

ФОТОИОНИЗАЦИЯ ЗАХВАЧЕННОГО ЭЛЕКТРОНА
В ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Г. Ф. Новиков и Б. С. Яковлев

Путем измерений фотопроводимости исследованы зависимости сечения фотоионизации (σ) захваченного электрона (e_{tr}^-) от длины волны возбуждающего света в твердых (77° К) углеводородах: изооктан (Изо), 3-метилпентан (ЗМП), циклогексан (ЦГ). Для всех исследованных веществ спектральные зависимости σ имеют единственный максимум в районе $1600 \div 1800$ нм и подобны известным спектрам оптического поглощения e_{tr}^- в метилциклогексане (МЦГ) и ЗМП. Оценена величина квантового выхода фотоионизации для Изо $\beta \geq 0.4$ в области длин волн $600 \div 2200$ нм. Полученные экспериментальные результаты подтверждают вывод о том, что поглощение света e_{tr}^- в твердых предельных углеводородах связано с вертикальным переходом в континуум. Оценены концентрации ловушек (10^{15} (Изо), $3 \cdot 10^{17}$ (МЦГ), 10^{18} см $^{-3}$ (ЗМП)), стабилизация электрона в которых ответственна за оптическое поглощение e_{tr}^- . Эти величины вместе с оценкой концентрации акцепторов электрона в образцах ($< 10^{14}$ см $^{-3}$) свидетельствуют о физической природе ловушек для электронов в исследованных веществах.

Введение

Природа спектров оптического поглощения захваченного электрона в предельных неполярных углеводородах в настоящее время не выяснена. В предыдущей нашей работе [1] было показано, что форма спектра фотоионизации захваченного электрона (e_{tr}^-) в твердом метилциклогексане (МЦГ) близка к спектру оптического поглощения в области длин волн $600 \div 2200$ нм, а квантовый выход фотоионизации (β) примерно равен единице. Эти два результата послужили основанием для вывода о том, что указанная полоса поглощения связана с вертикальным переходом в свободное состояние. Такой вывод противоречит предположениям, основанным на результатах недавно опубликованных исследований спектров оптического поглощения e_{tr}^- в 3-метилпентане (ЗМП) [2] и фотопроводимости в 3-метилгексане (ЗМГ) [3], в которых длинноволновая часть спектра поглощения ($\lambda > 1700$ нм) отнесена к переходу в связанное состояние. Напротив, в [4] показано, что электроны в ЗМП могут покидать свои ловушки при поглощении света с $\lambda > 1700$ нм. Однако обнаруженное в [4] значительное уменьшение величины квантового выхода фотоотбеливания с увеличением длины волны света также не согласуется с результатами [1].

С целью проверки общности вывода [1] в настоящей работе проведены исследования спектров фотоионизации e_{tr}^- в некоторых других твердых предельных углеводородах: ЗМП, изооктан (Изо) и циклогексан (ЦГ). Используемый метод основан на измерениях фотопроводимости. В отличие от распространенных оптических методов этот метод позволил исследовать фотоионизацию захваченного электрона в поликристаллических образцах углеводородов и сделать оценки концентрации ловушек, стабилизация электронов в которых ответственна за спектр оптического поглощения в полосе $600 \div 2200$ нм.

Методика эксперимента

Методика измерения фотопроводимости и очистки веществ аналогична описанному в работе [1]. Как и в [1], контролем чистоты образцов по отношению к акцепторам электрона служила величина времени жизни (τ_s)

избыточного электрона в жидких углеводородах при комнатной температуре. В исследованных веществах эта величина составляла: 20 (ЗМП), 5 (МЦГ) и 4 мксек. (ИЗО). Предполагая, что константа скорости захвата электрона молекулой акцептора $2 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек.}^{-1}$ [5], можно считать, что концентрация акцепторов электрона в образцах ЗМП, МЦГ, ИЗО

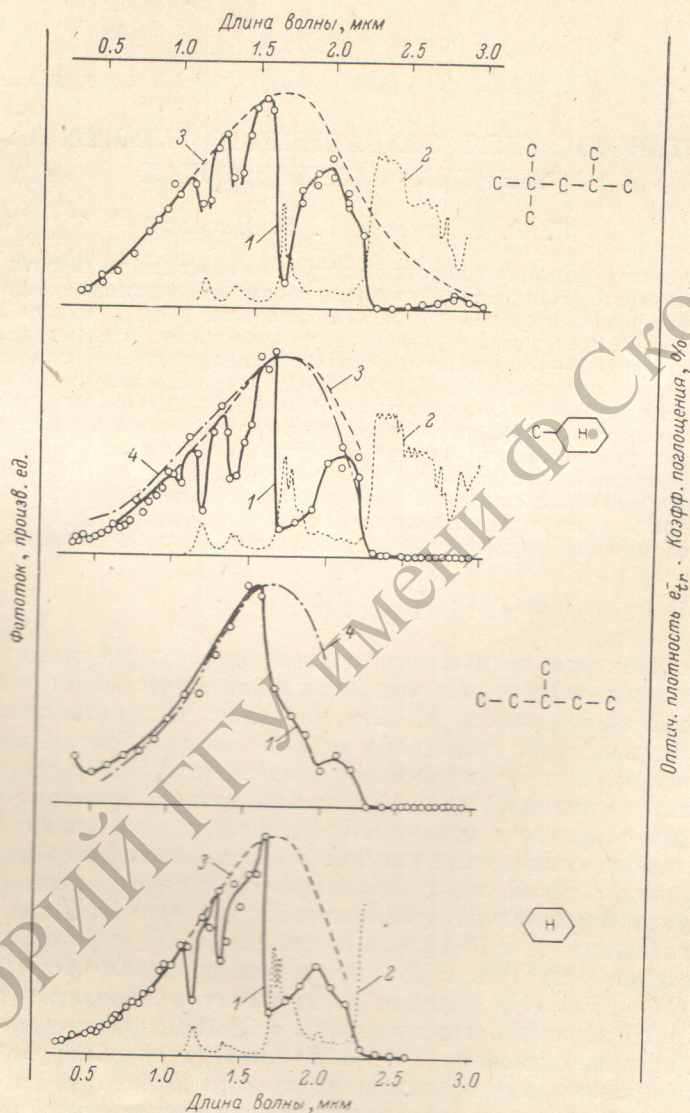


Рис. 1. Спектральные зависимости фототока (кривые 1); спектры оптического поглощения жидких веществ при комнатной температуре (кривые 2); спектральные зависимости фотоионизации $e_{\gamma r}$ (кривые 3) (данные для МЦГ взяты из работы [1]); справочные спектры оптического поглощения $e_{\gamma r}$ (кривые 4): МЦГ [7], ЗМП [6].

была меньше 10^{14} см^{-3} . ЗМП при замораживании (77° K) давал совершенно прозрачные образцы, МЦГ и ИЗО — мутноватые из-за возникающих микротрещин, ЦГ — снегообразную массу. Ток γ -наведенной проводимости и фотопроводимости в ЗМП, МЦГ и ИЗО был пропорционален напряженности электрического поля до $E \approx 10^4 \text{ в/см}$. В ЦГ зависимость тока от E была близка к закону Пула, что, по-видимому, связано с ударной ионизацией газа в полостях между микрокристаллами. Для устранения этого явления в ячейку с замороженным ЦГ напускался сухой азот до атмосферного давления.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости фототока в образцах ИзО, ЗМП и ЦГ (кривые 1), предварительно γ -облученных до доз 30, $2.4 \cdot 10^4$, 600 рад. соответственно. Спектры нормированы на одинаковое число падающих фотонов. Интервал пропускаемых через монохроматор длин волн в случае ЗМП был меньше 200 нм, в остальных случаях — меньше 30 нм. Вид спектров фототока не менялся при увеличении доз γ -облучения в 10 раз. Как видно из рис. 1, провалы в спектрах фототока в образцах ИзО и ЦГ соответствуют максимумам оптического поглощения жидких веществ (кривые 2 на рис. 1). В образцах ЗМП провалы в спектрах фототока менее выражены, по-видимому, из-за недостаточного спектрального разрешения, связанного с малой величиной измеряемого фототока.

Учет оптического поглощения необлученных образцов, аналогичный проведенному в работе [1], позволяет построить гладкие кривые спектров фотопроводимости ИзО и ЦГ (кривые 3 на рис. 1). Так как значения ординат в этих спектрах пропорциональны сечениям фотоионизации e_{ir}^- , то кривые 3 (рис. 1) представляют собой спектры фотоионизации e_{ir}^- . Эти спектры, как и в случае МЦГ [1] (экспериментальные данные [1] для удобства сравнения приведены на рис. 1), имеют единственный максимум в районе 1600–1800 нм и по форме близки к известным спектрам оптического поглощения для ЗМП [6] и МЦГ [7]. Полученный результат свидетельствует о том, что величина квантового выхода фотоионизации постоянна во всей полосе 600–2200 нм. Предполагая одинаковую природу оптического поглощения e_{ir}^- , в указанной области длин волн во всех исследованных веществах следует считать, что величина $\beta \approx 1$, как и в МЦГ [1]. В случае ИзО этот вывод подтверждается оценкой $\beta \geq 0.4$ для $\lambda = 1600$ нм (эта оценка получена, как и в [1], путем сравнения величин фотопроводимости и γ -наведенной проводимости образца). Сильное поглощение света исследуемыми веществами в области $\lambda > 2300$ нм затрудняет измерение фотопроводимости и установление порога фотоионизации. Однако значительное уменьшение величины фототока в области $\lambda \approx 2800$ нм («окно» в спектре поглощения углеводов) по сравнению с максимальным значением фототока позволяет оценить значение порога фотоионизации (E_i) как $0.4 \div 0.44$ эв.

Оценка концентрации ловушек электронов

Введение акцепторов электронов приводит к появлению новых максимумов в спектре фотопроводимости. Для примера на рис. 2 (кривая 1) приведена разность фототоков, измеренных в одинаковых условиях в образцах чистого МЦГ и раствора пирена в МЦГ (концентрация пирена $A = 3 \cdot 10^{-4}$ М). Полученный таким образом спектр совпадает со спектром оптического поглощения аниона пирена (кривая 2 [8]). Продолжительное освещение светом (отбеливание) в области максимума оптического поглощения e_{ir}^- приводило к увеличению величины фототока при $\lambda = 500$ нм (максимум оптического поглощения иона пирена A^-) на величину Δ (500) и уменьшению фототока при $\lambda = 1600$ нм на Δ (1600). Аналогично отбеливание светом с $\lambda = 500$ нм приводило к увеличению фототока для $\lambda = 1600$ нм и уменьшению фототока для $\lambda = 500$ нм. На рис. 3 показаны зависимости изменений фототока, приведенных к одинаковой интенсивности возбуждающего света ($L(\lambda)$) при последовательном отбеливании одного и того же образца светом $\lambda = 500$ нм (кривая 1) и $\lambda = 1600$ нм (кривая 2). Как видно из рис. 3, кривые 1 и 2 стремятся к одинаковому значению $\alpha \approx 0.5$ при увеличении числа циклов отбеливания. Это предельное значение соответствует ситуации, когда убьль электронов (Δn) в одних центрах захвата соответствует такому же прибавлению электронов в других. Если считать, что

$$\Delta(\lambda) \sim \omega_\lambda \Delta n L(\lambda), \quad (1)$$

то $\alpha = \Delta(500)/\Delta(1600)$, где ω_λ — вероятность ионизации электрона в ловушке, отнесенная к одному падающему фотону. Предполагая далее, что константы захвата электрона ловушками чистого вещества (концентрация N) и введенного акцептора (концентрация A) равны и

$$\frac{I_0(1600)}{I_0(500)} = \alpha \frac{N L(1600)}{A L(500)}, \quad (2)$$

можно оценить величину N на основании измерений фототока в неотбеленном образце ($I_0(\lambda)$). Полученная таким образом величина N для ЗМП и МЦГ приведена в таблице. В ИзО введение примесей затруднено из-за

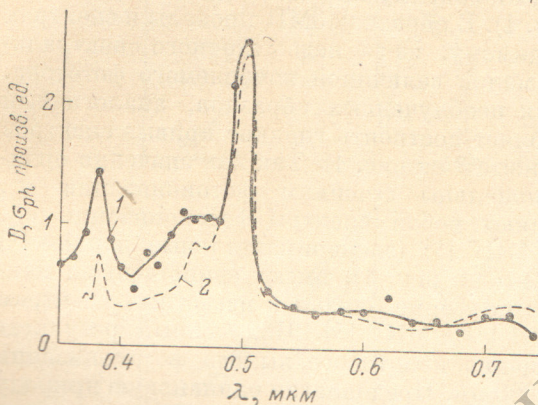


Рис. 2. Спектральные зависимости фотопроводимости (кривая 1) раствора пирена ($3 \cdot 10^{-4}$ М) в МЦГ, γ -облученного дозой $2.9 \cdot 10^3$ рад, и оптического поглощения аниона пирена в МЦГ [8] (кривая 2).

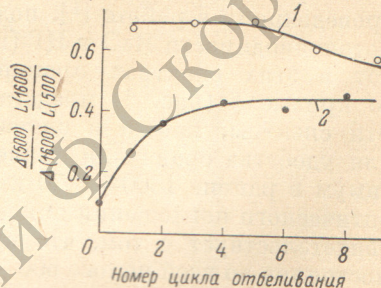


Рис. 3. Зависимость эффективности перехода электрона между структурными ловушками и молекулами пирена ($2 \cdot 10^{-4}$ М) в МЦГ (доза $2.8 \cdot 10^3$ рад) при отбеливании $\lambda = 500$ нм (кривая 1) и $\lambda = 1600$ нм (кривая 2) от числа циклов отбеливания.

того, что при замораживании он кристаллизуется. Однако в этом случае путем γ -облучения можно создать достаточно большую концентрацию свободных радикалов, которые, как известно [9], могут служить ловушками для электронов. При предположении, что выход свободных радикалов (G) в ИзО и ЗМП одинаковый, оценена концентрация ловушек для электронов в чистом ИзО. (Величина Gk_R/k_A , где k_R/k_A — отношение констант захвата электрона свободным радикалом и молекулой пирена, выбрана такой, что оценка N в ЗМП одинакова при использовании в качестве акцептора пирена и свободных радикалов). Как следует из таблицы, в случае ИзО (кристалл) концентрация ловушек для электронов значительно меньше, чем в случае ЗМП (стекло). Этот результат согласуется с предположением о соотношении концентраций ловушек для электронов в стекле и кристалле [10].

Вещество	Концентрация ловушек, см ⁻³
ЗМП	$1 \cdot 10^{18}$
МЦГ	$3 \cdot 10^{17}$
ИзО	$1 \cdot 10^{15}$

Обсуждение

Обнаруженное подобие спектров фотоионизации и оптического поглощения e_{ir} в интервале 600—2200 нм, а также полученная оценка квантового выхода фотоионизации $\beta \approx 1$ позволяют сделать вывод о том, что оптическое поглощение e_{ir} обусловлено переходом в континуум. Такой вывод не согласуется с результатами работ [2, 3, 11]. В работе [3] было обнаружено значительное падение величины фототока в области $\lambda > 1150$ нм в ЗМГ. Однако в этой работе не указано, учтено ли собственное поглощение света в ЗМГ при интерпретации спектральной зависимости

фототока. Как следует из наших результатов, собственное поглощение света углеводородом может привести к существенному различию форм спектральных зависимостей фототока и фотоионизации. Возможные причины расхождения наших результатов с результатами работ [2, 11] обсуждались ранее в [1].

Предположение о том, что полоса оптического поглощения e_{tr}^- (600–2200 нм) связана с переходом в свободное состояние, неоднократно использовалось при интерпретации формы спектра e_{tr}^- [1–4, 12–14]. В рассматриваемых моделях авторы исходили из предположения, что ловушкой для электрона служит структурное нарушение, а не химическая примесь. Проведенные оценки концентрации ловушек, ответственных за стабилизацию электронов в углеводородах (10^{15} – 10^{18} см⁻³), вместе с оценкой концентрации акцепторов ($< 10^{14}$ см⁻³) подтверждают это предположение. Подобие спектров фотоионизации e_{tr}^- в исследованных веществах свидетельствует об одинаковой природе ловушек для электронов в кристаллах и стеклах твердых углеводородов. Можно предположить, что ловушками для электронов служат полости в веществе [10]. Как показывает расчет сечения фотоионизации e_{tr}^- в упрощенной модели электрона, захваченного полостью (модель «пузырька»), удовлетворительное согласие с наблюдаемой формой спектра фотоионизации и абсолютной величиной сечения оптического поглощения e_{tr}^- можно получить при радиусе «пузырька» примерно 4 Å [1].

Литература

- [1] G. F. Novikov, B. S. Yakovlev. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1975.
- [2] W. H. Hamill. *J. Chem. Phys.*, 53, 473, 1970.
- [3] L. Kevan. *J. Phys. Chem.*, 76, 3830, 1972.
- [4] J. R. Miller, J. A. Willard. *J. Phys. Chem.*, 76, 2344, 1972.
- [5] J. H. Baxendale, C. Bell, P. Wardman. *Chem. Phys. Lett.*, 12, 347, 1971.
- [6] J. B. Gullivan, W. H. Hamill. *J. Chem. Phys.*, 44, 1279, 1966.
- [7] H. Hase, T. H. Higashimura, M. Ogasawara. *Chem. Phys. Lett.*, 16, 214, 1972.
- [8] P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schrems. *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas*, 76, 813, 1957.
- [9] Е. Л. Франкевич. *Усп. химии*, 35, 1161, 1966.
- [10] M. Magat. *Ber. Bunsenges. Physik Chem.*, 75, 666, 1971.
- [11] D. W. Skelly, W. H. Hamill. *J. Chem. Phys.*, 44, 2891, 1966.
- [12] M. Burton, K. Funabashi. *Molecular Cryst. and Liquid Cryst.*, 9, 153, 1969.
- [13] K. Funabashi, Y. Maruyama. *J. Chem. Phys.*, 55, 4494, 1971.
- [14] T. Shida, S. Iwata, T. Watanabe. *J. Phys. Chem.*, 76, 3683, 1973.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1973 г.