

Новое свойство фуллеренов – аномально эффективное тушение электронно-возбужденных состояний за счет передачи энергии на молекулы C_{70} и C_{60}

Р. Г. Булгаков¹⁾, Д. И. Галимов, Д. Ш. Сабилов

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 7 мая 2007 г.

Обнаружено и изучено тушение фуллереном C_{70} электронно-возбужденных состояний доноров энергии разной природы: иона Tb^{3+} , 9,10-дибромантрацена, адамантанона. Тушение характеризуется аномально высокими значениями бимолекулярных констант скорости тушения, которые получены из штерн-вольмеровских зависимостей интенсивности фотолюминесценции доноров энергии от концентрации C_{70} . Показано, что большая эффективность тушения фуллереном C_{70} , по сравнению с C_{60} , обусловлена более высокой поляризуемостью молекулы C_{70} и большими значениями интегралов перекрытия спектров фотолюминесценции доноров энергии со спектром поглощения фуллерена C_{70} .

PACS: 32.50.+d, 33.50.-j, 34.30.+h

В настоящее время активно исследуются процессы, протекающие при фотооблучении растворов, содержащих C_{60} и C_{70} , в связи с созданием новых фотоактивных систем на основе фуллеренов, перспективных для фотодинамической терапии [1], оптического ограничения мощности [2], нелинейной фотопроводимости [3, 4]. В результате поглощения света такими системами происходит генерация электронно-возбужденных состояний (ЭВС) фуллерена и других компонент систем. Среди последующих превращений этих ЭВС хорошо изучена дезактивация за счет переноса электрона (ПЭ) на фуллерен с образованием короткоживущих частиц: катион-радикалов доноров электрона и анион-радикала фуллерена [5–7]. Значительно меньше внимания уделяется дезактивации фуллереном ЭВС других соединений в результате переноса энергии. Между тем, спектрально-энергетические характеристики фуллеренов C_{70} и C_{60} определяют их потенциальную эффективность в качестве универсальных тушителей, дезактивирующих разные виды ЭВС в результате акцептирования энергии. Благоприятным для передачи энергии ЭВС на фуллерены являются два фактора. Во-первых, спектры поглощения C_{70} и C_{60} простираются от 200 до 680 нм и поэтому перекрываются со спектрами фотолюминесценции (ФЛ) многих молекул и ионов металлов. Во-вторых, ЭВС фуллеренов $^1C_{60}^*$, $^3C_{60}^*$ и $^1C_{70}^*$, $^3C_{70}^*$ по энергии, как правило, расположены ниже излучательных уровней других люминесцентных центров. Способность фуллерена C_{60} тушить ЭВС за

счет передачи энергии продемонстрирована на примере дезактивации синглетно-возбужденных состояний антрацена [8], пирена и его эксимера [9]. Однако в этих работах количественные параметры тушения [8] и его механизм [8, 9], с отнесением к обменно- или индуктивно-резонансной передаче энергии, остались не исследованными. Ранее нами обнаружено и изучено тушение фуллереном C_{60} ФЛ, обусловленной излучением ЭВС ионов лантанидов (Tb^{3+} , Eu^{3+}) и ряда синглетно-возбужденных состояний полициклических ароматических углеводородов (ПАУ): нафталина, антрацена, 9,10-дифенилантрацена и 9,10-дибромантрацена (ДБА) в этилбензоле при 293 К. Тушение ФЛ ПАУ характеризуется аномально высокими значениями бимолекулярных констант скорости: $k_{bim} = (0.18 \div 6.78) \cdot 10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10]. Установлено, что тушение осуществляется за счет индуктивно-резонансного диполь-дипольного (доминирующий канал) и обменно-резонансного (минорный канал) переноса энергии от $^1\text{ПАУ}^*$ к C_{60} .

Учитывая известные отличия в электронной структуре фуллеренов C_{70} и C_{60} , представляет интерес изучение влияния этих особенностей на эффективность тушения ЭВС разной природы молекулами C_{70} и C_{60} . В настоящей работе изучена дезактивация ЭВС фуллереном C_{70} в толуоле на примере тушения ФЛ адамантанона ($Ad=O$), ДБА и иона Tb^{3+} , входящего в состав комплекса $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ (где $acac$ – ацетилацетонат).

Чистоту коммерческих фуллеритов C_{70} и C_{60} (99.9%) контролировали элементным анализом, по ИК спектрам поглощения – твердые образцы, УФ

¹⁾e-mail: ink@anrb.ru

и ВЭХ (высокоэффективная хроматография) – растворы C_{60} и C_{70} в толуоле. В работе применяли Ad=O и DBA марки “ХЧ” без дополнительной очистки. Комплекс $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ синтезировали согласно [11]. Растворы Ad=O, DBA и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ готовили растворением кристаллических образцов в толуоле и дезаэрировали током аргона. Для изучения тушения ФЛ к этим растворам добавляли растворы C_{70} и измеряли уменьшение интенсивности максимумов ФЛ (293 К) при 23260 см^{-1} (Ad=O), 22745 см^{-1} (DBA), 18350 см^{-1} (Tb^{3+}). Для сравнения аналогичным образом изучено тушение ФЛ Ad=O фуллереном C_{60} . Регистрация спектров ФЛ с разрешением 2 нм осуществлялась на оригинальном спектрофлуориметре, собранном на базе монохроматора МДР-23, с использованием в качестве детектора света ФЭУ-100. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре Spexord M-40.

Для расчетов интегралов перекрытия (\int_{Over}) спектров ФЛ доноров энергии и спектра поглощения C_{70} применялись компьютерные программы Origin 7.0 и Maple 7.0.

ФЛ растворов Ad=O, DBA и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ обусловлена излучением синглетно-возбужденных состояний $^1Ad=O^*$ [12], $^1DBA^*$ [13] и ЭВС Tb^{3+*} [14]. Добавление C_{70} в растворы Ad=O, DBA и $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ вызывает уменьшение интенсивности ФЛ без изменения исходной концентрации C_{70} (контроль по сохранению интенсивности ВЭЖХ пика C_{70}), то есть падение интенсивности ФЛ не связано с возможными фотохимическими превращениями C_{70} . Уменьшение интенсивности ФЛ не вызвано также и эффектом внутреннего фильтра, связанного с поглощением C_{70} возбуждающего света и ФЛ и, таким образом, обусловлено именно тушением фуллереном C_{70} возбужденных состояний доноров энергии (D^*): $^1Ad=O^*$, $^1DBA^*$ и Tb^{3+*} .

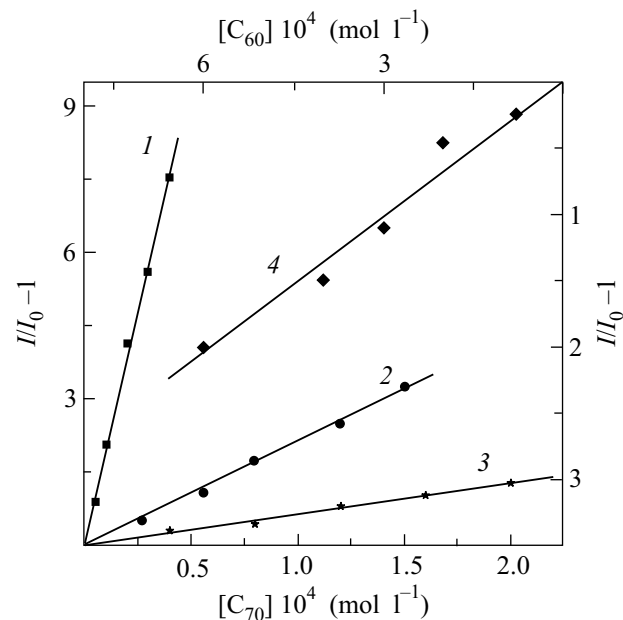
Деактивация D^* может осуществляться путем ПЭ с образованием анион-радикала $C_{70}^{\cdot-}$ или передачи энергии с образованием C_{70}^* . Однако, как установлено ранее [10, 15], перенос электрона по $D^* + C_{60} \rightarrow D^+ + C_{60}^-$ (для $D^* = ^1DBA^*$ и Tb^{3+*}) – процесс эндотермический. Поскольку первые электрохимические потенциалы восстановления C_{70} (-0.97 В) и C_{60} (-0.98 В) практически одинаковы [16], можно заключить, что ПЭ на C_{70} – также процесс эндотермический. Поэтому тушение D^* фуллереном за счет ПЭ можно исключить и отнести его к передаче энергии от D^* к C_{70} .

Как известно, тушение в результате передачи энергии может осуществляться двумя основными путями: за счет статического взаимодействия в комп-

лексе между донором и акцептором энергии и за счет обменно- или индуктивно-резонансного взаимодействия между донором и акцептором энергии без образования комплекса. Первый из этих путей дезактивации можно исключить, так как тушение D^* фуллереном носит динамический характер. Это следует из отсутствия изменений спектров поглощения C_{70} и ФЛ D при их совместном присутствии в растворе. Динамический характер тушения подтверждает также полученная нами линейная зависимость эффективности тушения (I_0/I) ФЛ D от концентрации C_{70} (см. рисунок) в координатах уравнения Штерна-Фольмера (1):

$$I_0/I - 1 = K_{S-F} \cdot [C_{70}] = k_{\text{bim}} \tau_0 [C_{70}], \quad (1)$$

где $[C_{70}]$ – концентрация тушителя, K_{S-F} – константа Штерна-Фольмера, τ_0 – время жизни D^* в отсутствии тушителя.



Штерн-фольмеровские зависимости интенсивности ФЛ доноров энергии от концентрации C_{60} и C_{70} в толуоле при 293 К: 1 – раствор $Tb(acac)_3 \cdot H_2O$ ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ нм}$; 2 – раствор адамантанона ($2.4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ нм}$; 3 – раствор 9,10-дибромантрацена ($1.4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), $\lambda_{\text{exc}} = 348 \text{ нм}$; 4 – раствор адамантанона ($2.4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ нм}$. Кривые 1–3 относятся к нижней и левой шкале, кривая 4 – к верхней и правой шкале

Из наклона штерн-фольмеровских линейных зависимостей определены k_{bim} , которые приведены в таблице. Здесь же даны интегралы перекрытия спект-

ров ФЛ D со спектром поглощения C_{70} (\int_{Over}), рассчитанные по известной формуле Ферстера:

$$\int_{\text{Over}} = \frac{\int_0^{\infty} F_d(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int_0^{\infty} F_d(\nu) d\nu}, \quad (2)$$

где $F_d(\nu)$ – распределение квантовой интенсивности излучения в спектре ФЛ D, $\varepsilon_A(\nu)$ – молярный десятичный коэффициент поглощения акцептора.

Высокие значения k_{bim} также подтверждают, что перенос энергии между D^* и C_{70} осуществляется без образования между ними комплексов. Важно отметить, что полученные для тушения ${}^1\text{DBA}^*$ и ${}^1\text{Ad}=\text{O}^*$ величины k_{bim} являются аномально высокими среди всех известных k_{bim} , характеризующих тушение ЭВС этих и других доноров энергии разными тушителями без образования комплексов между донорами и акцепторами энергии. Действительно, когда значения k_{bim} для других известных систем “ D^* -акцептор” характеризуют как очень большие, то имеется в виду $2 \div 10$ -кратное их превышение по сравнению с диффузионной константой скорости (k_{diff}). В случае тушения ${}^1\text{Ad}=\text{O}^*$ и ${}^1\text{DBA}^*$ фуллереном C_{70} значения k_{bim} превосходят k_{diff} более чем на полтора и три порядка.

Величина $k_{\text{bim}} = 2.48 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для тушения Tb^{3+} фуллереном C_{70} меньше, чем $k_{\text{diff}} = 1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, тем не менее она близка к $k_{\text{bim}} = 5.9 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для самого эффективно из известных тушителей иона Tb^{3+} – красителя бенгальского розового [18].

Как видно из таблицы, тушение одних и тех же D^* фуллереном C_{70} характеризуется большей эффективностью (\sim в 2 раза) по сравнению с C_{60} . К тому же, значения \int_{Over} в случае фуллерена C_{70} заметно превышают \int_{Over} для C_{60} . Ранее нами показано, что в тушение этих же D^* фуллереном C_{60} основной вклад вносит индуктивно-резонансный диполь-дипольный механизм на дальних расстояниях. Согласно теории безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, большая величина \int_{Over} свидетельствует о большей вероятности переноса энергии за счет дальнего диполь-дипольного взаимодействия [19]. Поэтому в качестве одной из причин большей эффективности тушения фуллереном C_{70} можно указать более высокие значениями \int_{Over} для этого фуллерена. Тушение по индуктивно-резонансному механизму трактуется [19] как резонансное взаимодействие двух осцилляторов (донора и акцептора энергии), каждый из которых выступает в качестве индуктора, возмущающего электронную структуру другого.

Поэтому разная дезактивирующая способность C_{70} и C_{60} может быть объяснена разными величинами энергии диполь-дипольного взаимодействия (W), которые находятся в прямой зависимости от дипольных моментов частиц этих молекул (μ_1, μ_2) и вычисляются по формуле:

$$W = \frac{1}{R^3} \{(\mu_1 \mu_2) - \frac{3}{R^3} (\mu_1 R)(\mu_2 R)\}, \quad (3)$$

где R – расстояние между взаимодействующими частицами.

В связи с тем, что условия проведения эксперимента для C_{70} и C_{60} были одинаковы (равные расстояния между D и фуллереном в парах D– C_{60} и D– C_{70}), величины энергии W для указанных пар будут различаться только значениями дипольных моментов самих фуллеренов. Хотя дипольные моменты C_{70} и C_{60} в невозбужденном (синглетном) состоянии в силу высокой симметрии этих молекул равны нулю, их π -электронные системы легко поляризуемы [20]. Поэтому при взаимодействии в системах D^* – C_{70} и D^* – C_{60} дипольные моменты молекул фуллеренов индуцируются возбужденными молекулами D^* . Дипольные моменты молекул доноров энергии, отличные от нуля, возникают в результате их возбуждения за счет поглощения света. Можно предположить, что с увеличением поляризуемости акцептора энергии (молекул фуллеренов) эффективность тушения будет возрастать. В подтверждение этого предположения методом функционала плотности PBE/3z (программа Priroda 2.02+) [21, 22], корректно воспроизводящим строение и энергетические характеристики молекул фуллеренов, были рассчитаны тензоры поляризуемости C_{70} и C_{60} . Полученные тензоры приводили к диагональному виду согласно [23] и затем вычисляли величину средней поляризуемости молекулы α по формуле

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (4)$$

где $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ – компоненты диагонализированного тензора поляризуемости.

Найдено, что величины α для фуллеренов C_{70} и C_{60} равны 102.7 \AA^3 и 82.7 \AA^3 , соответственно. Расчетное значение средней поляризуемости C_{60} хорошо коррелирует с экспериментальным значением ($\sim 80 \text{ \AA}^3$), приведенным в литературе [24]. Таким образом, большую эффективность тушения ЭВС фуллереном C_{70} можно связать с большим значением средней поляризуемости молекулы C_{70} .

Величины α для C_{70} и C_{60} заметно больше по сравнению со многими другими молекулами [23]. Поэто-

Значения k_{bim} и f_{Over} , характеризующие тушение ФЛ разных доноров энергии фуллеренами C_{70} и C_{60} ^{a)} в толуоле при 293 К

Донор энергии	Акцептор энергии	τ_0 , нс (донора энергии)	k_{bim} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$f_{\text{Over}} \cdot 10^{14}$
Tb ³⁺ *	C ₇₀	7.69·10 ⁵ ^{b)}	(2.48±0.02)·10 ⁸	1.32
	C ₆₀		(1.2±0.12)·10 ⁸ ^{b)}	0.67 ^{b)}
¹ Ad=O*	C ₇₀	9 ^{c)}	(7.11±0.17)·10 ¹¹	2.41
	C ₆₀		(3.79±0.02)·10 ¹¹	0.18
¹ DBA*	C ₇₀	1.8 ^{d)}	(1.18±0.02)·10 ¹³	2.47
	C ₆₀		(6.78±0.15)·10 ¹² ^{a)}	0.09 ^{a)}

a), b), c) и d) – данные работ [10, 15, 12, 17], соответственно.

му можно сделать вывод, что необычно высокая эффективность фуллеренов в качестве тушителей ЭВС разной природы по диполь-дипольному механизму обусловлена их высокой поляризуемостью. Аномально высокая эффективность и универсальность фуллеренов в качестве тушителей ЭВС разной химической природы за счет передачи энергии на молекулы C₇₀ и C₆₀ позволяют характеризовать это тушение как новое свойство фуллеренов и предопределяют необходимость учета этой дезактивации ЭВС в совокупности других процессов, протекающих в фотоактивных фуллеренсодержащих системах.

1. М. А. Юровская, И. В. Трушков, Изв. АН, Сер. хим. **3**, 343 (2002).
2. L. W. Tull and A. Kost, Nature **356**, 222 (1992).
3. M. Kaiser, J. Reichenbach, H. J. Byrne et al., Solid State Comm. **81**, 261 (1992).
4. J. Mort, K. Okumura, M. Machonkin et al., Chem. Phys. Lett. **186**, 281 (1991).
5. T. N. Yamakoshi, T. Yagami, S. Sueyoshi et al., J. Org. Chem. **61**, 7236 (1996).
6. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, УФН **165**, 977 (1995).
7. M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori et al., Chem. Lett. **8**, 721 (1999).
8. Р. Н. Нурмухаметов, Л. В. Волкова и др., Докл. АН **331**, 323 (1993).
9. Л. В. Волкова, Р. Н. Нурмухаметов, К. А. Маилян и др., Химическая физика **13**, 3 (1994).
10. Р. Г. Булгаков, Д. И. Галимов, Изв. АН, Сер. хим. **3**, 432 (2007).
11. N. Filipescu, W. F. Sager, and F. A. Serafin, J. Phys. Chem. **68**, 3324 (1964).
12. Г. Л. Шарипов, В. П. Казаков, Г. А. Толстиков, Химия и хемилюминесценция 1, 2 – диоксетанов, М.: Наука, 1990, с. 288.
13. Р. Ф. Васильев, А. А. Вичутинский, А. С. Черкасов, Докл. АН **149**, 124 (1963).
14. Р. Г. Булгаков, С. П. Кулешов, А. Н. Зузлов и Р. Р. Вафин, Изв. АН, Сер. хим. **12**, 2602 (2004).
15. Р. Г. Булгаков, Д. И. Галимов, Ю. Г. Пономарева и др., Изв. АН, Сер. хим. **6** 921 (2006).
16. C. A. Reed and R. D. Bolskar, Chem. Rev. **100**, 1075 (2000).
17. Г. О. Беккер, Введение в фотохимию органических соединений, Ленинград, Химия, 1976, с. 384.
18. Т. А. Шахвердов, В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскоп. **33**, 941 (1972).
19. В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов и др., Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, Ленинград, Наука, 1977, с. 312.
20. В. В. Роткин, Р. А. Сурис, ФТТ **40**, 913 (1998).
21. Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк, Изв. АН **3**, 804 (2005).
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
23. В. М. Татевский, Строение молекул, М.: Химия, 1977, с. 512.
24. В. А. Мальцев, О. А. Нерушев, С. А. Новопапин и др., Письма в ЖЭТФ **57**, 634 (1993).