

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

И. А. Лисовская и М. В. Алфимов

Методом рентгенолюминесценции исследуется механизм образования триплетных молекул в органических стеклах. На основании изучения зависимости рентгенофлуоресценции и рентгенофосфоресценции нафталина- d_8 , содержащегося в толуоле, от его концентрации в растворе и концентрации октена-1 показано, что основным механизмом образования триплетных и синглетных молекул нафталина- d_8 является перенос на добавку энергии соответственно с триплетных и синглетных возбужденных состояний толуола. Триплетные возбужденные состояния толуола образуются из синглетных в результате синглет-триплетной конверсии. Спектры рентгенолюминесценции твердых растворов нафталина- d_8 в метилциклогексане объяснены в предположении о переносе синглетных возбуждений и зарядов от матрицы на добавку.

Известно [1], что при радиолизе твердых растворов ароматических молекул в толуоле и метилциклогексане (МЦГ) наблюдается эффективное образование триплетных молекул добавки, связанное с переносом энергии от матрицы. Исследование радиофлуоресценции и радиофосфоресценции твердых растворов, как следует из работ [2-4], дает большую информацию о механизме переноса энергии от матрицы на добавку.

В работе [5] было предпринято изучение радиолюминесценции растворов нафталина- d_8 в толуоле при возбуждении электронами (14 кэВ), однако необходимость использования больших мощностей дозы облучения (~1 Мрад/мин.) приводила к быстрому накоплению продуктов радиолиза, искажающих первичную картину радиолиза.

Настоящая работа посвящена выяснению механизма образования триплетных молекул добавки при рентгеновском возбуждении в твердых растворах (мощность дозы облучения составляла — 3 рад/мин.). Объектами исследования являются замороженные растворы (77° К) нафталина- d_8 в толуоле, МЦГ, спирт-эфирной смеси (1 : 1). Спектр люминесценции образцов при возбуждении УФ светом (лампа ДРШ-1000, монохроматор ЗМР-3) и рентгеновским излучением (аппарат УРС-55А) регистрировался на установке, состоящей из монохроматора МДР-2, усилителя переменного тока ВШ-4, фотоумножителя ФЭУ-39 и самописца ЭПП-09.

При возбуждении рентгеновским излучением растворов нафталина- d_8 в толуоле наблюдается спектр люминесценции, характерный для нафталина- d_8 . Однако в отличие от спектра фотолюминесценции ($\lambda_b = 290$ нм)

доля фосфоресценции $r_p = \frac{I_{\text{фосф.}}}{I_{\text{фл.}}}$ значительно больше.

Величины, характеризующие возрастание доли фосфоресценции в спектре рентгенолюминесценции по сравнению со спектром фотолюминесценции — $R_p = r_p/r_{\text{ф}} (\lambda_b = 290 \text{ нм})$, для всех изученных растворов приведены в таблице. Как видно из таблицы, самое большое значение $R_p = 8$ наблюдается для раствора в толуоле.

Для случая спирт-эфирной матрицы наблюдалась только слабая фосфоресценция. Оценка величины R сделана в предположении, что флуоресценция лежит на уровне шума.

Матрица	$R_{\text{свс.}}^{\text{свс.}}(\lambda_{\text{в}} = 252 \text{ нм})$	$R_{\text{р}}$	$I_{\text{фосф.}}^{\text{отн.}}$	$I_{\text{фл.}}^{\text{отн.}}$
Толуол *	7	8	—	—
Толуол **	6	6	1.0	1.0
МЦГ **	—	2.2	0.06	0.3
Спирт + эфир**	—	3	0.025	0.04

* Концентрация нафталина- d_8 $C_{\text{н}} = 10^{-3}$ М.
 ** Концентрация нафталина- d_8 $C_{\text{н}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М.

В таблице приведены также относительные значения интенсивностей радиофлуоресценции. Видно, что эти значения располагаются в ряду $I_{\text{тол.}} > I_{\text{МЦГ}} \geq I_{\text{сп.}}$.

Известно [1], что абсолютные значения радиационных выходов триплетного нафталина в толуоле и спирте равны $G^T = 6$ и $G^T \leq 0.02$ соответственно. Соотношение их согласуется с приведенными в таблице значениями относительной радиофлуоресценции.

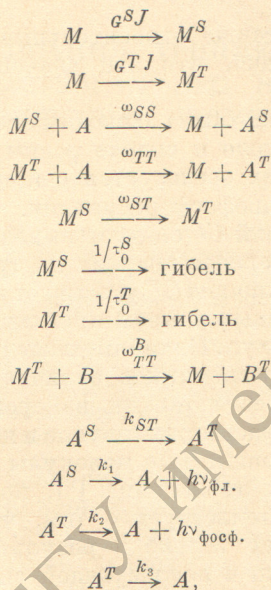
Из приведенных значений G^T следует вывод о том, что в спирт-эфирной матрице отсутствует перенос энергии на триплетный уровень нафталина. Тогда наблюдаемая величина G^T указывает на то, что при прямом возбуждении нафталина электронным ударом происходит преимущественное образование триплетных молекул. Из таблицы следует, что в случае толуола и МЦГ значения радиофлуоресценции в отличие от радиофосфоресценции близки. Это согласуется с результатами измерений радиолюминесценции дифенилосазола в жидких растворах толуола и циклогексана [6]. Поскольку для растворов в толуоле триплетные молекулы добавки образуются в результате переноса энергии от матрицы [1], полученное значение $R_{\text{р}} = 8$ для этих растворов свидетельствует о том, что триплетные молекулы нафталина- d_8 образуются не только в результате переноса энергии на синглетный уровень добавки и последующей синглет-триплетной конверсии (при этом $R = 1$), но и в результате прямого переноса энергии на триплетный уровень добавки. Такими дополнительными каналами заселения триплетного уровня добавки могут быть: триплет-триплетный перенос энергии и перенос заряда на добавку и последующая рекомбинация катион-радикала добавки с электроном. Для выбора между предположенными механизмами было изучено поведение рентгенофлуоресценции и рентгенофосфоресценции нафталина- d_8 при введении в раствор акцептора триплетных возбуждений толуола.

Таким акцептором триплетных возбуждений толуола является октен-1. Согласно работе [7], олефины при введении в толуол акцептируют его триплеты и не акцептируют синглеты. С другой стороны, известно, что потенциал ионизации олефинов больше, чем у толуола, и можно считать, что они, так же как этилен, обладают отрицательным сродством к электрону [8]. Таким образом, октен-1 в толуоле не будет акцептировать ни синглетные возбуждения, ни дырки, ни электроны. На рис. 1 приведены зависимости $R_{\text{р}}$ для растворов толуола с различным содержанием нафталина- d_8 . На этом же рисунке приведена зависимость $R_{\text{свс.}}^{\text{свс.}}$ от концентрации октена-1 для случая возбуждения раствора (10^{-3} М нафталина- d_8) светом в полосе поглощения толуола ($\lambda = 254$ нм). Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации октена-1 $R_{\text{р}}$ уменьшается. Значение $R_{\text{р}}$ при больших концентрациях октена-1 (~ 1 М) для растворов с различным содержанием нафталина- d_8 приблизительно одинаково и равно 0.3. Поскольку акцептор триплетов толуола снижает только концентрацию триплетов нафталина- d_8 и при этом R уменьшается в 5 раз и приближается к значению, характерному для «обычной» люминесценции (когда триплеты образуются в результате синглет-триплетной конверсии), то основным механизмом образования триплетов добавки является триплет-триплетный перенос энергии от толуола. Корреляция в поведении $R_{\text{р}}$ и $R_{\text{свс.}}^{\text{свс.}}$, наблюдаемая выше, приводит к предположению, что в случае радиолиза,

как и при сенсбилизации, основным источником триплетов толуола являются синглетные возбуждения толуола. Долю триплетов, образовавшихся из синглетов, согласно [9], можно оценить из концентрационной зависимости.

На таком пути рождения триплетных возбуждений толуола рентгенолюминесценции будет описываться своеобразной концентрационной зависимостью, характерной для сенсбилизированного фотолиза [9].

Кинетическую схему процесса образования триплетных и синглетных состояний нафталина при возбуждении растворов в толуоле рентгеновским излучением можно представить следующим образом:



где M , M^S , M^T (A , A^S , A^T) — молекулы толуола (нафталина) в основном, первом возбужденном синглетном и триплетном состояниях соответственно; B — акцептор триплетов (октен-1); J — мощность дозы облучения. Из приведенной схемы следует, что

$$I_{\text{фл.}} = \frac{q_{\text{фл.}} \omega_{SS} [A]}{\omega_{SS} [A] + 1/\tau_0^S} G^S J, \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 I_{\text{фосф.}} = q_{\text{фосф.}} J [A] &\left\{ \frac{G^T \omega_{TT}}{\omega_{TT} [A] + 1/\tau_0^T + \omega_{TT}^B [B]} + \right. \\
 &+ \left. \frac{\omega_{TT} \omega_{ST} G^S}{(\omega_{TT}^B [B] + \omega_{TT} [A] + 1/\tau_0^T)(\omega_{SS} [A] + 1/\tau_0^S)} + \frac{\omega_{SS} G^S}{\omega_{SS} [A] + 1/\tau_0^S} \right\}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_p = 1 + \frac{\omega_{ST} \omega_{TT}}{\omega_{SS} (\omega_{TT} [A] + 1/\tau_0^T + \omega_{TT}^B [B])} + \\
 + \frac{G^T \omega_{TT}}{G^S \omega_{SS}} \frac{\omega_{SS} [A] + 1/\tau_0^S}{\omega_{TT} [A] + 1/\tau_0^T + \omega_{TT}^B [B]}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Отсюда видно, что зависимость R_p от концентрации акцептора триплетов (B) в координатах $1/(R-1) - [B]$ изображается прямой линией. Действительно, зависимости рис. 1, построенные в этих координатах, спрямляются. Это дает возможность оценить константу захвата триплетного возбуждения толуола молекулой октена-1 $\omega_{TT}^B = 6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{сек.}^{-1}$, т. е. более чем на порядок меньше, чем константа захвата триплетного возбуждения толуола нафталином $-d_8$. Зависимость $I_{\text{фл.}}$ добавки от кон-

центрации последней в растворе описывается формулой Штерна—Фольмера, а $I_{\text{фосф.}}$ более сложным выражением (2).¹

Экспериментальные зависимости рентгенофлуоресценции и рентгенофосфоресценции нафталина- d_8 от его концентрации в толуоле приведены

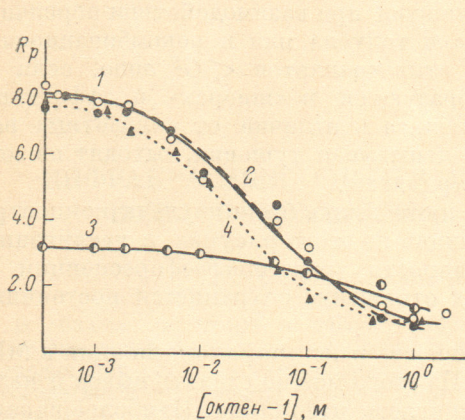


Рис. 1. Зависимость отношения фосфоресценции нафталина- d_8 к его флуоресценции от концентрации октена-1 в толуоле при рентгеновском возбуждении растворов с различным содержанием нафталина- d_8 .

1 — 10^{-3} М, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$ М, 3 — $2 \cdot 10^{-2}$ М; 4 — возбуждение в полосе поглощения толуола, концентрация нафталина- d_8 — 10^{-3} М.

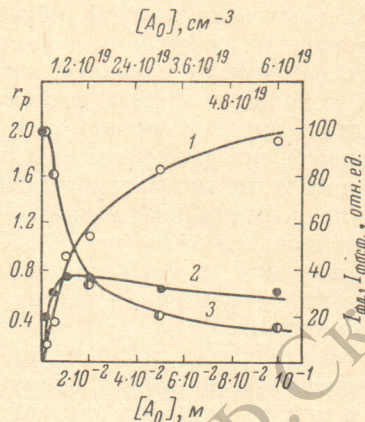


Рис. 2. Концентрационная зависимость флуоресценции (1), фосфоресценции (2) и их отношения $I_{\text{фосф.}}/I_{\text{фл.}} = r_p$ (3) нафталина- d_8 в толуоле при рентгеновском возбуждении.

на рис. 2 (соответственно кривые 1 и 2). Приведенная зависимость $I_{\text{фл.}}$ хорошо описывается формулой (1) и спрямляется в координатах $1/I_{\text{фл.}}$ — $1/[A]$ (рис. 3). Константа синглет-синглетного переноса, оцененная из

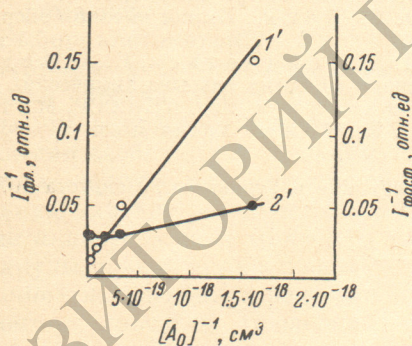


Рис. 3. Анаморфоза концентрационной зависимости флуоресценции и фосфоресценции (рис. 2).

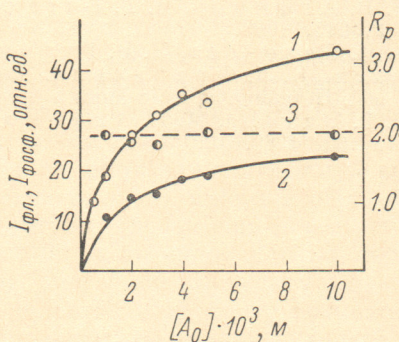


Рис. 4. Концентрационная зависимость флуоресценции (1), фосфоресценции (2) и R_p (3) нафталина- d_8 в МЦГ при возбуждении рентгеновским излучением.

этой зависимости, $w_{SS} = 10^{-12}$ см³/сек. (при $\tau_0^S = 1.5 \cdot 10^{-7}$ сек.). Зависимость $I_{\text{фосф.}}$ от концентрации нафталина- d_8 в принятых координатах нелинейна и совпадает с зависимостью стационарной концентрации триплетных молекул, полученной методом ЭПР [1]. Характер зависимости аналогичен сенсibilизированной фосфоресценции нафталина- d_8 для этого же раствора. Из выражения (3) при $[A] \rightarrow \infty$ следует, что $G^T = G^S (R_p^\infty - 1) q_{ST}^2$

¹ Здесь мы предполагаем, что триплеты толуола образуются как в результате ST-конверсии, так и в других процессах.

² q_{ST} — квантовый выход синглет-триплетной конверсии нафталина.

Поскольку в пределах точности эксперимента $R_p^\infty \approx 1 \div 2$, то $G^T \approx (0 \div 0.5)G^S$. Таким образом, из концентрационной зависимости следует, что наблюдаемый высокий радиационный выход триплетных молекул нафталина- d_8 обусловлен захватом тех триплетных возбуждений толуола, которые образуются при синглет-триплетной конверсии. Отсутствие заметного вклада триплетных возбуждений, образовавшихся при взаимодействии первичных и вторичных электронов с молекулами толуола или в рекомбинационных процессах, может означать, что G^T этих триплетов $< G^S$ либо, если G^T этих триплетов велик, что они образуются в «шпорах» и эффективно тушатся другими продуктами радиолитического распада в отличие от синглетных возбуждений, которые, практически не испытывая тушения, выходят из зоны тушения и только затем рождают триплеты.

Для раствора нафталина в МЦГ нами также была изучена концентрационная зависимость (рис. 4). Как видно из этого рисунка, с увеличением концентрации нафталина интенсивность рентгенофлуоресценции и рентгенофосфоресценции растет, а их отношение сохраняется постоянным и равным 0.5.

Как следует из таблицы, интенсивность рентгенофлуоресценции в МЦГ сравнима с ее значением в толуоле. Из этого можно сделать вывод о наличии в системе переноса энергии на синглеты нафталина. Наиболее вероятным механизмом переноса энергии является миграция синглетных возбуждений по МЦГ. Отличие R_p от единицы для МЦГ можно объяснить переносом и последующей рекомбинацией на добавке зарядов.

Литература

- [1] М. В. Алфимов. Канд. дисс., М., 1967.
- [2] Ю. Б. Шекк, М. В. Алфимов. Химия высоких энергий, 1, 239, 1967.
- [3] И. Г. Каплан, И. А. Лисовская. Сб. трудов VI Сибирского совещ. по спектр. Изд. «Наука», М., 1970.
- [4] В. Вросклеhorst, G. Porter, J. M. Jofes. J. Chem. Phys., 68, 203, 1964.
- [5] И. Г. Батеха, М. В. Алфимов, Ю. Б. Шекк. Химия высоких энергий, 3, 282, 1969.
- [6] К. А. Ковырзина, И. М. Розман. Опт. и спектр., 12, 248, 1968.
- [7] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк. Химия высоких энергий, 2, 215, 1968.
- [8] В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Фрайкевич. Справочник «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону». Изд. АН СССР, М., 1962.
- [9] И. Г. Батеха, М. В. Алфимов, Ю. Б. Шекк. Химия высоких энергий, 3, 68, 1969.

Поступило в Редакцию 20 августа 1970 г.