

УДК 541.141

МЕХАНИЗМЫ ГИБЕЛИ ЭКСИПЛЕКСОВ. КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОН-РАДИКАЛОВ ИЗ ЭКСИПЛЕКСОВ С ЧАСТИЧНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

© 2004 г. Д. Н. Догадкин*, Е. В. Долотова*, И. В. Соболева*, М. Г. Кузьмин*,
В. Ф. Плюснин**, И. П. Поздняков**, В. П. Гривин**,
Э. Вотэ***, П. Бродар***, О. Николе***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119992, Москва, Воробьевы горы

E-mail: kuzmin@photo.chem.msu.ru

**Институт кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

***Женевский университет CH-1211, Женева, наб. Э. Ансерме, 30, Швейцария

Поступила в редакцию 28.04.2004 г.

Изучена динамика образования эксиплексов и ион-радикалов в донорно-акцепторных системах с $\Delta G_{et}^* > -0.1$ эВ. Показано, что при тушении возбужденных синглетных состояний ароматических молекул донорами электрона в полярных растворителях образование ион-радикалов происходит в результате диссоциации эксиплексов, приводящей к полному разделению зарядов. Конкурирующими процессами являются интеркомбинационная и внутренняя конверсия в основное состояние (обратный перенос электрона). Измерены квантовые выходы и константы скорости образования ион-радикалов.

В предыдущей работе [1] мы исследовали процессы интеркомбинационной конверсии для ряда донорно-акцепторных систем, в которых образуются эксиплексы с частичным переносом заряда. Было показано, что образование триплетного состояния флуорофора происходит за счет интеркомбинационной конверсии не только из возбужденного синглетного состояния этой молекулы, но и соответствующего эксиплекса (в диапазоне диэлектрической проницаемости растворителя $\epsilon = 2-38$). В настоящей работе исследован другой канал превращения эксиплексов с частичным переносом заряда – диссоциация на ион-радикалы, наблюдаемая в достаточно полярных растворителях ($\epsilon > 20$). Ион-радикалы, в зависимости от механизма фотопереноса электрона и полярности растворителя, могут образовываться как непосредственно при взаимодействии возбужденных молекул акцептора с молекулами донора электрона, так и в результате диссоциации эксиплексов [2–8].

Были подобраны донорно-акцепторные системы с энергией Гиббса переноса электрона ΔG_{et}^* в интервале $-0.1 \dots +0.1$ эВ (табл. 1). В этих системах эксиплексы образуются как в полярных, так и неполярных растворителях практически с диффузионными константами скорости. В настоящей работе методами разрешенной во времени пико-

нано- и микросекундной спектроскопии определены оптические спектры промежуточных частиц, измерены квантовые выходы и константы скорости образования ион-радикалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Условия очистки использованных веществ (акцепторы электрона – 9-цианантрацен (CA), 9-цианфенантрен (CP), 1,12-бензперилен (BP)); доноры электрона – 1,2-диметоксибензол (12DMB), 1,3,5-триметоксибензол (135TMB), 1,2,3-триметоксибензол (123TMB), 1,8-диметилнафталин (18DMN); растворители – толуол (PhCH_3), бутилацетат (AcOBu), бутиронитрил (PrCN), ацетонитрил (MeCN)), а также условия проведения и обработка результатов флуоресцентных измерений описаны ранее в [9–11].

Для измерения промежуточных спектров в пикосекундном временном диапазоне использовали метод дифракции зондирующего импульса светового континуума на наведенной дифракционной решетке (TG-спектроскопия) [4, 12]. Образцы возбуждали на длине волны 355 нм 3-й гармоникой Nd:YAG-лазера с энергией импульса 10 мДж. Спектр зондирующего импульса в первом дифракционном порядке регистрировали с помощью спектрографа и CCD-камеры.

Таблица 1. Абсолютные квантовые выходы ион-радикалов (Φ_R), квантовые выходы ион-радикалов (Φ_R^0) из эксиплексов и константы скорости образования ион-радикалов из эксиплексов (k_R') в исследованных системах

Система (ΔG_{et}^* , эВ)	H_{12}	(μ_0^2/ρ^3)	$H_{22}^0 - H_{11}^0$	Растворитель	$[D]$, М	τ_0' , нс	$1 - \Phi_f/\Phi_f^0$	Φ_R	Φ_R^0	k_R' , мкс ⁻¹
CA – 135TMB (0.09)	0.28	1	0.4	MeCN	0.069	1.1	0.9	0.048 ^a	0.055	50
				PrCN	0.071	0.8	0.8	0.009 ^a	0.012	14.6
BP – 124TMB (–0.01)	0.44	1	0.13	MeCN	0.3	10 [8]	0.996	0.53 ^a	0.53	53
				PrCN	0.3	15 [8]	0.98	0.18 ^a	0.18	12
CP – 135TMB (–0.02)	0.2	0.72	–0.13	PrCN	0.061	14	0.6	0.12 ^b	0.2	14.3
					0.110		0.7	0.14 ^b		
					0.151		0.8	0.16 ^b		
					0.388		0.9	0.19 ^a		
CP – 12DMB (–0.06)	0.2	0.7	–0.3	PrCN	0.319	8	0.98	0.5 ^a	0.59	74
CP – 123TMB (–0.09)	0.2	0.5	–0.55	PrCN	0.035	2.3	0.7	0.12 ^b	0.18	78.2
					0.067		0.8	0.16 ^b		
					0.110		0.9	0.14 ^b		
CA – 18DMN (–0.1)	0.42	0.7	0.3	MeCN	0.27	13	0.97	0.81 ^a	0.83	63.8
				PrCN	0.236	34	0.93	0.22 ^a	0.24	7.1

^a Определено методом измерения фототока; ^b – определено из спектров поглощения анион-радикала CP^{•-}.

Абсолютный квантовый выход ион-радикалов определяли измерением фототока после лазерного импульса в электрохимической ячейке и из спектров поглощения ион-радикалов в нано- и микросекундном диапазоне. Установка для измерения импульсного фототока, возникающего в растворах донорно-акцепторных систем в результате образования свободных ионов из ион-радикальной пары, описана в работе [13]. В этом случае для генерации промежуточных частиц также применяли импульсы 3-й гармоники (355 нм) Nd:YAG-лазера. Для определения квантового выхода ион-радикалов (Φ_R) в качестве стандарта использовали систему бензофенон–диазабцикло[2.2.2]октан (Ph₂CO–DABCO), для которой квантовый выход равен 1 [14]. Концентрация DABCO составляла 0.02 М. Оптическая плотность Ph₂CO и акцепторов электрона на длине волны возбуждения 355 нм составляла 0.5. Концентрация донора подбиралась таким образом, чтобы степень тушения флуоресценции была не менее 0.8–0.9.

Методика получения промежуточных спектров поглощения в нано- и микросекундном диапазоне и соответствующая установка лазерного импульсного фотолиза описаны в работах [1, 15]. В этом случае использовали ХеСл эксимерный лазер с из-

лучением на длине волны 308 нм и энергией импульсов 10 мДж.

Молярный десятичный коэффициент поглощения анион-радикала CP^{•-} в бутиронитриле в максимуме полосы поглощения на 410 нм, $\epsilon_{410}(\text{CP}^{\bullet-})$, определяли с помощью реакции CP^{•-} со стабильным нитроксильным радикалом RA-21 (условное название), структура которого представлена на рис. 1. Синтез и оптические свойства этого и аналогичных радикалов представлены в работе [16]. RA-21 был уже использован нами для определения молярных десятичных коэффициентов поглощения нескольких серосодержащих радикалов [17]. Нитроксильный радикал RA-21 имеет полосы поглощения с максимумами на 347 и в об-

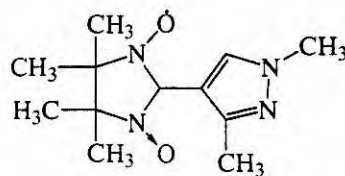


Рис. 1. Структурная формула нитроксильного радикала RA-21.

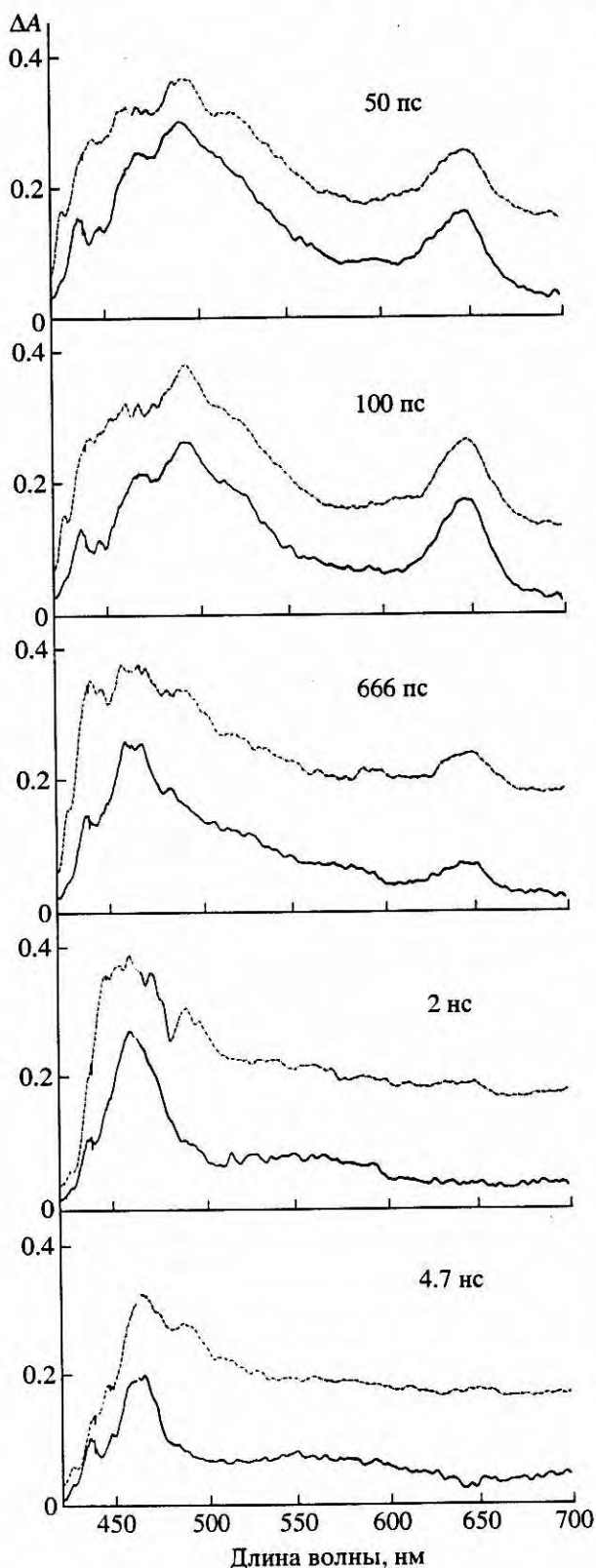


Рис. 2. TG-спектры CP в присутствии 0.3 M 12DMB в PrCN (сплошные кривые) и AcOBu (пунктирные кривые). Степень тушения флуоресценции CP равна 0.98 в PrCN и 0.9 в AcOBu. Время задержки указано на рисунке.

ласти 600 нм ($\epsilon_{347}(\text{RA-21}) = 13800 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{600}(\text{RA-21}) \approx 1000 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и удобен тем, что не взаимодействует с CP в основном состоянии и реагирует с анион-радикалом $\text{CP}^{\cdot-}$ с высокой константой скорости ($k = 2.6 \times 10^9 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Кроме того, он слабо поглощает на 308 нм ($\epsilon_{308}(\text{RA-21}) \approx 2000 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), стабилен при действии лазерного излучения и практически не поглощает в области полос поглощения $\text{CP}^{\cdot-}$ и ${}^3\text{CP}$ (400–500 нм). Для растворов, содержащих RA-21, проводили измерения амплитуды оптической плотности на 410 нм (полоса ион-радикала $\text{CP}^{\cdot-}$) после лазерного импульса (308 нм) и амплитуды и кинетики просветления (уменьшения оптического поглощения) на 347 нм (полоса поглощения RA-21) в зависимости от интенсивности лазерного импульса. Экстраполяция к нулевой интенсивности [17] и нулевой начальной концентрации $\text{CP}^{\cdot-}$ позволила определить величину $\epsilon_{410}(\text{CP}^{\cdot-}) = 19700 \pm 400 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Для определения суммарного квантового выхода анион-радикалов $\text{CP}^{\cdot-}$ Φ_R в качестве стандарта (для измерения интенсивности лазерного импульса) использовали полосу Т-Т-поглощения (431 нм) антрацена в бензоле [18, 19]. Квантовый выход Φ_R находили из соотношения:

$$\Phi_R = \frac{\Phi^0({}^3\text{An})\epsilon_{431}({}^3\text{An})\Delta A_{410}(\text{CP}^{\cdot-})/\epsilon_{410}(\text{CP}^{\cdot-})\Delta A_{431}({}^3\text{An})}{\Phi^0({}^3\text{An})\epsilon_{431}({}^3\text{An})\Delta A_{410}(\text{CP}^{\cdot-})/\epsilon_{410}(\text{CP}^{\cdot-})\Delta A_{431}({}^3\text{An})} \quad (1)$$

где $\Phi^0({}^3\text{An}) = 0.75$ – квантовый выход интеркомбинированной конверсии антрацена, $\epsilon_{410}(\text{CP}^{\cdot-})$ и $\epsilon_{431}({}^3\text{An}) = 69000 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [18, 19] – коэффициенты поглощения анион-радикала $\text{CP}^{\cdot-}$ и антрацена в триплетном состоянии, $\Delta A_{431}({}^3\text{An})$ и $\Delta A_{410}(\text{CP}^{\cdot-})$ – оптические плотности в максимумах этих полос.

РЕЗУЛЬТАТЫ

TG-спектры в пикосекундном диапазоне позволяют выяснить характер первичных процессов, происходящих в системе акцептор–донор–растворитель. В течение первых 50–100 пс после лазерного импульса наблюдается появление и увеличение интенсивности полос, соответствующих поглощению возбужденного синглетного состояния флуорофора (рис. 2 и 3). При дальнейшем увеличении времени задержки зондирующего импульса интенсивность этих полос уменьшается. Одновременно происходит нарастание интенсивности поглощения эксиплекса, которое представляет

собой суперпозицию полос поглощения соответствующих катион- и анион-радикалов [20].

На рис. 2 приведены TG-спектры при возбуждении CP в присутствии 0.3 М 1,2-диметоксибензола (12DMB) в PtCN и AcOVi. Полосы поглощения с максимумом 647 нм и в области 500–520 нм можно отнести к $S_n \leftarrow S_1$ поглощению CP, поскольку они полностью исчезают за время, не превышающее 2 нс (при степени тушения больше 0.9 время жизни $^1CP^*$ меньше 2 нс). Нарастающее поглощение с максимумами 430 и 465 нм соответствует образуемому эксиплексу CP–12DMB и совпадает со спектром поглощения анион-радикала $CP^{\cdot-}$ [1]. Согласно литературным данным, поглощение катион-радикала $12DMB^{\cdot+}$ наблюдается в области короче 430 нм (с максимумом 407 нм) [21], что лежит за пределами диапазона измерений используемой установки. Следует отметить, что полоса T-T-поглощения 3CP , которая наблюдается в микросекундном диапазоне с максимумом 485 нм, практически не проявляется в полученных TG-спектрах, поскольку временной диапазон измерений (<5 нс) существенно меньше времени жизни эксиплекса CP–12DMB (8 нс в PtCN и 36 нс в AcOVi) [22] и соответственно времени образования триплетного состояния CP из эксиплекса.

На рис. 3 представлены TG-спектры 1.12-бензперилена (BP) в присутствии 1,2,4-триметоксибензола (124TMB) в MeCN и AcOVi. Первоначально возникающая полоса поглощения с максимумом 520 нм соответствует поглощению $S_n \leftarrow S_1$ BP [23]. Широкая полоса с максимумами на 545, 530, 515 и 470 нм совпадает со спектром поглощения анион-радикала $BP^{\cdot-}$ [8, 21] и относится к поглощению образуемого эксиплекса.

Поглощение катион-радикала $124TMB^{\cdot+}$ вносит некоторый вклад в суммарную оптическую плотность на длине волны 450 нм [24]. Полоса T-T-поглощения, которая должна наблюдаться в интервале длин волн 455–470 нм [8, 19], в приведенных спектрах не проявляется. Это также связано с малыми временами измерений TG-спектров по сравнению со временем жизни эксиплекса (10 нс в MeCN [8]).

Спектры промежуточного поглощения при возбуждении CP в бутиронитриле в присутствии 135TMB и 123TMB в нано- и микросекундном диапазоне времени приведены на рис. 4. Полоса с максимумом 485–490 нм соответствует T-T-поглощению триплетного состояния CP [1]. Полосы поглощения с максимумами 430 и 575 нм, интенсивность которых повышается с увеличением концентрации 135TMB, относятся к поглощению анион-радикала $CP^{\cdot-}$ и катион-радикала

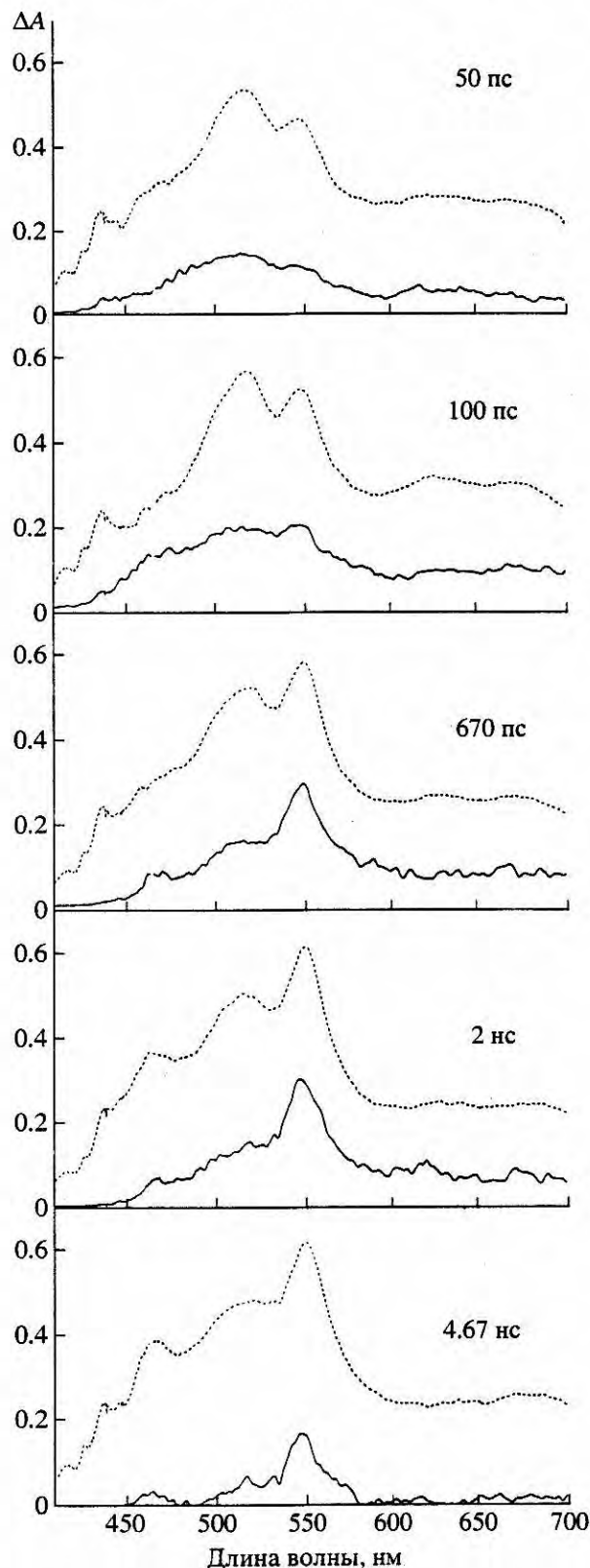


Рис. 3. TG-спектры BP в присутствии 0.3 М 124TMB в MeCN (сплошные кривые) и AcOVi (пунктирные кривые). Степень тушения флуоресценции CP равна 0.99 в MeCN и 0.8 в AcOVi. Время задержки указано на рисунке.

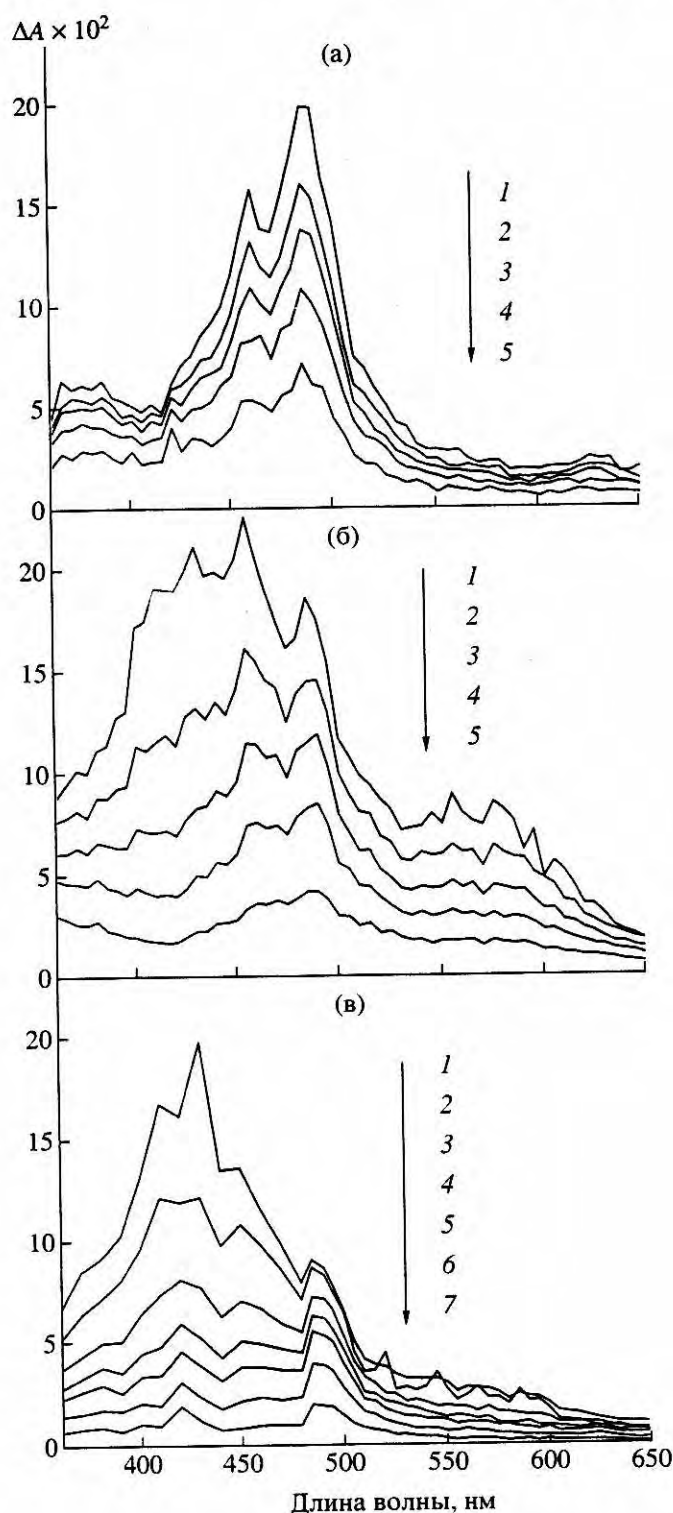


Рис. 4. Спектры промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотоллизе (308 нм) CP в бутиронитриле в отсутствие и присутствии доноров электрона. а – CP в отсутствие донора; 1–5 – 0, 1,2, 2,4, 4,0 и 8,0 мкс соответственно после лазерного импульса. б – CP + 0,151 М 135ТМВ; 1–5 – 0, 0,8, 2,0, 4,0 и 10,0 мкс соответственно. в – CP + 0,067 М 123ТМВ; 1–7 – 0, 0,4, 1,2, 2,0, 2,8, 4,8, 10,0 мкс соответственно.

135ТМВ⁺⁺ соответственно [1]. В системе CP–123ТМВ полоса поглощения CP^{•-} перекрывается с полосой поглощения 123ТМВ^{•+}, максимум которой приходится на 420 нм, а $\epsilon_{420}(123\text{TMB}^{\bullet+}) = 2800 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [24]), что существенно меньше, чем $\epsilon_{410}(\text{CP}^{\bullet-}) = 19700 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Поэтому в начальный момент времени поглощение 123ТМВ^{•+} вносит малый вклад в суммарную оптическую плотность на 420 нм. Однако вследствие того, что катион-радикалы ароматических соединений исчезают медленнее, чем анион-радикалы, при временах, превышающих 1 мкс, полоса 123ТМВ^{•+} начинает проявляться.

Таким образом, в диапазоне времени, не превышающем 5 нс, наблюдается поглощение возбужденного синглетного состояния флуорофора и эксиплекса, а при временах, превышающих 50 нс, наблюдаются полосы Т-Т-поглощения ³CP и поглощения свободных ион-радикалов.

ОБСУЖДЕНИЕ

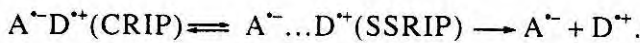
Полученные ТГ-спектры промежуточных продуктов позволили определить динамику образования эксиплексов и ион-радикалов в исследованных системах. В малополярном бутилацетате образование свободных ион-радикалов не происходит, и ТГ-спектры исследованных систем представляют собой комбинацию полос поглощения возбужденного синглетного состояния флуорофора и эксиплекса.

В полярных растворителях образование свободных ион-радикалов может происходить по двум механизмам – путем внешнесферного переноса электрона непосредственно при взаимодействии донора и акцептора в возбужденном состоянии и путем диссоциации эксиплекса. Так как спектры поглощения эксиплекса и свободных ион-радикалов практически одинаковы, то непосредственное определение механизма образования ион-радикалов только на основании анализа ТГ-спектров невозможно. Однако сравнение кинетики флуоресценции эксиплекса с изменением ТГ-спектров во времени позволяет выяснить природу первичного продукта переноса электрона (эксиплекс или сольватно-разделенная ионная пара).

В исследуемых системах эксиплексы, в силу небольшой величины энергии Гиббса образования ΔG_{Ex}^* (–(3–14) кДж/моль [9, 25]), находятся в равновесии с возбужденными молекулами акцептора. Поэтому изменение концентрации возбужденного синглетного состояния акцептора описывается суммой двух экспонент, а эксиплекса – разностью тех же экспонент [22]. Сравнение изменения во времени интенсивности ТГ-спек-

ров на длине волны, соответствующей ${}^1\text{CP}^*$ (647 и 492 нм) и эксиплекса CP-12DMB (462 нм), с кинетикой флуоресценции этого эксиплекса показывает, что они описываются одними и теми же кинетическими уравнениями с одинаковыми параметрами (рис. 5). Это доказывает, что в системе CP-12DMB первичным продуктом переноса электрона является эксиплекс независимо от полярности растворителя, а образование свободных ион-радикалов (в полярных растворителях) происходит в результате диссоциации эксиплекса. Следует иметь в виду, что за промежуток времени менее 5 нс образование свободных ион-радикалов из эксиплекса не может вносить значительный вклад в величину интенсивности TG-спектра на длине волны 462 нм.

Квантовый выход образования ион-радикалов из эксиплекса Φ_R^0 определяется выражением $\Phi_R^0 = \Phi_R / (1 - \Phi_f / \Phi_f^0)$, где Φ_f^0 и Φ_f – квантовые выходы флуоресценции CP в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно. Величины Φ_R , Φ_R^0 , а также константы скорости образования ион-радикалов из эксиплекса $k'_R = \Phi_R^0 / \tau_0'$ приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что величины k'_R зависят от ΔG_{et}^* донорно-акцепторной системы и в целом выше в MeCN по сравнению с PrCN. Ранее в работе [4] наблюдаемое уменьшение k'_R с повышением ΔG_{et}^* качественно объяснено увеличением стабилизации эксиплексов с ростом ΔG_{et}^* , которое приводит к увеличению свободной энергии активации диссоциации эксиплекса на ион-радикалы. Считается, что диссоциация эксиплексов (контактной пары – CRIP) на ион-радикалы происходит через промежуточное образование сольватно-разделенной (SSRIP) ион-радикальной пары [3, 4]:



Как было показано в работе [3], в растворителях с диэлектрической проницаемостью $\epsilon > 20$ (например, PrCN и MeCN) можно пренебречь обратимостью первой стадии, и лимитирующей является стадия превращения эксиплекса (CRIP) в SSRIP. Принципиальное различие между CRIP и SSRIP заключается, прежде всего, в величине матричного элемента H_{12} электронного взаимодействия локально возбужденного (LE) состояния и состояния с переносом заряда (CT) ($H_{12} > 0.1$ эВ для эксиплексов и $H_{12} < 0.05$ эВ для сольватно-разделенных пар). Кроме того, взаимодействие контактной пары с растворителем в рамках континуальной модели может рассматриваться как соль-

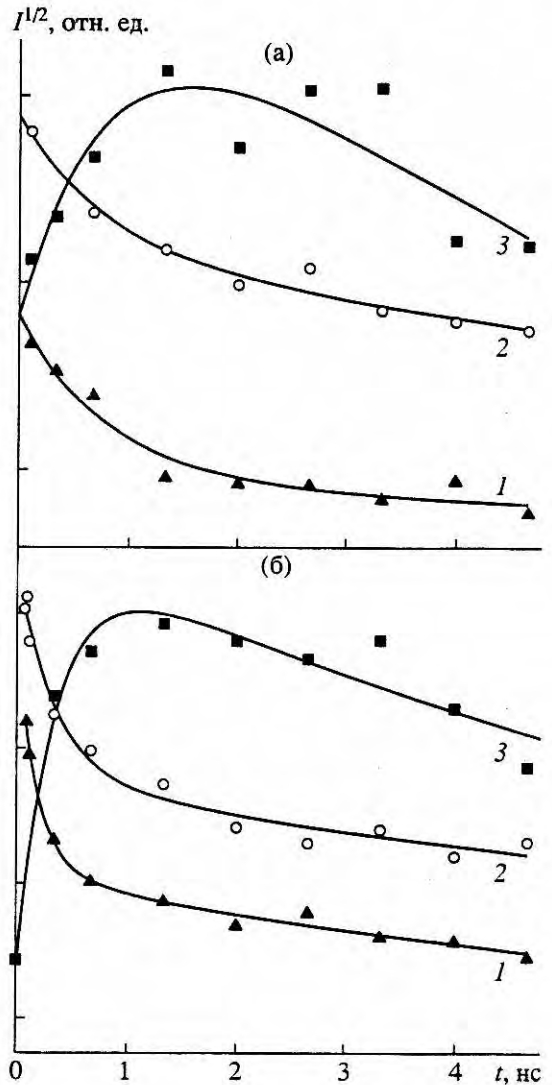


Рис. 5. Изменение во времени интенсивности TG-спектра раствора CP в присутствии 0.3 М 12DMB в AcOBu (а) и PrCN (б) на длинах волн 462 (■), 492 (○) и 647 нм (▲). Приведены величины $I^{1/2}$ на соответствующей длине волны, т.к. интенсивность TG-спектра I пропорциональна квадрату концентрации продукта [28]. Рассчитанные кривые 1 и 2 соответствуют кинетике исчезновения ${}^1\text{CP}^*$, кривая 3 – образованию и гибели эксиплекса. Для расчета использованы параметры, полученные из кинетики флуоресценции эксиплекса [22]: $\tau_R = 0.3$ нс, $\tau_D = 8$ нс (PrCN) и $\tau_R = 0.8$ нс, $\tau_D = 36$ нс (AcOBu).

ватация диполя, а сольватно-разделенных пар как сольватация ионов [3, 26]:

$$C = (1.44/r^3)(1/\epsilon - 1/\epsilon_0) - 1.44/r_{AD}\epsilon = 4.81(1/\epsilon - 1/\epsilon_0) - 2.4/\epsilon, \quad (2)$$

$$U_{\text{SSRIP}} \approx \Delta G_{et} - C = E(D^+/D) - E(A/A^-) - C. \quad (3)$$

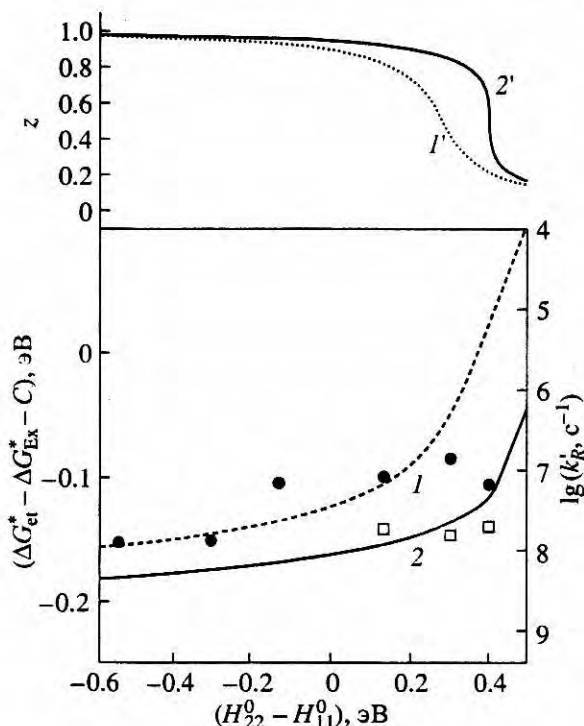


Рис. 6. Зависимость $\lg(k'_R/c^{-1})$ от $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$ в PrCN (●) и MeCN (□). Рассчитанные зависимости ΔG_{RI} и z от $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$ в PrCN (1, 1') и MeCN (2, 2').

Здесь C – энергия сольватации и электростатического взаимодействия ионов; r (≈ 0.3 нм) и r_{AD} (≈ 0.6 нм) – радиус ионов и расстояние между центрами ионов в паре; ϵ и ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость данного растворителя и растворителя, в котором измерены электрохимические потенциалы, соответственно; U_{SSRIP} – энергия SSRIP относительно основного состояния; ΔG_{et} – энергия Гиббса переноса электрона в основном состоянии; $E(D^+/D)$ и $E(A/A^-)$ – электрохимические потенциалы донора и акцептора.

Количественно интерпретировать зависимость $\lg(k'_R)$ от ΔG_{et}^* можно, используя модель взаимосогласованной поляризации среды и эксиплекса [10]. Можно было бы предположить, что разность энергий CRIP и SSRIP должна зависеть только от диэлектрической проницаемости растворителя и слабо зависеть от природы донора и акцептора электрона. Однако по мере роста ΔG_{et}^* происходит также рост разности энергий СТ- и LE-состояний $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$. В результате степень переноса заряда z в эксиплексах и их дипольный

момент $\mu = z\mu_0$ (μ_0 – дипольный момент контактной ион-радикальной пары) уменьшаются:

$$\begin{aligned} (H_{22}^0 - H_{11}^0) &= \\ &= H_{12}[(1/z - 1)^{1/2} - 1/(1/z - 1)^{1/2}] + 2z\mu_0^2/\rho^3 f(\epsilon). \end{aligned} \quad (4)$$

Для эксиплексов $0 < z < 1$, для сольватно-разделенных пар $z = 1$. В соответствии с моделью взаимосогласованной поляризации эксиплекса и среды [27] свободная энергия образования эксиплекса из локально-возбужденного состояния ΔG_{Ex}^* равна:

$$\begin{aligned} \Delta G_{Ex}^* &= (H_{22}^0 - H_{11}^0) - H_{12}(1/z - 1)^{1/2} + \\ &+ B - z(2 - z)(\mu_0^2/\rho^3) f(\epsilon), \end{aligned} \quad (5)$$

где ρ – радиус полости растворителя, в которой находится эксиплекс; $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2(\epsilon + 2))^2$, B – параметр, учитывающий энтропию ассоциации молекул при образовании эксиплекса и энергию отталкивания молекул реагентов. С уменьшением z вклад матричного элемента H_{12} в энергию стабилизации эксиплекса возрастает [9]. Свободная энергия превращения эксиплекса (CRIP) в SS-RIP может быть выражена как:

$$\begin{aligned} \Delta G_{RI} &\approx \Delta G_{et}^* - \Delta G_{Ex}^* - C \approx -0.3 - B + \\ &+ H_{12}(1/z - 1)^{1/2} + z(2 - z)\mu_0^2/\rho^3 f(\epsilon) - C. \end{aligned} \quad (6)$$

Энергия SSRIP линейно зависит от ΔG_{et}^* , и ее величина в PrCN на 0.05 эВ превышает величину в MeCN. На рис. 6 приведены рассчитанные зависимости ΔG_{RI} и z от $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$ в PrCN (кривые 1 и 1') и MeCN (кривые 2 и 2'). Расчет проводили по уравнениям (4)–(6) с использованием усредненных параметров H_{12} , μ_0^2/ρ^3 и B для эксиплексов, исследованных нами ранее [9–11].

Видно, что увеличение ΔG_{RI} с ростом $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$ коррелирует с уменьшением экспериментальных значений $\lg(k'_R)$. Для одного и того же эксиплекса величина константы k'_R в PrCN меньше, чем в MeCN, в силу того, что уменьшение полярности растворителя приводит к уменьшению z и, следовательно, росту параметра $H_{12}(1/z - 1)^{1/2}$. Тогда при одних и тех же значениях $(H_{22}^0 - H_{11}^0)$ величина ΔG_{RI} имеет более высокое значение в PrCN из-за меньшей величины z (рис. 6, кривые 1' и 2'). Таким образом, полученные зависимости отражают тенденцию падения скорости диссоци-

¹ Ранее было показано, что использование функции Лоренца дает лучшее описание экспериментальных данных, чем функция Кирквула $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ [27].

Таблица 2. Квантовые выходы и константы скорости флуоресценции (ϕ_f^0 и k_f'), интеркомбинационной конверсии (ϕ_T^0 и k_{isc}'), диссоциации на ион-радикалы (ϕ_R^0 и k_R') и обратного переноса электрона (ϕ_{ic}^0 и k_{ic}') эксиплексов CP – 135TMB и CP – 123TMB

Система	Растворитель	τ_0	τ_0'	ϕ_f^0	ϕ_T^0	ϕ_R^0	ϕ_{ic}^0	k_f'	k_{isc}'	k_R'	k_{ic}'
		нс									
CP – 135TMB	PhCH ₃	27	27.4	0.21	0.42	–	0.37	7.7	15.3	–	13.5
	AcOBu	27	32	0.18	0.42	–	0.4	5.6	13	–	12.5
	PrCN	21	14	0.08	0.35	0.2	0.37	5.7	25	14.3	26.4
CP – 123TMB	PhCH ₃	27	20	0.21	0.53	–	0.26	10.5	26.5	–	13
	AcOBu	27	6	0.12	0.25	–	0.63	20	41.7	–	105
	PrCN	21	2.3	0.01	0.16	0.18	0.65	4.3	69.6	78.2	283

ации эксиплекса на SSRIP с ростом ΔG_{et}^* и уменьшением полярности растворителя. Прежде всего это связано с уменьшением z в эксиплексе, которое приводит к росту свободной энергии ΔG_{RI} превращения CRIP в SSRIP и соответственно уменьшению величины k_R' .

Квантовые выходы и константы скорости всех процессов гибели эксиплексов CP–123TMB и CP–135TMB приведены в табл. 2. Величины квантовых выходов (ϕ_f^0 , ϕ_T^0) и констант скорости флуоресценции и интеркомбинационной конверсии (k_f' , k_{isc}') в эксиплексе были определены в [1]. Величина квантового выхода внутренней конверсии в эксиплексе ϕ_{ic}^0 определялась по разности: $\phi_{ic}^0 = 1 - \phi_f^0 - \phi_T^0 - \phi_R^0$.

В системе CP–135TMB с ΔG_{et}^* , близким к 0, доли процессов внутренней конверсии, интеркомбинационной конверсии и флуоресценции в неполярных растворителях сравнимы между собой. В PrCN квантовый выход флуоресценции существенно уменьшается за счет появления нового канала исчезновения эксиплекса – диссоциации на ион-радикалы, однако вклады процессов внутренней и интеркомбинационной конверсии практически не изменяются.

Напротив, в системе CP–123TMB с увеличением полярности растворителя доли процессов флуоресценции и интеркомбинационной конверсии в гибель эксиплекса существенно уменьшаются, и доминирующим становится процесс внутренней конверсии (безызлучательного обратного переноса электрона в эксиплексе). При этом величина k_{ic}' резко возрастает с увеличением полярности растворителя. Отметим, что одновременно происходит и возрастание k_{isc}' . Фактически констан-

ты k_{isc}' и k_{ic}' одинаково зависят от полярности среды и ΔG_{et}^* . Изучению этой зависимости будет посвящена следующая публикация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение разрешенных во времени спектров поглощения промежуточных частиц в пико-, нано- и микросекундном диапазонах, а также кинетики нарастания и затухания флуоресценции в донорно-акцепторных системах с $\Delta G_{et}^* > -0.1$ эВ позволяет проследить динамику образования и гибели эксиплексов и ион-радикалов. В пикосекундном временном диапазоне спектры поглощения анион-радикалов являются частью спектра поглощения образующегося эксиплекса, в то время как в микросекундном диапазоне наблюдается поглощение свободных ион-радикалов. Сравнение кинетики изменения поглощения ион-радикалов и флуоресценции эксиплексов показывает, что единственным первичным продуктом реакции фотопереноса электрона является эксиплекс, а образование ион-радикалов происходит в результате диссоциации эксиплекса, приводящей к полному разделению зарядов. С уменьшением ΔG_{et}^* в целом происходит рост квантовых выходов и констант скорости образования ион-радикалов. Это является результатом увеличения экзотергичности реакции фотопереноса электрона. Образование ион-радикалов из эксиплекса становится энергетически выгодным, что приводит к увеличению эффективности их образования. Уменьшение констант скорости диссоциации эксиплекса на SSRIP с ростом ΔG_{et}^* и понижением полярности растворителя связаны с уменьшением степени переноса заряда в эксиплексе. Помимо диссоциации эксиплекса на ион-радикалы основными каналами его гибели является также интеркомбинационная и внутренняя конверсия

(обратный перенос электрона). Полученные результаты показывают, что с увеличением полярности среды и уменьшением ΔG_{et}^* возрастает роль процесса безызлучательного обратного переноса электрона и увеличение скорости процессов образования триплетных состояний. Это связано с уменьшением энергетической щели между состоянием эксиплекса и триплетным состоянием в случае k'_{isc} и между состоянием эксиплекса и основным состоянием в случае k'_{ic} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 02-03-32797, 02-03-32441 и 03-03-33134), гранта Минобразования РФ "Университеты России" № УР.05.01.002 и гранта ИНТАС № 00-0772.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Догадкин Д.Н., Долотова Е.В., Соболева И.В., Кузьмин М.Г., Плюснин В.Ф., Поздняков И.П., Гривин В.П., Филлипс Д., Мерфи К. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 6.
2. Weller A. // Z. Phys. Chem. NF. 1982. Bd.133. № 1. S. 93.
3. Gould I.R., Farid S. // Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. № 11. P. 522.
4. Vauthey E., Hogemann C., Allonas X. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 38. P. 7362.
5. Вайнштейн Ю.А., Садовский Н.А., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 1994. Т.28. № 3. С. 244.
6. Kikuchi K., Takahashi Y., Katagiri T., Niwa T., Hoshi M., Miyashi T. A. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. № 5. P. 403.
7. Kuzmin M.G. // J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry. 1996. V. 102. № 1. P. 51.
8. Sadovskii N.A., Kuzmin M.G., Gerner H., Schaffner K. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 282. № 5 / 6. P. 456.
9. Долотова Е.В., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 1. С. 34.
10. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 2. С. 130.
11. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 4. С. 283.
12. Vauthey E., Henseler A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1998. V. 112. № 1. P. 103.
13. Von Raumer M., Suppan P., Jacques P. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1997. V. 105, № 1. P. 21.
14. Henseler A., Vauthey E. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1995. V. 91. № 1. P. 7.
14. Grivin V.P., Khmelinski I.V., Plyusnin V.F., Blinov I.I., Balashev K.P. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1990. V. 51. № 2. P. 167.
15. Tretyakov E.V., Samoilova R.I., Ivanov Yu.V., Plyusnin V.F., Pashchenko S.V., Vasilevsky S.F. // Mendeleev Communication. 1999. V. 9. № 3. P. 92.
16. Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Vorobjev D.Yu., Larionov S.V., Maksimov A.M., Platonov V.E., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. № 1-3. P. 153.
17. Compton R.H., Grattan T.V., Morrow T. // J. Photochem. 1980. V. 14. P. 61.
18. Okada T., Kida K. Mataga N. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 88. P. 157.
19. Shida T. Electronic absorption spectra of radical ions. Amsterdam-Oxford-N.Y.-Tokio: Elsevier, 1988.
20. Dolotova E., Dogadkin D., Soboлева I., Kuzmin M., Nicolet O., Vauthey E. // Chem.Phys.Lett. 2003. V. 380. P. 729.
21. J.B. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules. N.Y.: Wiley, 1970. 345 p.
22. O'Neill P., Steenken S., Schulte-Frohlinde D. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 25. P. 2773.
23. Murov S.L. Handbook of Photochemistry. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1973.
24. Догадкин Д.Н., Соболева И.В., Кузьмин М. Г. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 6. С. 1.
25. Schweitzer C., Mehrdad Z., Shafii F., Schmidt R. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 22. P. 5309.
26. Кузьмин М.Г., Долотова Е.В., Соболева И.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1235.
27. Кузьмин М.Г., Соболева И.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 474.
28. Nicolet O., Vauthey E. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 31. P. 5894.