

**ФОТОВОЗБУЖДЕННЫЕ БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА**

Рассмотрены бимолекулярные реакции полиаценов (ПА) с донорами и акцепторами электрона. Выяснена возможная роль поверхности при статическом тушении фотовозбужденных молекул, образующих в растворе эксиплексы. Проанализировано влияние трансляционной диффузии, подробно обсуждена допустимость определения и описания полярности поверхности кремнезема с помощью молекулярных зондов.

Возбужденные донорно-акцепторные комплексы являются интермедиатами во многих известных фотохимических реакциях. Закономерности образования и возможность их превращений в значительной степени определяются свойствами среды, вязкость которой влияет на эффективность транспорта реагентов друг к другу, а полярность стабилизирует основное и возбужденное состояние с переносом заряда. При благоприятных условиях возможно ее участие в реакции как медиатора при дальнейшем переносе электрона. Гетерогенные системы также могут быть рассмотрены в рамках общего подхода к выяснению влияния среды, но ориентирующее и упорядочивающее влияние адсорбции, в принципе, позволяет ожидать и специфические эффекты, свойственные организованным системам.

Частным случаем гетерогенной системы могут быть адсорбированные на поверхности кремнезема фотоактивные молекулы. Реакции между ними и молекулами коадсорбата при фотовозбуждении дают возможность установить характерные черты такого взаимодействия. Наличие же на поверхности кремнезема различных по энергии адсорбции люминесцирующих форм свидетельствует, что такая модель дает достаточно общие сведения о бимолекулярных фотореакциях на поверхности твердого тела с большой шириной запрещенной зоны.

Бимолекулярные реакции полиаценов (ПА) с донорами и акцепторами электронов хорошо изучены в растворах, а сами объекты обладают удачными фотофизическими свойствами, позволяющими контролировать свойства окружающей среды. На их примере последовательно рассматривается влияние поверхности на статическое тушение флуоресценции при образовании комплекса и возможность использования молекулярных зондов для описания полярности поверхности кремнезема.

Экспериментальная часть. Экспериментальные данные получали с помощью спектрально-кинетической методики, дающей возможность регистрировать кинетические кривые затухания флуоресценции с последующим анализом их формы, а также получать селективные по времени регистрации (после возбуждения на $\lambda = 337$ нм импульсами с полушириной $\sim 1,6$ нс) спектры. Этим способом можно разделять налагающиеся спектры от объектов с различными временами жизни флуоресценции. Стационарные спектры флуоресценции и возбуждения регистрировались на спектрофлуориметрах Hitachi MPF-4 и СДЛ-2.

В качестве флуорофоров использовались пирен (П), 9,10-дицианантрацен (ДЦА), 1,2-бензантрацен (БА), 1,2,3,4-добензантрацен (ДБА), фенантрен (Ф). Тушителями служили кислород, ксенон, N,N'-диметиланилин (ДМА), N,N'-диметиламинотолуидин (ДМАТ), бензофенон (БФ), *n*-динитробензол (ДБ), 1,4-нафтохинон (НХ), толухинон (ТХ), *n*-бензохинон (БХ), нитроантрахинон (АХ), *n*-хлоранил (ХЛ), *n*-броманил (БР).

Препаративная часть экспериментов сводилась к нанесению на поверхность аэросила (АЭ) (марки А-300, $S_{уд} = 260 \pm 20$ м²/г) флуорофора и тушителя в заданных концентрации и соотношении из гексанового раствора. После предварительного выпаривания растворителя при комнатной температуре образцы вакуумировались в оптических кюветах до остаточного

© В. В. Осипов, А. Я. Риттер, В. Н. Янкович, 1993

давления $< 10^{-4}$ Па. Навески адсорбента предварительно прокаливались на воздухе при 453 К — 24, 773 К — 8, 1073 К — 4 ч и охлаждались в вакуум-эксикаторе.

Вещества и растворители очищались по стандартным методикам. Статистическая обработка и имитационные расчеты для кинетики затухания флуоресценции гетерогенных систем проводились по оригинальным программам.

Полярные свойства поверхности кремнезема и возможность их оценки с помощью молекулярных зондов

Изменения спектрально-люминесцентных свойств некоторых флуорофоров в зависимости от полярности окружающей среды по предположению авторов может быть использовано для характеристики поверхности. Такие исследования проведены в [1—9] с применением хорошо известной «шкалы пирена» [10], основанной на измерении отношения интенсивностей компонент колебательной структуры спектра флуоресценции углеводорода.

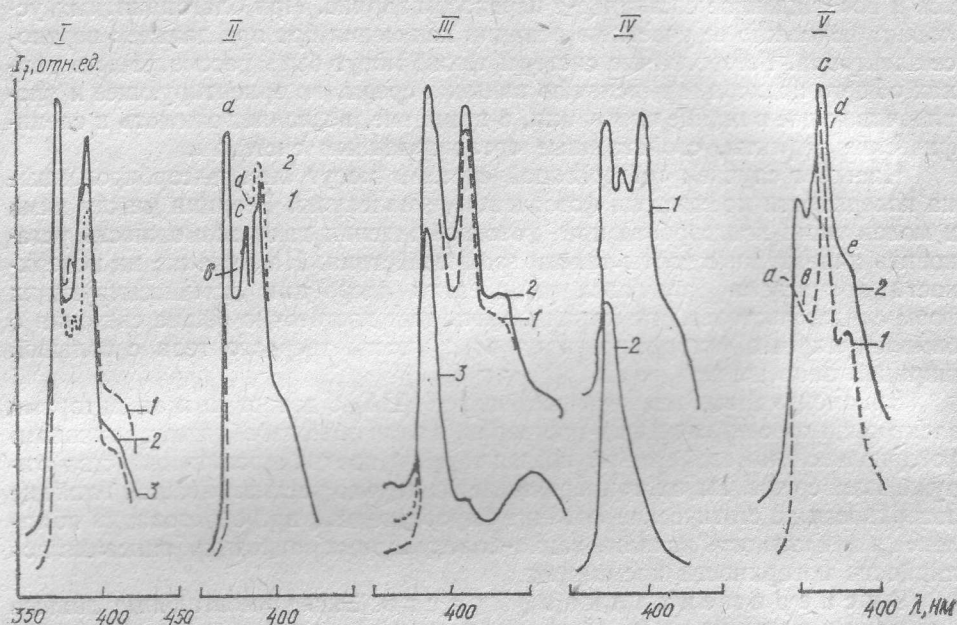


Рис. 1. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм):

I — П/АЭ-453, моль/г SiO_2 : 1 — $1,2 \cdot 10^{-6}$; 2 — $6,4 \cdot 10^{-8}$; 3 — $1 \cdot 10^{-8}$; II — П/АЭ-1073, 1 — $6,2 \cdot 10^{-7}$; 2 — $6,3 \cdot 10^{-8}$; III — БА/АЭ-1073; 1 — $1,1 \cdot 10^{-6}$; 2 — $1,3 \cdot 10^{-7}$; 3 — $5 \cdot 10^{-8}$; IV — ДБА/АЭ-1073; 1 — $1 \cdot 10^{-6}$; 2 — $2 \cdot 10^{-7}$; V — Ф/АЭ-1073; 2 — $1,4 \cdot 10^{-6}$

В других работах полярность связывалась с эффективностью образования эксиплексов (эксимеров) в физически сорбированном [3] или хемосорбированном [4, 8] состояниях. Во всех случаях основное внимание уделялось обсуждению полученных результатов. Одним из выводов цитируемых работ является заключение о снижении полярности микроокружения зонда с увеличением покрытия поверхности кремнезема. Значительно меньше обсуждалась сама возможность использования органических флуорофоров для контроля полярности и применимость концепции полярности для гетерогенных систем с фрактальной размерностью, близкой к 2.

Основным экспериментальным результатом является зависимость формы полосы флуоресценции от концентрации, температуры подготовки адсорбента и времени хранения образца. Все изменения достаточно индивидуальны и в некоторых случаях различны для поверхности и раствора (рис. 1 и 2). Обозначения вибронных полос в спектрах флуоресценции (α , β , γ и т. д.) даны в соответствии с [10, 11]. Спектры флуоресценции растворов

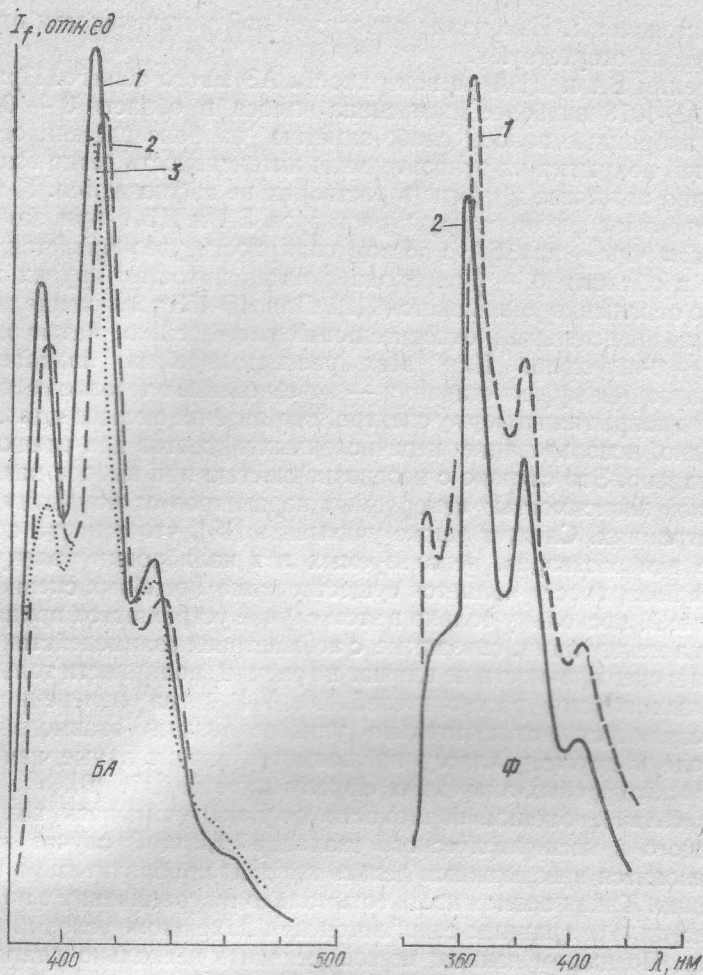


Рис. 2. Спектры люминесценции растворов БА ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л в пропиленкарбонате ($\epsilon = 65,1$) — 1; диметилсульфоксиде ($\epsilon = 49,0$) — 2; гексане ($\epsilon = 1,89$) — 3; Ф (2×10^{-4} моль/л) в гексаметилфосфортриамиде ($\epsilon = 33,5$) — 1; гексане — 2.

приведены только для БА и Ф (рис. 2). Для ДБА использованы данные [12].

Для П отношение I_a/I_c (интенсивности компонент *a* и *c*) уменьшается монотонно с увеличением концентрации от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/г SiO_2 , что соответствует изменениям в ряду растворов с понижающейся полярностью. При малых покрытиях относительно мала интенсивность вибронных полос, определяемых полностью симметричными колебаниями в области 0—0-перехода. При увеличении концентрации уменьшается относительная интенсивность полос, соответствующих неполносимметричным деформационным колебаниям V_{1g} и V_{3g} [13]. Последние связи связаны с неплоскими искажениями углеродного скелета. Для термоактивированного при 453 К АЭ рост величины покрытия сопровождается также только уменьшением I_a/I_c . Форма спектра, главным образом, определяется полностью симметричными колебаниями основного состояния.

Спектр флуоресценции Ф слабее зависит от природы растворителя, чем от заполнения поверхности. На АЭ-1073 при минимальных покрытиях растет интенсивность полос *b* и *d*, соответствующих неполносимметричным колебаниям [11]. В формировании других полос участвуют полностью симметричные колебания, интенсивность которых ввиду низкой симметрии Ф может увеличиваться за счет высших электронных состояний [14]. С ростом покрытия полоса *a* несколько возрастает, но эффекты малы. Для АЭ-453 полосы

b и *d* малоинтенсивны. Изменения относительной интенсивности от покрытия практически отсутствуют.

В поведении БА и ДБА на поверхности АЭ много общего. При малых покрытиях АЭ-1073 наиболее интенсивна полоса в области 0 — 0-перехода. Другие вибронные полосы слабо заметны на фоне рассеянного света. С увеличением покрытия их относительная интенсивность резко возрастает. Количественно подобные эффекты в растворах не наблюдаются. К тому же изменения спектров флуоресценции растворов БА и ДБА при замене растворителя различны — для БА с ростом полярности увеличивается отношение полос в области 0 — 0-перехода к интенсивностям других полос, а для ДБА это отношение уменьшается [12]. Для АЭ-453 увеличение покрытия приводит к незначительным относительным уменьшениям интенсивности в области 0 — 0-перехода. Для всех рассматриваемых полиаценов на АЭ-453 наблюдается эффект старения — исчезновение в течение месяца влияния величины покрытия на форму спектра. Это явление меньше для АЭ-1073.

Как видно, использование перечисленных эффектов для оценки полярности затруднено. Это связано с неоднозначностью при выборе разных зондов и сильной зависимостью измеряемых параметров от покрытия при малых концентрациях. Следует также учитывать [15], что основой сравнения результатов для растворов, используемых для калибровки молекулярного зонда, и для поверхности является существование подобных специфических взаимодействий, поскольку только в этом случае устраняются принципиальные различия между ними, связанные с асимметрией взаимодействия. Кроме того, эффекты специфичности не влияют на оценки полярности только в рамках отдельных классов растворителей [10, 16], когда изменения спектра зонда определяются исключительно универсальными взаимодействиями. При переходе к другому классу наблюдаются значительные изменения в диапазоне и абсолютных значениях «шкалы пирена» [17, 18].

Следовательно, оценки полярности должны учитывать возможность специфического и неспецифического взаимодействия. В случае изменения первого становится невозможным делать хотя бы приблизительно количественные оценки. Такая возможность есть только в ограниченных по концентрации областях. Их границы сдвигаются при изменении условий подготовки носителя. По нашим данным можно выделить несколько диапазонов — $C < 1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7} < C < 1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5} < C$ для АЭ-1073; $5 \times 10^{-8} < C < 1 \cdot 10^{-3}$ для АЭ-453 (где *C* — концентрация в моль/г SiO₂). Для АЭ-1073 особенность области малых концентраций состоит в существовании сильного возмущения π-системы, приводящего к изменению характера колебательных движений в молекулярной плоскости. В предельном случае наблюдаются дополнительные полосы комплексов [19, 20].

Для средних концентраций характерно качественное совпадение с результатами растворов средней полярности для П, БА и Ф. Осложняющим обстоятельством является специфичность эффектов для ДБА. Область выше средних концентраций может быть выделена по наличию обнаруженного специфического взаимодействия для П. Особенности комплексообразования наиболее последовательно анализировались в [7]. Хотя природа активного центра не устанавливалась, было отмечено, максимальные эффекты наблюдаются при больших заполнениях поверхности, т. е. при минимальной полярности окружения, согласно цитированным выше данным.

Таким образом, в основе наблюдаемых эффектов лежит изменение типа взаимодействия, проявляющееся при изменении покрытия (и ставящее под сомнение сохранение соотношения универсальных и специфических взаимодействий). Такое заключение не противоречит данным о множественности центров связывания и влияния условий обработки на их проявление [21]. По всей видимости, следует отдельно рассматривать поверхности, гидроксильированные с возможным присутствием воды или коадсорбата, нивелирующими энергию связи адсорбата с поверхностью; дегидроксильированные при 1073 К со средними покрытиями; дегидроксильированные при 1073 К с минимальными покрытиями. В каждой из областей проявляется свой преимущественный тип связывания, что не позволяет использовать общие законо-

мерности. Каждый из использованных зондов в адсорбированном состоянии проявляет свои особенности. Дополнительное усложнение определяется энергетической гомогенизацией поверхности со временем. Возможное влияние диффузии следует учитывать с осторожностью, поскольку в первую очередь изменяются спектры, сильно возмущенные адсорбционным взаимодействием. Как будет показано ниже, разнообразие бимолекулярных взаимодействий может быть также связано с возможностью различных типов взаимодействия адсорбат — адсорбент.

Таблица 1. Радиусы * взаимодействия при тушении флуоресценции П акцепторами и донорами электрона

T_a, K	Q	$-E_{1/2}^{voc}, B$	R, нм	R', нм
1073	ДМА		$2,8 \pm 0,8$	0,7
	ДМАТ		$3,3 \pm 1,0$	0,83
	БФ	1,53	$4,8 \pm 1,0$	1,2
	ДБ	0,55	$6,8 \pm 0,7$	1,7
	НХ	0,51	—	—
	ТХ	0,42	$6,2 \pm 1,3$	1,56
	БХ	0,41	$6,9 \pm 2,3$	1,73
	АХ	0,4—0,3	$9,7 \pm 3,9$	2,43
	ХЛ	0,012	$9,0 \pm 2,1$	2,25
453	БР	0,008	$\sim 10,4$	2,6
	АХ	0,4—0,3	$\sim 12,0$	—

* R и R' — измеряемые и исправленные с учетом неоднородности адсорбции значения радиусов; радиусы тушения вычислялись с помощью двумерной модели на основании данных [33] о фрактальной размерности АЭ

Для их определения при описании кинетики затухания в большом диапазоне покрытий (10^{-8} — 10^{-5} моль/г SiO_2) требуется учесть распределение адсорбированных молекул по временам жизни флуоресценции $\tau_f = 1/k_f$. Выбор конкретной формы распределения в нашем случае определяется вычислительными возможностями и качеством кинетических кривых. Предполагалось нормальное распределение для $\ln k_f$, хотя и для гамма-распределения среднеквадратичные оценки качества описания кинетических кривых были близки. Конкретные расчетные детали описаны в [22].

Для области сравнительно небольших заполнений поверхности ($[П] = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/г, $[Q]/[П] < 20$) обнаружено, что адекватным является описание в сфере взаимодействия. При этом радиусы тушения, рассчитанные в предположении равномерной адсорбции, весьма велики и для доноров, и для акцепторов (табл. 1). Если учесть, что для тушения П донором ДМА радиус взаимодействия можно принять равным $R_{ДМА} \approx 0,7$ нм [3, 23], то соответственно исправленные ($R' = R \times R_{ДМА}/R_{ДМА}$) значения для акцепторов все равно значительно больше суммы вандер-ваальсовых радиусов молекул (табл. 1).

Измеренное значение $R_{ДМА} = 2,8$ нм видимо, отражает неоднородность адсорбции. Большое значение R акцепторов, превосходящее соответствующее значение даже для сред с нулевой текучестью [24], позволяет предположить участие в процессах переноса электрона поверхности кремнезема. Величина R также зависит от покрытия, что ожидаемо для процессов с подавленными диффузионными движениями. Для пары П — БФ при увеличении покрытия поверхности флуорофором и тушителем на порядок (табл. 2) R уменьшается в несколько раз. Это может объясняться большей неоднородностью поверхности при малых заполнениях. Реагенты адсорбируются вблизи друг друга, даже если не наблюдается стабильного в основном состоянии комплекса, как в случае тушения П хинонами.

Тушение флуоресценции полиаценов (ПА) донорами и акцепторами электрона. Систематическое изучение процессов тушения электронно-возбужденных состояний подтверждает ранее обнаруженные и зависящие от покрытия эффекты энергетической неоднородности поверхности кремнезема. Их следствием может быть стимуляция образования бимолекулярных комплексов или закрепление молекул тушителя и флуорофора вблизи друг от друга. В тех случаях, когда спектрально-контролируемый комплекс не обнаруживается, на это указывает увеличение радиусов взаимодей-

Таблица 2. Измерение величины радиусов взаимодействия при тушении флуоресценции пирена бензофеноном в зависимости от покрытия АЭ флуорофором

[П], моль/г	R, нм
$5 \cdot 10^{-8}$	$11,8 \pm 3,5$
$5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \pm 0,7$
$1 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \pm 0,6$

Корреляция R и k_d с окислительно-восстановительными свойствами реагентов (тушение акцепторами, см. табл. 1) характерна для кинетической области реакции тушения. На это же указывает и температурная зависимость константы скорости тушения флуоресценции $\Pi - AX$, не подчиняющаяся закону Аррениуса. Видимо, трансляционная диффузия не определяет процесса взаимодействия, а главная роль принадлежит неоднородности расположения молекул на поверхности. Влияние взаимного положения реагентов может быть обнаружено и по нарастанию флуоресценции комплексов для пар, склонных к их образованию.

Тушение флуоресценции полиаценов газообразным кислородом [25].

Это хорошо известное явление для гетерогенных систем имеет ряд особенностей в связи с возможностью сосуществования различных макрокинетических областей реакции, хотя имеющиеся в литературе данные [26—28] указывают на определяющую роль адсорбции газа. Для Π , БА и Ф на поверхности кремнезема последнее оказывается верным только для хемосорбированных форм флуорофора, а в случае физсорбированных углеводов для больших давлений кислорода >100 Па, когда тушение может описываться механизмом Ленгмюра — Хиншельвуда. В области малых давлений физически сорбированные возбужденные молекулы углеводов тушатся по внешнедиффузионному механизму с высокой, сравнимой с газофазными реакциями, эффективностью взаимодействия в комплексе столкновения. Оценка констант скоростей для тушения флуоресценции хемосорбированных комплексов дает величину порядка $4 \cdot 10^{-5}$ см²/с, что значительно меньше теоретической оценки для предэкспоненциальных множителей процесса Ленгмюра — Хиншельвуда — $10^{-4}—10^4$ см²/с [29]. Последнее обстоятельство указывает на заметное уменьшение эффективности тушения в комплексе столкновения с кислородом по мере роста величины адсорбционного взаимодействия углеводород/поверхность.

Малая величина статического тушения не позволяет отделить механизм образования комплекса в основном состоянии от альтернативного описания — тушения в сфере. Для последней модели в предположении равномерной адсорбции радиус взаимодействия превосходит 5,0—15,0 нм в зависимости от заполнения поверхности (большое и малое). В контрольных опытах тушения ксеноном радиусы значительно меньше ($\sim 1,5$ нм). Мы полагаем, что наблюдаемые явления связаны с невыполнением последнего предположения и преимущественной адсорбцией кислорода вблизи молекул ПА. Роль SiO₂ в данном случае проявляется в стабилизации слабых комплексов ПА — O₂.

Специфические свойства поверхности кремнезема в ряде случаев приводят к стабилизации бимолекулярных комплексов, природа связи в которых в зависимости от заполнения может быть весьма различна. Ниже рассмотрены несколько таких примеров для реакций, которые в растворе протекают только через возбужденное состояние.

Стабилизация эксиплексов и эксимеров. Система (ДЦА — Ф)/АЭ. Это хорошо изученная в растворах различной полярности система, в которой при фотовозбуждении образуется эксиплекс. На АЭ-773 флуоресценция исходного образца (ДЦА/АЭ) определяется суперпозицией полос комплекса с водородной связью ($\lambda = 470$ нм) и физически сорбированной формы в гипсохромной области. При введении Ф наблюдается дополнительная полоса ($\lambda \approx 540$ нм), смещенная в красную область по отношению к полосе эксиплекса в растворе, которой соответствует собственная полоса возбуждения (рис. 3, б). Об образовании комплекса в основном состоянии свидетельствует и величина константы статического тушения $\sim 10^{-10}$ см², оцененная из данных по тушению флуоресценции Н-комплекса, значительно превосходящая значения, характерные для тушения в сфере [35].

Образование флуоресцирующего бикомплекса наиболее ярко выражено при покрытиях $5 \cdot 10^{-8}$ моль/г и проявляется слабо как при меньших, так и при больших концентрациях. При больших ($>10^{-6}$ моль/г) заполнениях преимущественно наблюдается полоса физически адсорбированного ДЦА.

Иными словами, с увеличением покрытия идет регулярное уменьшение энергии адсорбции. При малых концентрациях преобладает взаимодействие с поверхностью, затем обнаруживается латеральное взаимодействие между близко расположенными молекулами и, наконец, исчезает эффект стабилизации комплекса и остаются невзаимодействующие в основном состоянии молекулы.

Системы (П — П), (П — ДМА)/АЭ. При достаточно больших покрытиях ($\sim 10^{-5}$ моль/г) пирен образует эксимероподобный комплекс, имеющий сложную полосу флуоресценции. Для поверхности АЭ эта полоса (у 470 нм) может быть разложена на две, смещенных относительно друг друга на ~ 15 нм. Температура предварительной подготовки АЭ качественно картины не меняет, а спектр возбуждения при регистрации на 450 и 470 нм практически идентичен. Спектры возбуждения димера и мономера П на АЭ значительно отличаются, что может указывать на образование стабильного в основном состоянии комплекса. Ранее предполагалось [30], что эксимерный комплекс П на СГ может флуоресцировать из франк-кондоновского и релаксированного электронно-возбужденных состояний. Возможно, что на АЭ эти две формы комплекса проявляются в виде указанных полос. С другой стороны, серьезные аргументы, не позволяющие однозначно связывать отличия спектров возбуждения мономера и эксимера пирена с комплексообразованием в основном состоянии, приведены в работе [31], где наблюдаемые деформации спектров пирен/СГ объяснялись эффектами переполнения и образованием микрокристаллов. В этом случае с образованием микрокристаллов пирена можно связывать и сложную полосу флуоресценции комплекса П + П. Более коротковолновый максимум может соответствовать кристаллам, а длинноволновый — собственно эксимеру П. Но более вероятно, что коротковолновая полоса является суперпозицией сигналов комплекса П с ОН-группами поверхности, фотопротонированной, кристаллической формы П и бимолекулярного комплекса в основном состоянии. Это предположение основано на наблюдении подобного спектра для системы П — ДМА при концентрациях $[П] = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/г АЭ. С увеличением количества ДМА и росте интенсивности спектра флуоресценции комплекса сохраняется его сложная форма. При облучении $\lambda = 337$ нм коротковолновое плечо комплекса гипсохромно смещается и возрастает по интенсивности. Наблюдается также аномальное увеличение интенсивности флуоресценции мономера при наименьших ($[ДМА] \approx [П]$) добавках тушителя, что может быть связано с видимым вытеснением хемосорбированного П молекулами ДМА с наиболее сильных адсорбционных центров. Возможно, что этот эффект неявно присутствует и при больших концентрациях. Тогда «свободные» молекулы П могут образовывать микрокристаллы тем в большей степени, чем больше на поверхности ДМА. Это объясняет независимый от концентрации тушителя паритет между коротко- и длинноволновой компонентами комплекса.

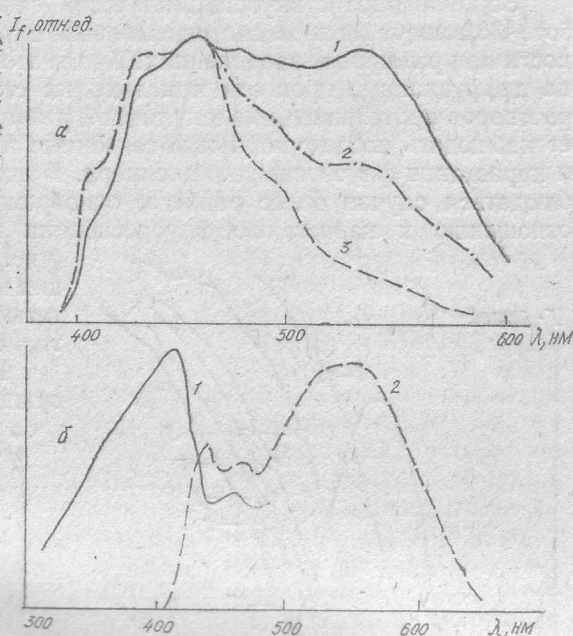


Рис. 3. Селективные по времени спектры флуоресценции (а) и стационарные спектры возбуждения (б) системы (ДЦА-Ф)/АЭ-1073 К, $[ДЦА]/[Ф] = 1/1$.

а — [ДЦА] (моль/г) = $5 \cdot 10^{-8}$ (1) $5 \cdot 10^{-9}$ (2); $5 \cdot 10^{-7}$ (3) (время задержки 0 нс); б — [ДЦА] = $5 \cdot 10^{-8}$ моль/г, $\lambda_{рег} = 540$ нм (1), $\lambda_{возб} = 390$ нм (2)

Закономерности внутрикомплексной динамики, предполагаемой в работе [30], могут быть рассмотрены в связи с различными свойствами поверхности при различных заполнениях. Кроме этого, имеются прямые указания на диффузионные процессы при высоких степенях заполнения [32]. Для растворов протекание бимолекулярной реакции $\text{П}^* + \text{П} \rightleftharpoons (\text{ПП})^*$ позволяет наблюдать последовательные связанные процессы дезактивации пирена и нарастания флуоресценции эксимера. В адсорбированном слое могут наблюдаться случаи более раннего, одновременного и запаздывающего по отношению к нарастанию флуоресценции мономера сигнала комплекса

(рис. 4, 6) в зависимости от заполнения поверхности. Подобные результаты получены и для донорно-акцепторной системы П—ДМА (рис. 5, 7).

Ранее подобные данные [33] обсуждались в связи с различным раз-

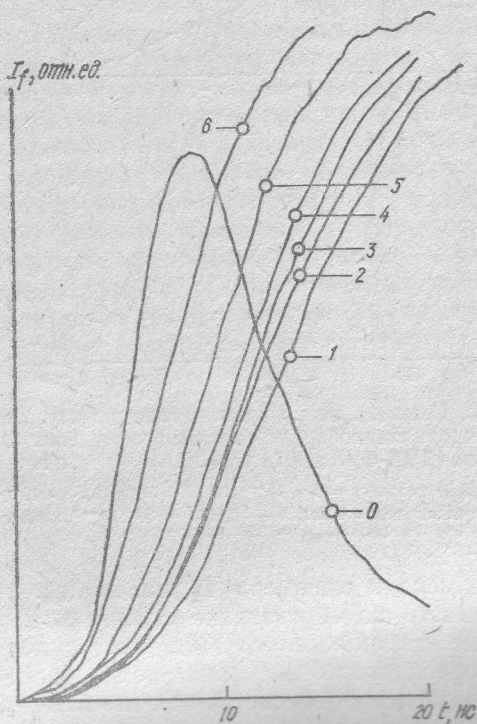


Рис. 4. Кинетика нарастания флуоресценции в системе (П — П)/АЭ-1073 К, концентрация П в моль/г SiO_2 :

0 — импульс лазера 337 нм; 1 — $1 \cdot 10^{-5}$, 370 нм; 2 — $5 \cdot 10^{-7}$, 370 нм; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$, 500 нм; 4 — $5 \cdot 10^{-5}$, 370 нм; 5 — $1 \cdot 10^{-5}$, 490 нм; 6 — $5 \cdot 10^{-7}$, 490 нм

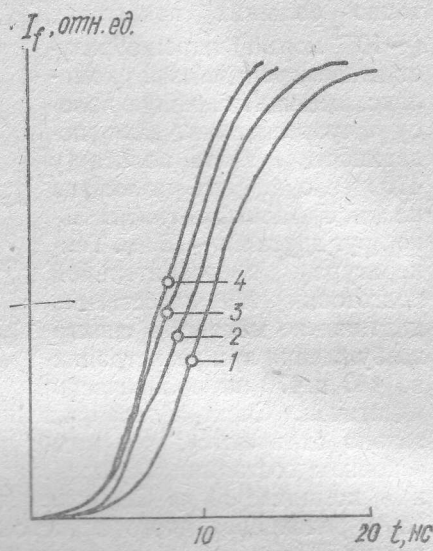


Рис. 5. Кинетика нарастания флуоресценции в системе (П-ДМА)/АЭ-1073, $[\text{П}] = 5 \times 10^{-7}$ моль/г SiO_2 :

$[\text{П}]/[\text{ДМА}] = 1/100$; $\lambda_{\text{рег}} = 470$ нм (1), 370 нм (4) $[\text{П}]/[\text{ДМА}] = 1/15$; $\lambda_{\text{рег}} = 370$ нм (2) 470 нм (3)

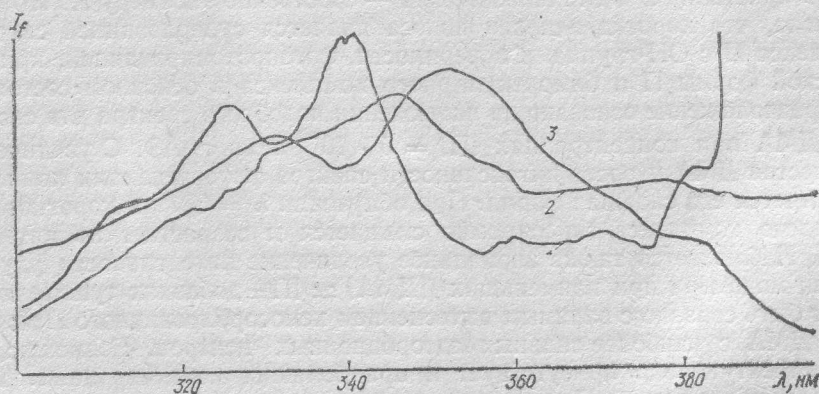


Рис. 6. Спектры возбуждения (П — П)/АЭ-1073:

$[\text{П}]$ — в моль/г SiO_2 $1 \cdot 10^{-5}$ ($\lambda_{\text{рег}} = 390$ нм) (1); $1 \cdot 10^{-5}$ ($\lambda_{\text{рег}} = 490$ нм) (2); $5 \cdot 10^{-6}$ ($\lambda_{\text{рег}} = 490$ нм) (3)

мером пор для разных кремнезёмов. Для полученных нами результатов на АЭ определяющей оказывается величина покрытия. Основой для более тщательного рассмотрения концентрационной зависимости П/АЭ в широких пределах, как и ранее, является описание сложной неэкспоненциальной кинетики затухания флуоресценции функцией распределения для k_f . Увеличение параметра γ , характеризующего ширину распределения, указывает на рост неоднородности поверхности АЭ при уменьшении ее покрытия (табл. 3).

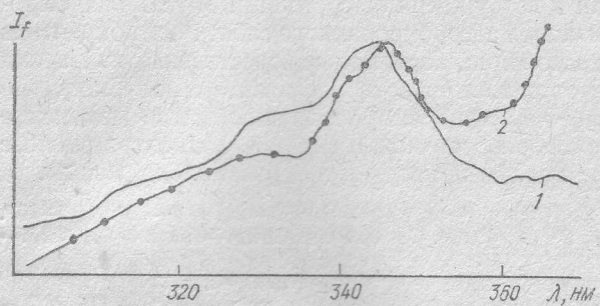


Рис. 7. Спектры возбуждения (П—ДМА)/АЭ-1073 [П] = $5 \cdot 10^{-7}$ моль/г, [П]/[ДМА] = 1/100; $\lambda_{\text{рег}} = 460$ нм (1), 390 нм (2)

При больших концентрациях в измеряемом сигнале доминируют комплексы с большим временем жизни. Уменьшение времени жизни комплекса, как и для исходного флуорофора, происходит с упрочнением связи с носителем [34].

Взаимодействие П + ДМА интересно с точки зрения оценки возможности динамического взаимодействия с образованием эксиплекса, подобно наблюдаемому в неполярном растворителе. В этом случае мы также полагаем, что возможно разделение на три условные области. Первая относится к малым покрытиям, когда достаточно сильна связь с поверхностью флуорофора и тушителя (адсорбция на наиболее сильных центрах). Флуоресценция бимолекулярного комплекса нарастает быстро, опережая нарастание сигнала от мономера. Возможности для взаимной переориентации ограничены, но локальное поле микроокружения достаточно для стабилизации состояния с переносом заряда. Подобные эффекты подробно рассмотрены для антрацена, связанного через мостик $-\text{CH}_2-$ с ДМА, в растворителях различной полярности [36]. Вторая область соответствует ослаблению связи адсорбат/адсорбент при повышении концентрации. Одновременно уменьшается полярность микроокружения и эффективный перенос электрона связан с процессом взаимной ориентации. Третья область наблюдается при сильном ослаблении связи молекула/адсорбент, например, в результате модифицирования поверхности длинноцепочечными спиртами или монослойном заполнении полярным тушителем. Состояние поверхности (наличие дефектов, гидроксильных групп, адсорбированной воды) оказывает определяющее влияние на положение границ рассмотренных концентрационных областей.

Заключение

Таким образом, основой обнаруженных эффектов является энергетическая неоднородность поверхности кремнезема при малой концентрации адсорбата и неоднородность, определяемая латеральными взаимодействиями, при ее увеличении. Для каждой из концентрационных областей характерны свои преимущественные

В таком случае, как и раньше, видимое изменение в последовательности сигналов нарастания исходного флуорофора и соответствующего комплекса с тушителем или эксимероподобного комплекса можно связать с изменением характера связи в системе флуорофор/АЭ. При малых покрытиях заполняются адсорбционные центры, дающие пары с малым временем жизни (с малым временем нарастания).

Таблица 3. Параметры * кинетики затухания флуоресценции П/АЭ-1073

П], моль/г	$\gamma \pm 0,4$	$\bar{\tau} \pm 10, \text{нс}$
$5 \cdot 10^{-5}$	1,04	105
$1 \cdot 10^{-5}$	0,79	139
$5 \cdot 10^{-6}$	0,67	179
$5 \cdot 10^{-7}$	0,48	229
$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,51	247
$7 \cdot 10^{-8}$	0,48	252
$5 \cdot 10^{-8}$	0,36	243
$2 \cdot 10^{-8}$	0,57	246
$1 \cdot 10^{-8}$	0,37	268
$5 \cdot 10^{-9}$	0,43	263
$2 \cdot 10^{-9}$	0,56	261
$1 \cdot 10^{-9}$	0,63	237

* $\bar{\tau}$ — среднее время затухания; γ — параметр, характеризующий ширину функции распределения

закономерности бимолекулярных взаимодействий. При малых заполнениях происходит стабилизация донорно-акцепторных систем в основном состоянии или резко увеличиваются радиусы взаимодействия. При этом роль поверхности не сводится к эффектам полярности, что позволяет предположить ее участие в транспорте электрона. При малых концентрациях (до единиц процента монослоя) диффузионные эффекты подавлены. Поверхность проявляет себя как среда с большой вязкостью. Характер межмолекулярной релаксации в возбужденном состоянии обусловлен определенной структурной организацией адсорбированного слоя. Рост покрытия в общем ослабляет все эффекты адсорбции, но заметных качественных изменений не наблюдается. Они наступают лишь при потере контакта с поверхностью, когда реагенты образуют более чем один адсорбированный слой. Изменение свойств поверхности при термообработке может смещать концентрационные пределы для каждого из эффектов, не приводя к принципиально новым.

1. Colin F., John J., Zaurence Z. // Chem. Phys. Lett.— 1983.— 94, N 2.— P. 162—167.
2. Bauer R. K., De Mayo P., Ware W. R., Wu K. C. // J. Phys. Chem.— 1982.— 86, N 16.— P. 3781—3789.
3. Kaufman V. R., Avnir D. // Langmuir.— 1986.— 2, N 6.— P. 717—722.
4. Lochmuller C. H., Kersey M. T., Hunnicutt M. L. // Anal. Chim. acta.— 1985.— 175, N 2.— P. 167—274.
5. Bauer R. K., De Mayo P., Natarajan L. V., Ware W. R. // Can. J. Chem.— 1984.— 62, N 7.— P. 1279—1288.
6. Chandrasekaran K., Thomas J. K. // J. Coll. Interface Sci.— 1985.— 106, N 2.— P. 532—537.
7. Hunnicutt M. L., Harris I. M., Lochmuller C. H. // J. Phys. Chem. 1985.— 85, N 25.— P. 5246—5250.
8. Baretz B. H., Turro N. J. // J. Photochem.— 1984.— 24, N 2.— P. 201—207.
9. Aoyama H., Miyazaki K., Sakamoto M., Omote Y. // Chem. Lett.— 1983.— N 10.— P. 1583—1586.
10. Durocher C., Sandorfy C. // J. Mol. Spectrosc.— 1966.— 20, N 2.— P. 410—424.
11. Azumi T., McGlynn S. P. // J. Chem. Phys.— 1962.— 37, N 10.— P. 2413—2440.
12. Mukhopathyay A. K., Gloghion S. // Photochem. and Photobiol.— 1980.— 31, N 4.— P. 407—411.
13. Geldof P. A., Rettschnick R. P. H. // Chem. Phys. Lett.— 1971.— 10, N 5.— P. 549—558.
14. Graig D. P., Small G. J. // J. Chem. Phys.— 1969.— 50, N 9.— P. 3827—3834.
15. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ.— М.: Наука, 1972.— 459 с.
16. Dong D. C., Winnik M. A. // Can. J. Chem.— 1984.— 63, N 11.— P. 5280—2565.
17. Местечкин М., Гутыря Л., Полтавец Л. // Оптика и спектроскопия, 1979.— 28, № 3.
18. Parisier R. // J. Chem. Phys.— 1956.— 24, N 2.— P. 250—268.
19. Осипов В. В., Янкович В. Н., Чуйко А. А. // Журн. прикл. спектроскопии.— 1987.— 47, № 6.— С. 956—960.
20. Осипов В. В., Янкович В. Н., Чуйко А. А. // Журн. прикл. спектроскопии.— 1989.— 50 № 1.— С. 38—43.
21. Горлов Ю. И. // Журн. физ. химии.— 1985.— 59, № 5.— С. 1213—1218.
22. Albery W. J., Bartlett P. N., Wilde C. P., Dorwent J. R. // J. Amer. Chem. Soc.— 1985.— 107, N 7.— P. 1854—1858.
23. Costa S. M. V., Macanita A. L., Formosinho S. J. // J. Phys. Chem.— 1984.— 88, N 18.— P. 4089—4095.
24. Капинос Е. И., Кучерова И. Ю., Старый В. П., Дилунг И. И. // Докл. АН СССР.— 1984.— 279, № 4.— С. 920—924.
25. Осипов В. В., Риттер А. Я., Янкович В. Н. // Журн. физ. химии.— 1991.— 65, № 2.— С. 436—442.
26. Beck G., Thomas J. K. // Chem. Phys. Lett.— 1983.— 94, N 6.— P. 553—557.
27. Twarowski A. J., Grood L. // J. Phys. Chem.— 1987.— 91, N 24.— P. 5252—5257.
28. Ishida H., Takahashi H., Tsuboruma H. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1970.— 43, N 10.— P. 3130—3136.
29. Жданов В. П., Павличек Я., Кнорр Э. // Поверхность.— 1986.— № 10.— С. 41—46.
30. Hara K., De Mayo P., Ware W. R. et al. // Chem. Phys. Lett.— 1980.— 69, N 1.— P. 105—109.
31. Lochmuller C. H., Wenzel J. // J. Phys. Chem.— 1990.— 94, N 10.— P. 4230—4235.
32. De Mayo P., Natarajan K. V., Ware W. R. // Ibid.— 1985.— 89, N 16.— P. 3526—3530.
33. Wellner E., Ottolenghi M., Avnir D., Huppert D. // Langmuir.— 1986.— 2, N 5.
34. Bauer R., Barenstein R., De Mayo P., Okada K. // J. Amer. Chem. Soc.— 1982.— 104, N 17.— P. 4635—4644.
35. Риттер А. Я., Осипов В. В. Особенности кинетики бимолекулярного тушения в ДА системах на поверхности кремнезема // Киев. 1990. Деп. в ВИНТИ 12.12.90. № 6197. Ж 90. С. 92—97.
36. Wasielewski M. R., Minsck D. W., Nimezyk M. P. et al. // J. Amer. Chem. Soc.— 1990.— 112, N 7.— P. 2823—2824.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 21.02.91

П
колегією.
За
українськ
(мовою
бібліогра
Необхідн
(текст на
terebinsk
Пр
системою
дослідже
До
України)
листуван
лист, в я
П
переробл
автором
редакція
Н
підставо
С
New Rom
сторінок
PACS. Д
сторінки
напівжир
наводити
поштова
анотація
наводити
вказуюч
результат
1 рядок
Б
згадуван
на інозе
допускає