

РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НАФТАЛИНА- d_8 В МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНЕ И ХЛОРИСТОМ БУТИЛЕ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

И. А. Лисовская и М. В. Алфимов

Методом люминесценции исследован механизм образования триплетных состояний молекул ароматической добавки (нафталин- d_8) в метилциклогексане (МЦГ) и хлористом бутиле ($T=77^\circ\text{K}$) при возбуждении растворов рентгеновским излучением. Для растворов в МЦГ показано, что около половины триплетных состояний молекул нафталина- d_8 образуются за счет переноса возбуждения по синглетным состояниям молекул матрицы на добавку, а остальные — в результате переноса заряда от матрицы на добавку с последующей рекомбинацией на молекуле добавки.

В работах [1, 2] нами было предпринято изучение механизма образования триплетных состояний молекул ароматических добавок в твердых растворах толуола при возбуждении рентгеновским излучением. Образование триплетных состояний добавки в этом случае обусловлено эффективным переносом энергии возбуждения по триплетным и синглетным уровням молекул матрицы.

Настоящая работа посвящена изучению процессов, приводящих к образованию триплетных состояний молекул ароматической добавки в твердом ($T=77^\circ\text{K}$) метилциклогексане (МЦГ) и хлористом бутиле при возбуждении рентгеновским излучением.

Методика эксперимента описана в работе [1]. Используемый в работе хлористый бутил предварительно очищался, МЦГ марки «хроматографически чистый», четыреххлористый углерод и октен-1 (оба марки «хч») использовались без предварительной очистки.

При возбуждении рентгеновским излучением растворов нафталина- d_8 в МЦГ ($T=77^\circ\text{K}$) наблюдается спектр, характерный для нафталина- d_8 . Этот спектр радиолюминесценции нафталина- d_8 отличается от спектра его фотолюминесценции тем, что доля фосфоресценции в первом спектре больше.

Как и в работах [1, 2], возрастание доли фосфоресценции (R) в спектре радиолюминесценции определялось нами путем сравнения спектра радиолюминесценции со спектром фотолюминесценции добавки

$$R = \left(\frac{I_{\text{фосф.}}}{I_{\text{фл.}}} \right)_P / \left(\frac{I_{\text{фосф.}}}{I_{\text{фл.}}} \right)_{\text{УФ}}$$

Наблюдаемую деформацию спектра люминесценции нафталина- d_8 в МЦГ при возбуждении раствора рентгеновским излучением, как и в случае растворов в толуоле, можно связывать с переносом энергии от возбужденных состояний молекул матрицы на добавку.

В работе [3] было показано, что при γ -облучении в твердом МЦГ ($T=77^\circ\text{K}$) образуются триплетные состояния молекул ароматических добавок с высоким радиационным выходом ($G^T=1.5$ для нафталина). Такой высокий выход триплетных состояний молекул добавки, сравнимый с радиационным выходом триплетных состояний молекул в толуоле,

говорит о том, что в системе происходит перенос энергии от возбужденных состояний молекул матрицы на ароматическую добавку.

Можно предположить, что образование возбужденных состояний молекул добавки связано как с переносом возбуждения — синглет-синглетного и триплет-триплетного, — так и с переносом заряда. Однако, согласно теоретическим оценкам [4], триплетные состояния молекул МЦГ неустойчивые и легко диссоциируют. Поэтому триплет-триплетный перенос энергии возбуждения по растворителю можно исключить из рассмотрения.

Таким образом, возможными каналами образования триплетных состояний молекул ароматической добавки в МЦГ являются перенос возбуждения по синглетным состояниям молекул матрицы и перенос заряда на молекулу добавки.

На рис. 1 приведены зависимости радиофосфоресценции ($I_{\text{фосф.}}$), радиофлуоресценции ($I_{\text{фл.}}$) и величины R от концентрации нафталина- d_8 в метилциклогексане.

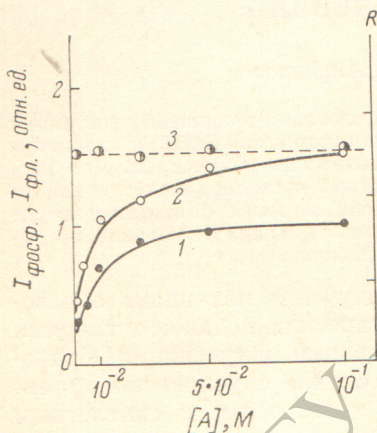


Рис. 1. Концентрационная зависимость $I_{\text{фосф.}}$ (1), $I_{\text{фл.}}$ (2) и R (3) нафталина- d_8 в метилциклогексане при возбуждении рентгеновским излучением.

В том случае, когда образование триплетных состояний молекул добавки происходит в результате переноса синглетного возбуждения с последующей синглет-триплетной конверсией, в молекуле добавки не наблюдается возрастания доли фосфоресценции в спектре радиolumинесценции добавки и в этом случае $R=1$. В случае чисто рекомбинационного процесса образования возбужденных состояний молекул добавки расчет дает следующее выражение для R :

$$R_{\text{рек.}} = n(q_{st})^{-1} + 1, \quad (1)$$

где n — отношение вероятностей образования триплетных и синглетных состояний молекул добавки при рекомбинации, q_{st} — квантовый выход синглет-триплетной конверсии в молекуле добавки. При гомогенном распределении ионов в матрице величина n равна 3, т. е. отношению статистических весов триплетных и синглетных состояний молекулы [5, 6].

Согласно расчету, для нафталина $R_{\text{рек.}}=5.3$. Расчетная величина $R_{\text{рек.}}$ хорошо согласуется с ее экспериментальным значением, которое было получено Портером [7] из данных по термolumинесценции нафталина в твердом МЦГ ($T=77^\circ \text{K}$).

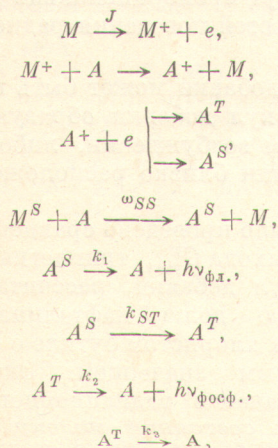
Таким образом, полученное нами экспериментальное значение $R=2.5$ свидетельствует о наличии по крайней мере двух механизмов образования триплетных состояний молекул добавки.

Для выяснения роли рекомбинации в процессе образования возбужденных состояний молекул добавки мы исследовали поведение рентгеноolumинесценции нафталина- d_8 в МЦГ в присутствии различных концентраций электронодонорных и электроноакцепторных добавок. В качестве акцептора электронов был использован четыреххлористый углерод, а в качестве акцептора «дырок» — октен-1, обладающий отрицательным сродством к электрону и довольно высоким потенциалом ионизации [8].

На рис. 2 приведена зависимость $I_{\text{фл.}}$ и $I_{\text{фосф.}}$ нафталина- d_8 в МЦГ от концентрации четыреххлористого углерода при возбуждении рентгеновским излучением. Поведение радиolumинесценции добавки в присутствии октена-1 имеет аналогичный характер. Из рис. 2 видно, что и $I_{\text{фл.}}$, и $I_{\text{фосф.}}$ нафталина- d_8 уменьшаются с увеличением концентрации четыреххлористого углерода. Поскольку используемые концентрации акцептора электронов (и дырок) не являются тушителями синглетных и триплетных состояний молекул добавки (что следует из спектров фотolumинесценции

добавки), то одинаковый характер радиофлуоресценции и радиофосфоресценции можно объяснить тем, что и триплетные, и синглетные возбужденные состояния молекул добавки образуются при рекомбинации зарядов на молекуле добавки. Об этом же свидетельствует одинаковый характер влияния акцепторов электронов и «дырок» на радиoluminesценцию ароматической добавки.

Ниже приведена возможная схема процессов, приводящих к образованию возбужденных состояний молекул ароматической добавки в МЦГ при возбуждении рентгеновским излучением,



где M — молекула матрицы, A — молекула добавки, J — мощность дозы облучения.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что в образовании триплетных состояний молекул добавки при радиолизе в МЦГ участвуют два процесса: синглет-синглетный безызлучательный перенос возбуждения от матрицы на добавку с последующей синглет-триплетной конверсией в молекуле добавки и перенос заряда на добавку с последующей рекомбинацией на молекуле добавки. О наличии в рассматриваемой системе переноса возбуждения по синглетным состояниям молекул матрицы указывается также в работе [9].

Попытаемся оценить вклад каждого из этих процессов в общее число триплетных состояний молекул добавки, образованных при облучении рентгеном твердого раствора нафталина- d_8 в МЦГ.

На основании сделанного выше заключения о механизмах образования триплетных состояний молекул добавки можно написать следующее выражение для $R_{\text{эксп.}}$:

$$R_{\text{эксп.}} = R_S \chi + R_{\text{рек.}} (1 - \chi), \quad (2)$$

где χ — доля триплетных состояний молекул добавки, образованных в результате синглет-синглетного переноса возбуждения от молекул матрицы на добавку. Подставив соответствующие значения $R : R_S = 1, R_{\text{рек.}} = 5.3, R_{\text{эксп.}} = 2.5$ получаем, что $\chi = 65\%$.

Таким образом, около половины триплетных состояний молекул добавки образуется в результате переноса возбуждения по синглетным состояниям молекул матрицы на добавку. Этот вывод согласуется с данными работы [10] по импульсному радиолизу жидких растворов ароматических добавок в МЦГ, а также с результатами, полученными в работе [7].

Используя величину радиационного выхода триплетных состояний молекул нафталина в МЦГ, полученную авторами работы [3] методом ЭПР ($G^T = 1.5$) и соотношение $G^S = G^T [q_{ST}(R - 1)]^{-1}$ из работы [1], получаем значение радиационного выхода синглетных возбужденных состояний молекул нафталина в МЦГ: $G^S = 1.4$.

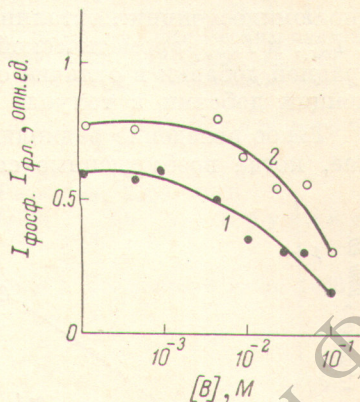


Рис. 2. Зависимость $I_{\text{фосф.}}$ (1) и $I_{\text{фл.}}$ (2) нафталина- d_8 ($A = 10^{-2}$ М) от различных концентраций четыреххлористого углерода в растворе метилциклогексана при возбуждении рентгеновским излучением.

Таким образом, синглетные состояния молекул добавки в МЦГ образуются с высоким выходом при облучении ионизирующим излучением.

Наряду с твердыми растворами нафталина- d_8 в МЦГ в настоящей работе исследовались твердые растворы нафталина- d_8 в хлористом бутиле.

При возбуждении рентгеновским излучением растворов нафталина- d_8 в хлористом бутиле наблюдается спектр радиolumинесценции ароматической добавки. На рис. 3 приведена концентрационная зависимость радиolumинесценции нафталина- d_8 в хлористом бутиле. Как видно из рис. 3, и $I_{\text{фл.}}$, и $I_{\text{фосф.}}$ ароматической добавки растут пропорционально с концентрацией добавки в отличие от закономерностей поведения радиolumинесценции добавки в толуоле и МЦГ.

Такое поведение радиolumинесценции добавки может быть в том случае, когда возбужденные состояния молекул добавки образуются либо при прямом возбуждении, либо в случае рекомбинации близко расположенных зарядов.

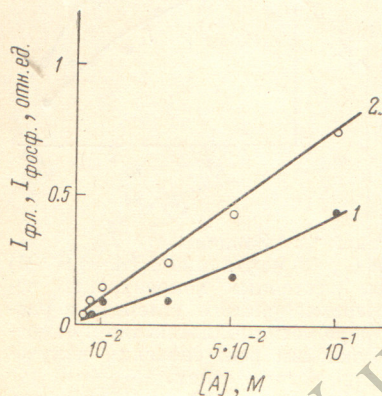


Рис. 3. Концентрационная зависимость $I_{\text{фосф.}}$ (1) и $I_{\text{фл.}}$ (2) нафталина- d_8 в хлористом бутиле при возбуждении рентгеновским излучением.

Нами было проведено сравнение радиационного выхода $G_{\text{расч.}}^T$ триплетных состояний молекул добавки, рассчитанного на электронную долю нафталина- d_8 ($A = 10^{-2}$ М) в хлористом бутиле с его экспериментальным значением. Экспериментальное значение радиационного выхода триплетных состояний молекул добавки в хлористом бутиле было получено из сравнения интегральных значений фосфоресценции нафталина- d_8 в толуоле и хлористом бутиле.¹ Радиационный выход триплетных состояний молекул нафталина- d_8 в толуоле равен шести, согласно работе [3]. Оказалось, что $G_{\text{эксп.}}^T = 3.6/100$ эв, в то время как $G_{\text{расч.}}^T = 0.6/100$ эв.

Таким образом, отсутствие корреляции между высоким радиационным выходом триплетных состояний молекул нафталина- d_8 и его электронной долей в растворе хлористого бутила позволяет отвергнуть предположение о прямом возбуждении молекул ароматической добавки ионизирующим излучением.

Известно, что при радиоллизе хлоралкильных матриц, содержащих добавки ароматических углеводородов, накапливаются в значительной концентрации катион-радикалы молекул добавки [11, 12]. Образование катион-радикалов добавки, согласно работам [11-13], обусловлено тем, что при радиоллизе в матрице стабилизируются электроны, а «дырки» мигрируют по матрице и эффективно захватываются добавкой, потенциал ионизации которой ниже [8].

Наблюдаемая нами радиolumинесценция нафталина- d_8 в хлористом бутиле обязана, по-видимому, рекомбинации катион-радикала нафталина- d_8 с электроном. Линейный характер концентрационной зависимости радиolumинесценции ароматической добавки (рис. 3) можно объяснить рекомбинацией на добавке близко расположенных зарядов.

Кроме того, именно в этом случае вероятность образования триплетных состояний стремится к нулю [5], а $R_{\text{рек.}}$ — к единице. Наблюдаемое для растворов нафталина- d_8 в хлористом бутиле значение $R=1$, по нашему мнению, подтверждает правильность выдвинутого объяснения.

¹ Спектры радиolumинесценции нафталина- d_8 в толуоле и хлористом бутиле были получены в идентичных условиях.

Литература

- [1] И. А. Лисовская, М. В. Алфимов. *Опт. и спектр.*, 31, 200, 1971.
[2] И. А. Лисовская, М. В. Алфимов. *Опт. и спектр.*, 34, 613, 1973.
[3] М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, В. Н. Шамшев. *Хим. высок. энерг.*, 7, 188, 1972.
[4] В. Г. Плотников. *Опт. и спектр.*, 27, 593, 1969.
[5] I. J. Magee. *Comparative Effects of Radiation*. N. J., 1960.
[6] И. Г. Каплан. Сб. «Элементарные процессы химии высоких энергий», 253. Изд. «Наука», М., 1965.
[7] B. Brocklehurst, G. Porter, J. M. Jates. *J. Phys. Chem.*, 68, 203, 1964.
[8] В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Спр. «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону». Изд. АН СССР, М., 1962.
[9] Ф. Спурны, Е. А. Андреещев, С. Ф. Клилин. *Хим. высок. энерг.*, 7, 11, 1973.
[10] F. Dainton, T. Morrow, G. A. Salmon, G. F. Thompson. *Proc. Roy. Lond.*, A328, 457, 1972.
[11] Б. В. Котов. Автореф. канд. дисс., М., 1972.
[12] T. Shida, W. H. Hamill. *J. Chem. Phys.*, 44, 2369, 1966.
[13] В. А. Сажников, М. В. Алфимов, Ю. А. Кругляк, О. Н. Андреев. *ДАН СССР*, 209, 1158, 1973.

Поступило в Редакцию 6 июля 1973 г.