

О ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПРИ ТУШЕНИИ КИСЛОРОДОМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ АДСОРБАТОВ

И. А. Захаров, Т. И. Гришаева и В. Б. Алесковский

Показано, что значительное уменьшение интенсивности послесвечения адсорбатов в результате динамического тушения кислородом нередко не сопровождается соответствующим уменьшением измеряемого времени жизни. Эти аномалии связываются с тем, что молекулы красителя или продукты фотодиссоциации могут в той или иной мере попадать в труднодоступные для кислорода микропоры и возникает некоторое распределение центров люминесценции по относительной чувствительности к кислороду. В соответствии с этим изменение пористой структуры исходных сорбентов изменяет и характер тушения. Для обычно наблюдаемого бета-распределения центров люминесценции по относительной чувствительности получено выражение для оценки предела уменьшения времени жизни. Рассчитанные по этому выражению величины удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

В широкой области давлений кислорода тушение послесвечения адсорбат-фосфоров не подчиняется, как правило, закону Штерна—Фольмера [1-7]. В литературе высказываются весьма различные мнения о причинах наблюдаемых аномалий [1, 4, 5]. Более того до настоящего времени нерешенным остается вопрос о типе тушения. Различают, как известно [8], динамическое и статическое тушение. Критерием для различия этих двух типов тушения служит обычно наличие или отсутствие влияния тушителя на время жизни центра люминесценции. В работе [3] при тушении послесвечения некоторых адсорбат-фосфоров кислородом было замечено уменьшение времени жизни лишь до известного предела. Розенберг и Хумфриез [5], исследуя тушение кислородом фосфоресценции триафлавина, адсорбированного силикагелем, не обнаружили никаких изменений во временах жизни. Это привело авторов к заключению о статической природе тушения. Однако модель статического тушения позволила объяснить экспериментально наблюдаемое изменение относительной интенсивности только в очень узкой области давлений кислорода. Ишида и др. [9] нашли, что при тушении кислородом фосфоресценции адсорбированных на силикагеле бифенила, нафталина и α -хлорнафталина времена жизни изменяются не столь значительно, как интенсивности. Чем меньше было исходное время жизни активатора, тем меньше оно уменьшалось при тушении. Время жизни наиболее коротко живущего активатора (α -хлорнафталина) вообще не изменялось, несмотря на значительное уменьшение относительной интенсивности.

Авторы [9] предполагают, что в случае α -хлорнафталина имеет место статическое тушение. Предположение о статической природе кислородного тушения послесвечения адсорбат-фосфоров противоречит, однако, большой совокупности известных экспериментальных наблюдений: высокой эффективности тушения [10, 11], пропорциональному увеличению исходного времени жизни и чувствительности к тушению при охлаждении [2, 12], закономерному понижению чувствительности к тушению по мере уменьшения кислородопроницаемости полимеров [13] и т. д. Это явное противо-

речие ранее не обсуждалось в литературе, а между тем определенность в вопросе о типе тушения несомненно способствовала бы выяснению механизма этого важного и в практическом отношении явления.

В настоящей работе показано, почему значительное уменьшение интенсивности послесвечения адсорбатов в результате динамического тушения кислородом нередко не сопровождается соответствующим уменьшением измеряемого времени жизни. Наиболее полно было исследовано тушение кислородом послесвечения адсорбатов триафлавина (ТПФ) на различных силикагелях. Эксперименты с другими активаторами и сорбентами привели к подобным же результатам [7]. Свойства исходных сорбентов и методика получения адсорбатов подробно описаны в работах [2, 3, 7]. Измерения характеристик послесвечения осуществляли с помощью однодискового фосфороскопа. Диск имел вырез $\sim 180^\circ$ и вращался со скоростью 600 об./мин., чередуя периоды возбуждения и регистрации. Среднее значение фототока ФЭУ-27 регистрировалось самописцем ЭППВ-60, мгновенное же значение измерялось на экране осциллографа С1-19Б. Так как период обращения диска превышал время жизни свечения в присутствии кислорода, фосфороскоп можно было считать медленным. Если закон Штерна—Фольмера выполняется, то в случае фосфороскопа такого типа мгновенная интенсивность свечения $I_M(p, t)$ при некотором давлении кислорода p в период регистрации будет убывать со временем t , согласно

$$I_M(p, t) = \frac{I_M(0, 0)}{1 + bp} e^{-\frac{t}{\tau_0(1+bp)}}, \quad (1)$$

где b — чувствительность послесвечения к кислороду, а τ_0 — время жизни послесвечения в отсутствие кислорода. Наблюдая процесс затухания на экране осциллографа, нетрудно определить время жизни послесвечения τ при любом давлении кислорода p , причем должно соблюдаться соотношение

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + bp}. \quad (2)$$

Так как затухание нередко неэкспоненциально, измеряемое таким образом время жизни зависит не только от давления кислорода p , но, вообще говоря, и от момента регистрации t . В нашем случае измерения $\tau(p, t)$ относились к моменту 0.025 сек. после прекращения возбуждения, т. е. измерялось $\tau(p, 0.025)$. Интегрируя функцию (1) по t , для медленного фосфороскопа получаем, что измеряемая самописцем средняя интенсивность послесвечения I должна убывать при увеличении давления кислорода p согласно

$$I = \frac{I_0}{(1 + bp)^2}. \quad (3)$$

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных данных по изменению средней интенсивности и времени жизни при тушении кислородом послесвечения адсорбата триафлавина на силикагеле силохром-2

p_{O_2} , мм рт. ст.	$\frac{I_0}{I}$	$\frac{\tau_0}{\tau}$	$\sqrt{\frac{I_0}{I}}$	$\frac{1 + bp}{b = 8 \cdot 10^3}$, мм рт. ст. ⁻¹
$1.59 \cdot 10^{-5}$	1.32	1.22	1.15	1.13
$2.51 \cdot 10^{-5}$	1.45	1.29	1.21	1.20
$3.98 \cdot 10^{-5}$	1.79	1.40	1.34	1.32
$6.31 \cdot 10^{-5}$	2.19	1.56	1.48	1.51
$1.00 \cdot 10^{-4}$	3.02	1.84	1.74	1.80
$1.59 \cdot 10^{-4}$	4.46	2.22	2.12	2.27
$2.51 \cdot 10^{-4}$	10.00	2.85	3.16	3.00
$3.98 \cdot 10^{-4}$	22.80	3.94	4.78	4.19

Сравнивая (2) и (3), видим, что при выполнении закона Штерна—Фольмера должно соблюдаться соотношение

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \sqrt{\frac{I_0}{I}}. \quad (4)$$

Действительно, при тушении послесвечения адсорбатов, полученных на основе силикагелей с однородной поверхностью, все эти соотношения выполняются (рис. 1, кривые 1 и табл. 1). Так вели себя адсорбаты триафлавина на основе различных силихромов и на основе образцов, полученных гидротермальной обработкой промышленного крупнопористого силикагеля марки ШСК и синтетического силикагеля 2А. Это безусловно указывает на динамическую природу кислородного тушения. Структура указанных силикагелей построена из крупных глобул, микропор мало и практически вся поверхность легко доступна для кислорода. Однако если адсорбаты получать на основе силикагелей с развитой системой микропор, при тушении наблюдаются совсем иные закономерности. Средняя интенсивность падает, согласно [6, 7]

$$I = \frac{I_0}{(1 + bp)^{\theta}}, \quad (5)$$

а время жизни уменьшается лишь до некоторого предела (рис. 1, кривые 2). Так вели себя адсорбаты триафлавина на основе различных микропористых стекол, продуктов, полученных выщелачиванием магния из силиката магния и магниевых силикагелей, тонкопористых синтетических силикагелей, полученных гидролизом SiCl_4 . Такой же характер тушения наблюдается и в случае адсорбатов триафлавина, акридинового оранжевого, родаминов 6Ж и С на основе разнороднопористого силикагеля ШСК, если использовать небольшие концентрации активатора, так как при сорбции из очень разбавленных растворов происходит заполнение

главным образом микропор. Исследование кислородного тушения люминесценции адсорбатов различной структуры [6, 7] показало, что аномалии тушения возникают в результате различной доступности центров люминесценции для кислорода. Молекулы красителя или продукты фотодиссоциации могут в той или иной мере попадать в труднодоступные для кислорода микропоры и возникает некоторое распределение центров люминесценции по относительной чувствительности к кислороду γ . Суммарное свечение I_0 в этом случае состоит из долей dI_0/I_0 , каждая из которых имеет свою относительную чувствительность к кислороду γ и тушится согласно формулам (1)—(4). Так как [14]

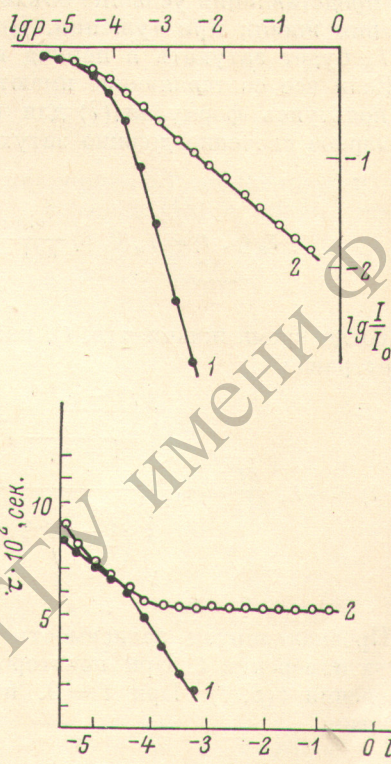


Рис. 1. Тушение кислородом послесвечения адсорбатов триафлавина на основе силихрома-2 (1) и аэросила—300 (2).

Адсорбат силихром-2—ТПФ получен сорбцией из раствора, адсорбат аэросил-300—ТПФ—вакуумным напылением.

$$\frac{1}{(1 + bp)^{\theta}} = \frac{\Gamma(2)}{\Gamma(2 - \theta) \Gamma(\theta)} \int_0^{\infty} \frac{x^{1-\theta} dx}{(x + 1 + bp)^2} = \frac{\sin \pi \theta}{\pi(1 - \theta)} \int_0^1 \frac{(1 - \gamma)^{1-\theta} d\gamma}{(1 + \gamma bp)^2}, \quad (6)$$

то экспериментальной зависимости вида (5) отвечает бэта-распределение [15] центров люминесценции по относительной чувствительности к кислороду γ

$$\frac{dI_0}{d\gamma} = \frac{\sin \pi\theta}{\pi(1-\theta)} \left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)^{1-\theta}. \quad (7)$$

Действительно, такого типа распределение характерно для адсорбционных процессов [16, 17]. Так как при прочих равных условиях характер распределения зависит от структуры сорбента, экспериментально определяемое θ для сорбентов различной структуры различно [6, 7]. Развиваемые представления успешно объясняют и характер изменения измеряемого времени жизни при тушении. Действительно, каждая из составляющих dI_0/I_0 будет затухать в период измерения согласно формуле вида (1).

Если все составляющие имеют одно и то же исходное время жизни τ_0 , то, пользуясь формулой (7) для плотности распределения, получаем, что суммарное свечение должно затухать в период измерения согласно

$$I_M(p, t) = I_M(0, 0) \frac{\sin \pi\theta}{\pi(1-\theta)} \int_0^1 \frac{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)^{1-\theta}}{1+\gamma bp} e^{-\frac{t}{\tau_0}(1+\gamma bp)} d\gamma. \quad (8)$$

Тогда время жизни $\tau(p, t)$, измеренное в некоторый момент затухания, будет равно

$$\tau(p, t) = -I_M \frac{dt}{dI_M} = \tau_0 \frac{\int_0^1 \left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)^{1-\theta} e^{-\frac{t}{\tau_0}\gamma bp} d\gamma}{\int_0^1 \left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)^{1-\theta} e^{-\frac{t}{\tau_0}\gamma bp} d\gamma} = \tau_0 \frac{\int_0^\infty \frac{x^{1-\theta} e^{-\frac{t}{\tau_0} \frac{bp}{x+1}}}{(x+1)(x+1+bp)} dx}{\int_0^\infty \frac{x^{1-\theta} e^{-\frac{t}{\tau_0} \frac{bp}{x+1}}}{(x+1)^2} dx}. \quad (9)$$

Проанализируем зависимость (9). При $p=0$ $\tau = \tau_0$, независимо от момента измерения t . При некотором $p \neq 0$ результат зависит от момента t измерения $\tau(p, t)$. При $t=0$, пользуясь преобразованием Стилтеса [14], получаем

$$\tau(p, 0) = \tau_0 \frac{(1+bp)^{1-\theta} - 1}{(1-\theta)bp}. \quad (10)$$

При $t \rightarrow \infty$ в интегралах формулы (9) весома только область больших $x \simeq \frac{tbp}{\tau_0} \gg 1 + bp$ и, пренебрегая $(1+bp)$ по сравнению с x в знаменателе верхнего подынтегрального выражения, получаем $\tau(p, \infty) = \tau_0$ независимо от p . При некотором конечном t/τ_0 и больших p , таких, что $tbp/\tau_0 \gg 1$, в интегралах весома только область больших $x \gg 1$. В этом случае единицей по сравнению с x в подынтегральных выражениях можно пренебречь. Тогда получаем [14]

$$\tau(\infty, t) \simeq \tau_0 \frac{\int_0^\infty \frac{x^{-\theta} e^{-\frac{t}{\tau_0} \frac{bp}{x}}}{x+bp} dx}{\int_0^\infty \frac{x^{-\theta-1} e^{-\frac{t}{\tau_0} \frac{bp}{x}}}{x} dx} = \tau_0 \frac{\Gamma\left(1-\theta, \frac{t}{\tau_0}\right)}{e^{-\frac{t}{\tau_0}} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-\theta}} = \tau_0 \frac{\Gamma(1-\theta) - \int_0^{\frac{t}{\tau_0}} e^{-z} z^{-\theta} dz}{e^{-\frac{t}{\tau_0}} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-\theta}}. \quad (11)$$

При $t/\tau_0 < 1$ в неполной гамма-функции можно заменить $e^{-z} = 1 - z$, тогда формула (11) преобразуется в соотношение

$$\tau(\infty, t) = \tau_0 \frac{\Gamma(1-\theta) - \frac{\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1-\theta}}{1-\theta} + \frac{\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{2-\theta}}{2-\theta}}{e^{-\frac{t}{\tau_0}} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-\theta}} \quad (12)$$

Действительно, как видно из табл. 2, время жизни при тушении уменьшается именно до этого предела и далее от концентрации кислорода не зависит. Чем меньше τ_0 при одном и том же t , тем меньше от τ_0 отличается предел, до которого уменьшается измеряемое время жизни, как это и наблюдалось авторами работы [9].

Если микропор в сорбенте мало, то только часть c свечения тушится согласно формуле (5). Тушение в этом случае имеет вид, изображенный на рис. 2, а, и описывается формулой

$$I = I_0 \left[\frac{1-c}{(1+bp)^2} + \frac{c}{(1+bp)^\theta} \right] \quad (13)$$

Если c мало, то при малых давлениях кислорода p тушение практически описывается только первым слагаемым в формуле (13) и время жизни

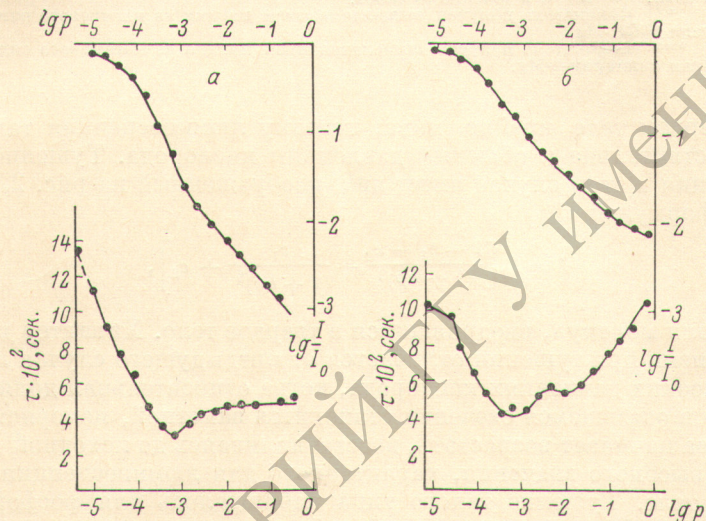


Рис. 2. Тушение кислородом послесвечения различных адсорбат-фосфоров.

а — адсорбат ШСК—1SiO₂—ТПФ. Фосфор получен сорбцией красителя из раствора. Исходный силикагель ШСК—1SiO₂ — продукт однократной обработки ШСК парами SiCl₄ с последующим гидролизом [19]. б — адсорбат Al₂O₃-уранин. Фосфор получен сорбцией красителя свежеприготовленной гидроокисью алюминия с последующим прокаливанием при 250° С.

уменьшается согласно (2). Однако при увеличении p первое слагаемое в формуле (13) уменьшается быстрее второго и относительная доля второго слагаемого в остающемся свечении увеличивается. Поэтому при дальнейшем увеличении p измеряемое время жизни перестает уменьшаться и, далее, увеличиваясь, выходит на предел, характерный для второго слагаемого и определяемый формулой (12). Такой характер тушения мы наблюдали у адсорбатов триафлавина на основе ШСК и его модифицированных образцов, однороднопереходнопористых силикагелей типа СВ [18], алюмосиликагелей с различным содержанием Al, калиевых и магниевых силикагелей, а также у адсорбатов уранина на основе окиси алюминия, гидроокиси магния и т. д.

Если сорбент способен хоть в небольшой степени набухать, то при высушивании адсорбата часть молекул активатора оказывается заключенной непосредственно в твердое тело. Подвижность и растворимость кисло-

Таблица 2

Сопоставление экспериментального предела уменьшения времени жизни при тушении $\tau(\infty, t)_{\text{эксп.}}$ с рассчитанным по формуле (12) для ряда адсорбатов триафлавина на различных силикагелях. Тушение послесвечения этих адсорбатов носит аномальный характер, изображенный на рис. 1 (кривые 2), и описывается формулой (5). Для применявшегося флюороскопа $t = 0.025$ сек.

Силикагель	θ	$\tau_0 \cdot 10^2$, сек.	$\tau(\infty, t)_{\text{эксп.}} \cdot 10^2$, сек.	$\tau(\infty, t)_{\text{расч.}} \cdot 10^2$, сек.
Силикагель-7 *	0.89	5.6	3.4	3.2
Микропористое стекло	0.78	5.6	3.4	3.0
Силикагель-31 **	0.69	13.3	5.0	5.4
Силикагель-14 ***	0.60	11.2	4.8	5.3
ШСК	0.53	8.4	4.8	4.8
Аэросил-300	0.43	9.0	5.3	5.5
Силикагель-15 ****	0.34	12.3	8.0	7.7

* Силикагель получен гидролизом SiCl_4 . Интермицеллярная вода в свежеприготовленном геле замещена уксусным ангидридом.

** Силикагель получен обработкой ШСК парами воды при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм., 180–200° С в течение 36 часов.

*** Силикагель получен выщелачиванием магния из магниевых силикагелей ШСК-Mg.

**** Силикагель получен выщелачиванием магния из магниевых силикагелей силохром-2-Mg.

рода в твердом теле крайне мала, поэтому люминесценция таких молекул нечувствительна к обычным давлениям кислорода. Тушение суммарного свечения в этом случае имеет вид, изображенный на рис. 2, б, и описывается формулой

$$I = I_0 \left[\frac{1 - c_1 - c_2}{(1 + bp)^2} + \frac{c_1}{(1 + bp)^{\theta}} + c_2 \right], \quad (14)$$

где c_2 — доля молекул, внедрившихся в твердое тело. Характер изменения времени жизни при тушении отличается от предыдущего случая лишь тем, что при высоких давлениях кислорода, когда относительная доля третьего слагаемого в оставшемся свечении становится заметной, измеряемое время жизни снова начинает возрастать, восстанавливаясь до исходной величины или более высокого значения, характерного для люминесценции молекул в твердом теле. Тушение такого типа наблюдалось для фосфора Al_2O_3 -уранин (рис. 2, б), полученного сорбцией красителя свежеприготовленной гидроокисью алюминия с последующим прокаливанием при 250° С, для прессованных фосфоров силикагель — ТПФ. И в других случаях, когда свойства сорбента или способ получения адсорбата делали возможным проникновение молекул активатора непосредственно в твердое тело, тушение послесвечения имело такой же характер.

Литература

- [1] J. Franck, P. Pringsheim. *J. Chem. Phys.*, 11, 21, 1943; M. Polak, P. Pringsheim, D. Terwood. *J. Chem. Phys.*, 12, 295, 1944.
- [2] И. А. Захаров, В. Б. Алесковский, *Изв. вузов, химия и хим. технология*, 7, 517, 1964.
- [3] И. А. Захаров, В. Б. Алесковский. *Ж. физ. химии*, 40, 985, 1966.
- [4] R. F. Weiner, H. H. Seliger. *Photochem. and Photobiol.*, 4, 1207, 1965.
- [5] J. L. Rosenberg, F. S. Humphries. *J. Phys. Chem.*, 71, 330, 1967.
- [6] И. А. Захаров, Т. И. Гришаева, В. Б. Алесковский. *Ж. прикл. химии*, 44, 2734, 1971; *Ж. прикл. спектр.*, 17, 371, 1972.
- [7] Т. И. Гришаева. Автореф. канд. дисс., Л., 1972.
- [8] А. Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*, гл. 17. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [9] H. Ishida, H. Takahashi, H. Tsubomura. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3130, 1970.
- [10] H. Kautsky. *Trans. Farad. Soc.*, 35, 216, 1939.
- [11] S. Kato. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 34, 1957.

- [12] И. А. Захаров, В. Б. Алесковский. Ж. прикл. спектр., 1, 348, 1964.
- [13] И. А. Захаров, Т. В. Шакина, В. Б. Алесковский. Высокомолекулярные соединения, 11, 831, 1969; Ж. прикл. спектр., 12, 703, 1970.
- [14] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Таблицы интегральных преобразований, 1, 127. Изд. «Наука», М., 1970; Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Таблицы интегральных преобразований, 2, 157. Изд. «Наука», М., 1970.
- [15] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров, 518, Изд. «Наука», М., 1969.
- [16] С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
- [17] Ja. V. Zeldovich. Acta Physicochimica USSR, 1, 961, 1935.
- [18] В. Х. Добрускин, Г. М. Белоцерковский, В. Ф. Карельская, Т. Г. Плаченков. Ж. прикл. химии, 40, 2443, 1967; Г. М. Белоцерковский. Сб. «Основные проблемы теории физической адсорбции», 313. Изд. «Наука», М., 1970.
- [19] С. И. Кольцов, Г. Н. Кузнецова, В. Б. Алесковский. Ж. прикл. химии, 40, 12, 1967.

Поступило в Редакцию 6 декабря 1972 г.