценции от $(T/\eta)^{-1/4}$.

В случае аминокумаринов авторы [6] на основании большой величины стока сдвига (4500 см^{-1}) и его постоянства в данном интервале температур делают вывод о преобладании химического типа механизма безызлучательной деградации электронного возбуждения. При дальнейшем понижении температуры, отнесенной к вязкости растворителя, сопровождающаяся изменением величины стока сдвига, что объясняется переходом к физическому типу механизма деградации. В случае же молекулы 3,4-бензокумарина величина стока сдвига составляет $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ и остается неизменной во всем исследуемом температурном диапазоне. Следовательно, предлагаемый механизм деградации электронного возбуждения с изменением температуры для исследуемых нами молекул неприемлем.

Для плоских молекул, к которым относится 3,4-бензокумарин можно предположить два механизма тушения флуоресценции при изменении температуры: 1) инверсия уровней энергии электронно-возбужденных состояний (рис. 3а); 2) температурная активация интеркомбинационной конверсии (рис. 3б).

Относительные положения уровней энергии низших электронно-возбужденных состояний для молекулы 3,4-бензокумарина, полученные экспериментально, представлены ранее в [11]. Системы, в которых наблюдается сильное температурное тушение, по предлагаемым выше механизмам, должны иметь относительное расположение низших электронно-возбужденных состояний, представленное на рис. 3. Оценка энергии синглетных уровней S_{n, nk^*} проводилась нами по спектрам поглощения. При понижении температуры максимумы длинноволновой полосы поглощения практически не смещаются. Постоянство максимумов длинноволновой полосы поглощения свидетельствует не в пользу механизма инверсии уровней. Однако изменение кислотности раствора также не приводит к заметному смещению длинноволновых полос поглощения, хотя в данном случае появление флуоресценции связано с инверсией T_{nk^*} - и S_{n, nk^*} -уровней.

Нами рассматривается также корреляция между квантовым выходом, температурой и величи-

ной энергетического расстояния между $S_{\text{нн}}^*$ и $T_{\text{нн}}^*$ -состояниями. Известно, что квантовый выход флуоресценции определяется по формуле

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_{ST_1} + k_{ST_2}}$$

где k_f и k_{ST_1} от температуры не зависят. Если расстояние между состояниями S_1 и T_2 равно ΔE , то зависимость k_{ST_2} от температуры имеет вид [12]

$$k_{ST_2} = 10^7 [1 + 10^4 \exp(-\Delta E/k_B T)] \times \\ \times [1 + \exp(-\Delta E/k_B T)]^{-1}$$

Используя формулу (1), можно по интервалу температур, в котором меняется квантовый выход флуоресценции, оценивать величину энергетического зазора между S_1 уровнем и вышележащим T_2 -состоянием.

Для кумарина, 3,4-бензокумарина, 2-трет-бутил-4-метилиндазола, изохинолина основное изменение квантового выхода флуоресценции наблюдается в интервале 150–250 К. Наиболее вероятное значение ΔE , рассчитанное по формуле (1), равно 500–600 см^{-1} , в случае изохинолина это согласуется с квантово-химическими расчетами триплетного состояния, которые дают значение энергии T_2 -состояния на 800 см^{-1} выше, чем S_1 -состояния [10]. Расчеты, выполненные для молекулы бензохинолина, на основании данных рис. 2 (кривая б) дают значений $\Delta E = 1200\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. Необходимо отметить, что такие расчеты могут только полуколичественно описать природу температурного тушения флуоресценции, так как нельзя отбросить возможность изменения ΔE с изменением температуры (особенно при малых значениях ΔE), которое могут привести к инверсии уровней.

На основании изложенных данных можно сделать вывод, что основной причиной зависимости флуоресценции от температуры является влияние электронно-колебательного взаимодействия электронно-возбужденных состояний на вероятность конверсии между $S_{\text{нн}}^*$ и $T_{\text{нн}}^*$ -уровнями. Если верхнее триплетное состояние имеет ту же орбитальную природу, что и нижнее синглетное, но

разную симметрию, то наблюдается слабая зависимость выхода флуоресценции от температуры. Значительно более сильная зависимость наблюдается, когда вышележащий T_2 -уровень имеет иную орбитальную природу, чем S_1 , например $^1\pi\pi^*$ и $^3\pi\pi^*$. Для большинства гетероароматических молекул с таким расположением уровней при повышении температуры происходит инверсия S -уровне, что в конечном счете приводит к почти полному исчезновению флуоресценции. Для ряда молекул, у которых с изменением температуры максимумы спектров поглощения и флуоресценции не смещаются, тушение флуоресценции происходит по механизму температурного заброса. Таким образом, основной причиной сильной зависимости квантового выхода флуоресценции от температуры является относительное расположение (близость) уровней энергии различной орбитальной природы и мультиплетности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведев Э.С., Ошеров В.И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. С. 280.
2. Рыжиков Б.Д., Левшин Л.В., Сенаторова Н. и др. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № С. 688.
3. Hirayama Satoshi, Shimono Yoshihito // J. Chem. Chem. Soc. Farad. Trans. 1984. P12. V. 80 № 8. P. 941.
4. Komfort M., Lohmannsroben H.G., Salthammer T. J. Photochem. Photobiol. A. 1990. V. 51. № 2. P. 215.
5. Теренин Л.Н. // Фотоника молекул красителей родственных органических соединений. Л.: Наука, 1965. С. 615.
6. Соловьев А.Н., Южаков В.И., Васильев С.С. // Спектроскопия. 1992. Т. 72. № 1. С. 121.
7. Валькова Г.А., Сахно Т.В., Шигорин Д.Н. и др. Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 803.
8. Pantre E.R., Labhart H. // Chem. Phys. Lett. 19 V. 16. № 2. P. 255.
9. Bendig I., Henkel B., Kreysig D. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. V. 85. S. 38.
10. Robert Heber J., Mahaney M., Morris I.V. // Chem. Phys. 1976. V. 16. P. 329.
11. Сахно Т.В., Коноплев Г.Т., Валькова Г.А. и др. Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 4. С. 878.
12. Плотников В.Г. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. С.-Пetersburg: НИФХИ, 1980. 202 с.