

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАЗЕРА С ПЕРЕСТРАИВАЕМОЙ ЧАСТОТОЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТООТРЫВА ЭЛЕКТРОНА ОТ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ЖИДКОСТИ. ИОН АНТРАЦЕНА

Л. В. Лукин, А. А. Балакин и Б. С. Яковлев

Разработана методика исследования отрицательных ионов в жидкости, основанная на измерении импульсной фотопроводимости, сопровождающей фотоотрыв электрона от отрицательного иона. Отрицательные ионы создавали фотоионизацией растворов. Для инициирования фотоотрыва использовали лазер на красителях с перестраиваемой частотой. Этим методом исследован ион антрацена в циклогексане, изооктане, тетраметилсилане. В области длин волн $360 \leq \lambda \leq 760$ нм определена абсолютная величина и спектральная зависимость сечения фотоотрыва. Обсуждается роль возбужденных состояний отрицательных ионов в реакции фотоотрыва.

Исследование фотоотрыва электрона от отрицательных ионов A^- в конденсированных средах



где e^- — избыточный электрон, представляет интерес с различных точек зрения — для изучения электронных состояний ионов A^- , поведения избыточных электронов, фотохимии растворов. В настоящее время процесс (1) исследуется в основном лишь косвенными методами. Для твердых молекулярных матриц сведения об этом процессе получают методом измерения фотостимулированной люминесценции, сопровождающей гибель ионов A^- [1, 2]. В полярных жидкостях для этой цели применяют метод фотоэлектронной эмиссии из растворов в газовую фазу [3, 4]. Однако экспериментальные данные, полученные такими методами, трудно интерпретируются и не позволяют определить абсолютную величину сечения фотоотрыва (σ).

В работах [5–8] показана возможность использования нового метода для исследования реакции (1) в неполярной молекулярной жидкости. Этот метод основан на измерении фотопроводимости жидкости, сопровождающей фотоотрыв электрона от иона ввиду более высокой, чем у иона, подвижности электрона в таких средах [9].

В этих работах фотоотрыв электрона инициировали светом импульсной лампы, пропускаемым через светофильтры, а отрицательные ионы создавались в результате захвата молекулами акцепторов избыточных электронов, генерируемых в растворе импульсом ионизирующего излучения.

В данной работе для возбуждения фотопроводимости использован лазер с перестраиваемой частотой, а для генерации отрицательных ионов применен более удобный способ — фотоионизация растворов. Это позволило улучшить спектральное разрешение и существенно упростить методику измерений. Возможности такого метода продемонстрированы на примере исследования фотоотрыва электрона от отрицательного иона антрацена в жидком циклогексане (ЦГ), изооктане (ИО) и тетраметилсилане (ТМС).

Механизм фотоотрыва электрона от отрицательных ионов ароматических молекул в настоящее время не ясен. Согласно выводам работ [2, 10], фотоотрыв является автоионизационным процессом, тогда как результаты расчета простой модели [11] указывают на возможность объяснения структуры спектров оптического поглощения ионов прямым переходом электрона в зону проводимости. В этой связи представляется целесообразным определение величины σ в жидкостях с различной энергией квазисвободного состояния e^- и сопоставление спектральной зависимости $\sigma(\lambda)$ со спектром оптического поглощения отрицательных ионов.

Эксперимент

Для создания отрицательных ионов антрацена A^- растворы антрацена с концентрацией $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ освещали импульсом газоразрядной лампы ИФК-2000. Избыточные электроны e^- , возникающие в растворе в результате фотоионизации антрацена A захватывались молекулами A с образованием ионов



Для инициирования фотоотрыва растворы антрацена после окончания импульса ионизации освещали импульсом света лазера на красителях модели «Радуга-3М». Длительность импульса света лампы $t_{\text{и}}^{(1)} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, лазера — $t_{\text{и}}^{(2)} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Импульсы были синхронизованы, и время задержки t_d между началом импульса света лампы и лазера могли изменять от $4 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-1} с .

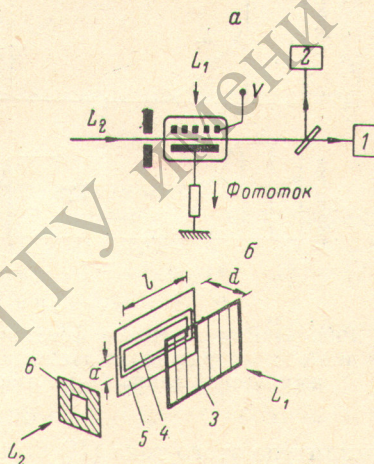


Рис. 1.

a — общая схема измерений: 1 — измеритель калориметрический ИКТ-1М, 2 — фотоэлемент ФК-2 или родамин C — детектор, V — напряжение на высоковольтном электроде; b — схема расположения электродов в измерительной ячейке: 3, 4, 5 — высоковольтный, измерительный и охранный электроды, 6 — диафрагма, a и l — ширина и длина измерительного электрода, d — расстояние между высоковольтным и измерительным электродами. Стрелками указано направление освещения раствора лампой (L_1) и лазером (L_2).

Общая схема измерений показана на рис. 1, a . Кварцевая измерительная ячейка содержала три электрода, один из которых охранный. Высоковольтный электрод был изготовлен из металлической сетки. Расположение электродов показано на рис. 1, b . Площадь измерительного электрода $s = al = 0.3 \times 1.3 \text{ см}^2$, расстояние между электродами $d = 0.3 \text{ см}$.

Импульсная лампа освещала пространство между электродами сквозь высоковольтный электрод в направлении, перпендикулярном плоскости электродов. Луч лазера освещал раствор вдоль плоскости электродов (рис. 1, b). Для того чтобы свет лазера не попадал на электроды, лазерный луч ограничивали диафрагмой площади $s_0 < ad$. Таким образом, фотоотрыв электрона от A^- инициировался в объеме жидкости, составляющей долю $s_0/(ad) \approx 0.5$ от объема между электродами.

В эксперименте регистрировали световую энергию Q в импульсе лазерного луча, прошедшего через образец. Для измерения абсолютной величины Q использовали измеритель ИКТ-1М, а для относительных измерений Q — фотоэлемент ФК-2, либо трансформатор энергии (раствор родамина C — фотоэлемент Ф5), аналогичный описанному в [12]. Временное разрешение в цепи измерений тока было не ниже 10^{-7} с .

Методика очистки жидкости и приготовления растворов была описана ранее [13]. Мерой чистоты растворителя по отношению к акцепторам электронов служило время жизни электронов τ_x относительно захвата

молекулами примесей. В качестве растворителей использовали жидкости с $\tau_x \geq 5 \cdot 10^{-6}$ с. Добавление антрацена (концентрации от 10^{14} до 10^{15} см $^{-3}$) приводило к уменьшению τ_x до $\tau_{x+A} \leq 10^{-6}$ с. Величины τ_{x+A} и τ_x определяли как и в работах [14, 15], по времени релаксации электронного фототока, возбуждаемого второй гармоникой рубинового лазера. Поскольку $\tau_{x+A}^{-1} - \tau_x^{-1} = k_2 [A]$, наблюдаемое уменьшение времени жизни e^- при растворении антрацена свидетельствовало о том, что в используемых растворах антрацен являлся основным акцептором электронов.

Результаты измерений

На рис. 2 показан типичный вид импульса фототока, возникающего в растворах антрацена при последовательном освещении их импульсами лампы (L_1) и лазера (L_2). Форма импульса фототока, возбуждаемого импульсом света лампы, ($I_1(t)$) примерно повторяла форму импульса света.

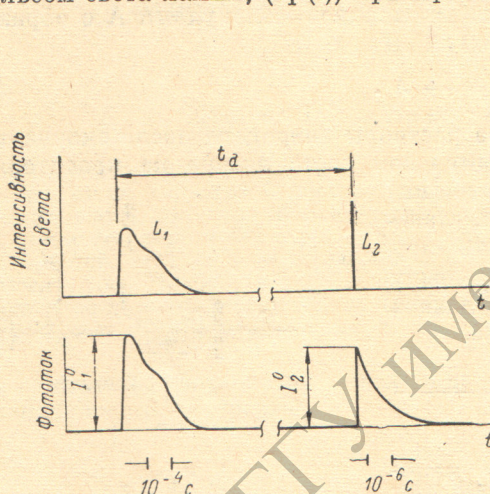


Рис. 2. Вид импульса фототока, возбуждаемого в растворах антрацена светом импульсной лампы (L_1) и лазера (L_2).

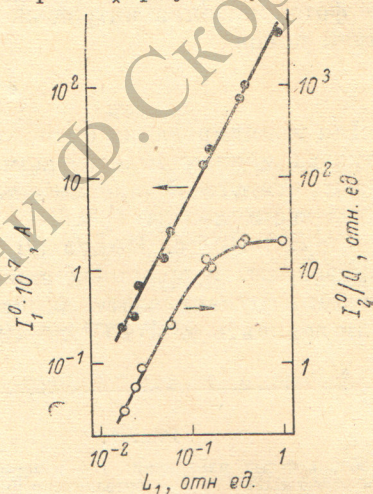


Рис. 3. Зависимость амплитуд фототоков, возбуждаемых в растворах антрацена в изоктане, от интенсивности ионизирующего света.

Амплитуда этого тока (I_1^0) была пропорциональна квадрату интенсивности света лампы (рис. 3).

Кинетика спада инициируемого лазером фототока $I_2(t)$ описывается формулой $I_2 = I_2^0 \exp(-t/\tau_{x+A})$, где время t отсчитывается от конца импульса света лазера, I_2^0 — амплитуда фототока, τ_{x+A} — постоянная времени, совпадающая с временем спада электронной компоненты тока при ионизации растворов второй гармоникой рубинового лазера.

Без предварительного освещения раствора светом L_1 действие света лазера с $\lambda > 430$ нм не сопровождалось возникновением измеряемого фототока. На рис. 3 показана зависимость I_2^0 от интенсивности света импульсной лампы. При этом для возбуждения лазерного фототока использовали малые (не более $5 \cdot 10^{-4}$ Дж) значения световой энергии Q в импульсе лазера, для которых, согласно данным рис. 4, I_2^0 было пропорционально Q .

При увеличении времени задержки t_d величина I_2^0 уменьшалась с характеристическим временем $\sim 10^{-3}$ с.

Природа лазерного фототока. Короткое ($\sim 10^{-6}$ с) время спада фототока I_2 и совпадение этого времени с временем жизни избыточных электронов, генерируемых в растворах второй гармоникой рубинового лазера, свидетельствуют об электронной природе лазерного фототока. Ввиду полученных зависимостей I_2^0 от L_1 и Q (рис. 3 и 4) лазерный фототок следует отнести за счет образования избыточных электронов

Энергия разряда лампы постоянна и равна 730 Дж. Интенсивность L_1 изменяли сетками. $[A] = 6 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, $\tau_{x+A} = 0.8 \cdot 10^{-6}$ с, $V = 10^3$ В, $t_d = 1.1 \cdot 10^{-3}$ с, длина волны генерации лазера $\lambda = 585$ нм.

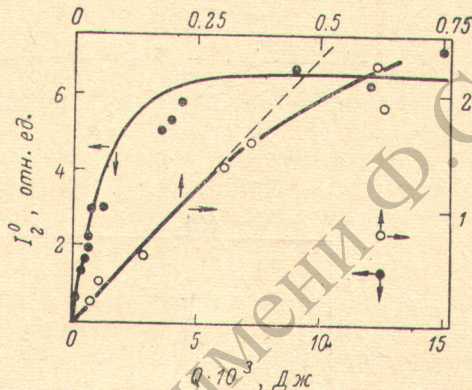
в результате одноквантовой фотоионизации нестабильных продуктов фотолиза растворов светом импульсной лампы. Такими продуктами не являются синглетно-возбужденные молекулы ввиду сравнительно большого ($\sim 10^{-3}$ с) времени спада амплитуды тока I_2^0 с увеличением t_d .

Среди долгоживущих нейтральных продуктов фотолиза наименьший потенциал ионизации имеют триплетные молекулы антрацена A_T . Однако и для них используемые энергии кванта лазерного света (от 1.6 до 3.5 эВ) слишком малы для ионизации. Действительно, потенциал ионизации A_T в жидкости можно оценить как $I_{ж} = I_T - \Delta - \epsilon_T \geq 4$ эВ, где $I_T = 7.38$ эВ [17] — потенциал ионизации антрацена в газовой фазе, $\Delta \leq 1.5$ эВ — снижение энергии ионизации при переходе молекулы из газа в жидкость [16], $\epsilon_T = 1.84$ эВ [18] — энергия триплетного уровня.

Естественно связать фототок $I_2(t)$ с фотоотрывом e^- от ионов A^- . В этом случае легко объяснить наблюдаемую зависимость $I_2^0(L_1)$ (рис. 3). В самом деле, при $L_1 \rightarrow 0$ $I_2^0 \sim n_n^0 \sim L_1^2$, где n_n^0 — концентрация ионов A^- , образованных импульсом лампы. Насыщение зависимости $I_2^0(L_1)$

Рис. 4. Зависимость амплитуды фототока, инициируемого в растворе ТМС с $[A^-] = 5.4 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ импульсом лазера с $\lambda = 704$ нм, от световой энергии в импульсе.

$S_0 = 4.8 \cdot 10^{-2}$ см 2 , $t_d = 6 \cdot 10^{-4}$ с, $V = 600$ в, $I_1^0 = 7 \cdot 10^{-7}$ А. Кривая построена по формуле (5) при $\sigma = 1 \cdot 10^{-17}$ см 2 и $I_n = 6.5$ отн. ед.



обусловлено тем, что при увеличении L_1 (и, следовательно, n_n^0) часть ионов A^- за время t_d рекомбинирует с положительными ионами, и концентрация A^- к моменту t_d равна $[A^-] = n_n^0 (1 + k_p n_n^0 t_d)^{-1}$, где k_p — константа скорости рекомбинации ионов. Следовательно, величина $I_2^0 \sim [A^-]$ при возрастании L_1 стремится к постоянному значению.

Определение сечения фотоотрыва. Поскольку время жизни электрона τ_{x+A} существенно превосходит длительность импульса лазера $t_n^{(2)}$, амплитуда I_2^0 связана с полной концентрацией N_e электронов, созданных за импульс в результате фотоотрыва, соотношением

$$I_2^0 = e_0 \mu E \frac{s_0 l}{d} N_e, \quad (3)$$

где e_0 и μ — заряд и подвижность электрона, $E = V/d$ — напряженность электрического поля, V — напряжение на электродах ячейки. Для того чтобы связать I_2^0 с сечением σ реакции (1), рассмотрим кинетику процессов с участием e^- и ионов A^- в растворе, содержащем A^- , при действии лазерного излучения. Пренебрегая гибелью электронов за время импульса лазера, концентрацию A^- , n_n , и электронов n_e , в течение импульса лазера нужно описать уравнениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_n}{dt} &= -\frac{dn_e}{dt} = -L_2(t) \sigma n_n, \\ n_n + n_e &= [A^-] = \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где время t отсчитывается от начала импульса лазера, при $t=0$ $n_e=0$, $n_n = [A^-]$, а L_2 — интенсивность света лазера в фотон/см $^2 \cdot$ с, $\int_0^{t_n^{(2)}} L_2 dt =$

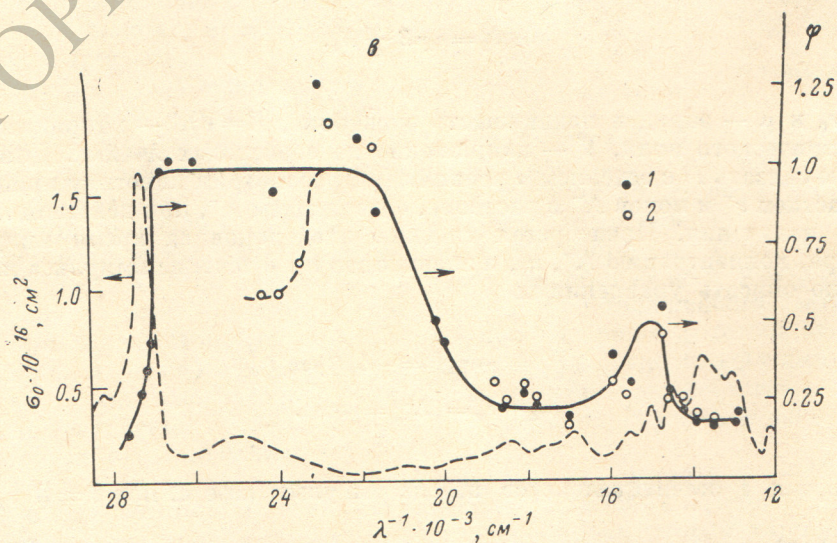
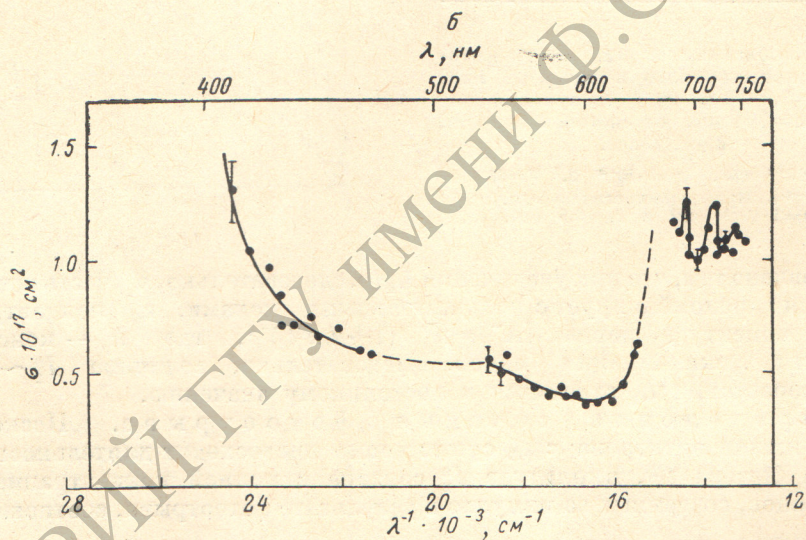
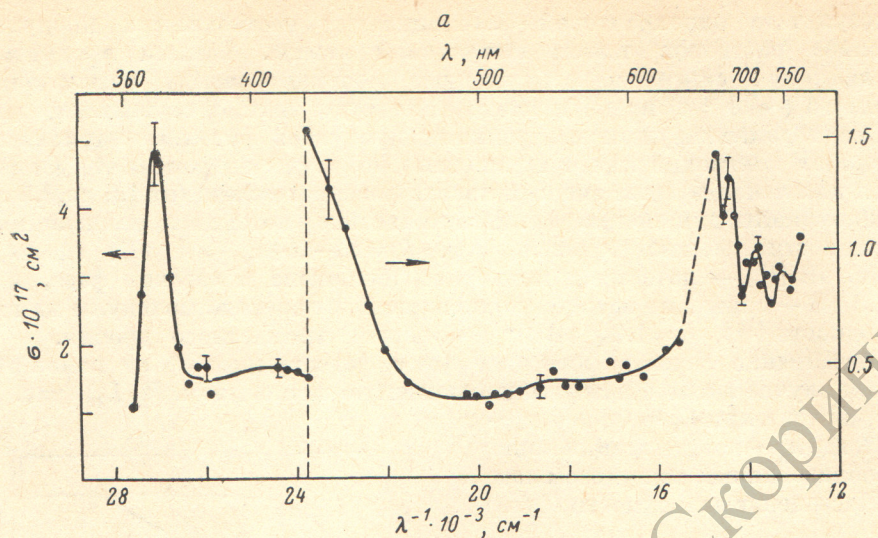


Рис. 5. Спектр фотоотрыва электрона от отрицательного иона антрацена в ИО (а) и ТМС (б); вертикальные линии отвечают среднеквадратичному отклонению от среднего в серии из N измерений ($N=8\div 10$ для $\lambda > 650$ нм и $N=3\div 4$ для $\nu < 650$ нм). в — спектральная зависимость сечения поглощения иона антрацена (штрихи) и величины $\varphi = \sigma/\sigma_0$ для ИО (1) и ТМС (2).

$= Q(h\nu s_0)^{-1}$. Как следует из (4), в конце импульса концентрация e^- равна $N_e = [A^-] \{1 - \exp[-\sigma Q/(s_0 h\nu)]\}$, что с учетом (3) приводит к соотношению

$$I_2^0 = I_n \{1 - \exp[-\sigma Q/(s_0 h\nu)]\}, \quad (5)$$

где $I_n = e_0 \mu E s_0 l [A^-]/d$. «Насыщение» кривой $I_2^0(Q)$ при увеличении Q обусловлено фотоионизацией всех ионов в объеме, освещаемом импульсом лазера, а величина I_n является мерой $[A^-]$. (Характерные значения I_n для ТМС, например, составляли $\sim 10^{-5}$ А при $V=600$ В, что соответствует $[A^-] \approx 10^9$ см $^{-3}$).

Как следует из соотношения (5), сечение σ может быть определено по величине I_n и линейному участку зависимости $I_2^0(Q)$. Полученные таким образом абсолютные величины σ для иона антрацена при $\lambda=704$ нм оказались равными в циклогексане $\sigma = (5 \pm 0.5) \cdot 10^{-18}$ см 2 , в изооктане $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-17}$ см 2 и в тетраметилсилане $(1 \pm 0.1) \cdot 10^{-17}$ см 2 .

С п е к т р ф о т о о т р ы в а. Относительный вид спектра фотоотрыва определяли в области линейной зависимости $I_2^0(Q)$ (рис. 4). Следует отметить, что импульс лазерного излучения с $\lambda \leq 380$ нм для ИО и $\lambda \leq 440$ нм для ТМС без предварительного освещения растворов лампой возбуждал фототок амплитуды $I_{\text{ион}}$ вследствие двухквантовой фотоионизации антрацена. В этом случае относительное сечение определяли по разности $I_2^0 - I_{\text{ион}}$, при этом интенсивность L_1 увеличивали так, чтобы $I_2^0/I_{\text{ион}} \geq 10$. На рис. 5 (а и б) представлены полученные зависимости $\sigma(\lambda)$ для фотоотрыва e^- от иона антрацена в ТМС и ИО. Абсолютные значения σ при $\lambda=704$ нм взяты равными соответственно $1.0 \cdot 10^{-17}$ и $0.8 \cdot 10^{-17}$ см 2 для ТМС и ИО.

М е х а н и з м ф о т о о т р ы в а. Измеряемое сечение фотоотрыва электрона σ складывается из сечений двух процессов: I — прямого перехода e^- в зону проводимости, II — фотовозбуждения иона с последующей автоионизацией возбужденного состояния $(A^-)^*$.

Оба эти процесса определяют также и сечение поглощения света отрицательным ионом в жидкости σ_0 . На рис. 5, в для сравнения представлена спектральная зависимость σ_0 для антрацена в 2-метилтетрагидрофуране при $T=77$ К, полученная в работе [10]. Как видно из рис. 5, в, для $380 < \lambda < 550$ нм величина $\varphi = \sigma/\sigma_0 \approx 1$ для ИО и $\varphi > 0.6$ для ТМС. В этой спектральной области нельзя однозначно идентифицировать переход; фотоотрыв идет полностью либо по каналу I, либо по каналу II с $\beta \approx 1$, где β — вероятность автоионизации иона $(A^-)^*$.

В области длин волн $360 < \lambda < 380$ нм и $550 < \lambda < 760$ нм, по-видимому, доминирует (II) канал. Об этом свидетельствует, во-первых, существование «колебательной» структуры в красной части спектра фотоотрыва (рис. 5, а, б), повторяющей спектр поглощения A^- (рис. 5, в). Для другого механизма фотоотрыва — прямого перехода в континуум — следовало бы ожидать для этой части спектра бесструктурной полосы шириной не менее 0.5 эВ [11]. Кроме того, измеренные величины σ для красной части спектра с точностью 50% постоянны в исследуемых жидкостях, тогда как положение дна зоны проводимости электрона (V_0) меняется при переходе от ЦГ к ТМС на 0.6 эВ ($V_0 = \pm 0.05$, -0.18 и -0.6 эВ соответственно для ЦГ, ИО и ТМС при $T=296$ К [9]). Для I канала фотоотрыва абсолютная величина σ сильно зависела бы от V_0 . Таким образом, в указанной части спектра фотоотрыв связан нами с образованием промежуточного иона $(A^-)^*$ и последующей автоионизацией. В этом случае, ввиду того что $\varphi \ll 1$, $\varphi \approx \beta$.

Предположение о преимущественном вкладе в фотоотрыв II канала объясняет сходство спектров фотоотрыва и поглощения A^- в различных матрицах.

Литература

- [1] A. Derouléde. J. Luminescence, 3, 302, 1971.
- [2] T. Ichikawa, T. Moriya, H. Yoshida. J. Phys. Chem., 80, 1278, 1976.
- [3] H. Aulich, L. Nemeo, L. Chia, P. Delahay. J. Electron Spectr. and Rel. Phenom., 8, 271, 1976.

- [4] H. Aulich, B. Baron, P. Delahay. J. Chem. Phys., 58, 603, 1973.
- [5] Б. С. Яковлев, И. А. Бориев, Л. Н. Новикова. Опт. и спектр., 33, 899, 1972.
- [6] Л. В. Лукин, Б. С. Яковлев. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 667, 1975.
- [7] L. V. Lukin, B. S. Yakovlev. Chem. Phys. Lett., 42, 307, 1976.
- [8] Л. В. Лукин, Б. С. Яковлев. Химия высоких энергий, 11, 419, 1977.
- [9] H. T. Davis, R. G. Brown. Adv. in Chem. Phys., ed. by I. Prigogine and S. A. Rice, vol. 31, 329. Interscience, N. Y., 1975.
- [10] T. Shida, S. Iwata. J. Am. Chem. Soc., 95, 3473, 1973.
- [11] T. Watanabe, T. Shida, S. Iwata. Chem. Phys., 13, 65, 1976.
- [12] I. Yguerabide. Rev. Sci. Instr., 39, 1048, 1968.
- [13] B. S. Yakovlev, I. A. Boriev, A. A. Balakin. Intern. J. Radiat. Phys. Chem., 6, 23, 1974.
- [14] G. Beck, I. K. Thomas. Chem. Phys. Lett., 13, 295, 1972.
- [15] G. Beck, I. K. Thomas. J. Chem. Phys., 57, 3649, 1972.
- [16] J. Bullo, M. Gauthier. Canad. J. Chem., 55, 1821, 1977.
- [17] Ф. И. Вилесов. ДАН СССР, 192, 632, 1960.
- [18] P. Avakian, R. E. Merrifield. Mol. Cryst., 5, 37, 1968.

Поступило в Редакцию 13 декабря 1978 г.