

УДК 544.15+535.37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. П. СУЛТАНХОДЖАЕВА, В. А. ШАРПАТЫН

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 10 М РАСТВОРОВ КОН

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 IV 1971)

Методом радиотермолюминесценции (р.т.л.) изучали низкотемпературный радиолиз растворов щелочи (10 М КОН) в присутствии соединений, моделирующих некоторые фрагменты нуклеиновых кислот — глюкозы и тимина. Использувавшиеся КОН, глюкоза (Chemapol), тимин (GMBH-CO) дополнительной очистке не подвергались. Растворы, приготовленные на бидистилляте в атмосфере инертного газа (аргона), помещались в кюветы, быстро замораживались при погружении в жидкий азот. Облучение образцов проводилось γ -лучами Co^{60} (интервал доз от 0,25 до 14 Мрад, мощность дозы около 800 рад/сек). Термолюминесценция регистрировалась в интервале 360—860 м μ (ФЭУ-51) по методике, изложенной в ⁽¹⁾. Опыты велись параллельно на 8—10 образцах. Скорость нагревания образцов в криостате 16 град/мин.

При нагревании облученного при 77° К 10 М раствора КОН (интенсивно окрашенного в темно-синий цвет) наблюдалось свечение в интервале температур 100—185° К с двумя пиками свечения при температурах: $T_{\text{max}_1} = 112,5 \pm 4,3^\circ \text{K}$ и $T_{\text{max}_2} = 167 \pm 3^\circ \text{K}$. На рис. 1 приведены кривые высвечивания 10 М растворов КОН, насыщенных аргоном, облученных разными дозами. Видно, что с ростом дозы светосумма свечения увеличивается, интенсивность первого пика в области доз ~ 4 Мрад проходит через максимум, а интенсивность второго пика в исследованном интервале доз постепенно возрастает. При длительном (32 дня) выдерживании облученных ($D = 14$ Мрад) образцов в жидком азоте интенсивность первой полосы свечения снижается, в области температур 130—140° К между двумя первоначальными пиками наблюдается дополнительный менее интенсивный пик. При освещении образцов нефiltroванным светом темно-синяя окраска исчезает (отбеливание), образец становится бесцветным. Время, необходимое для полного обесцвечивания, зависит от дозы облучения: при дозе 1,6 Мрад время отбеливания больше, чем время отбеливания при дозе 14 Мрад. Под действием света светосумма свечения возрастает, форма кривой высвечивания изменяется: в области температур 130—140° К появляется дополнительная полоса свечения; интенсивность I пика при отбеливании несколько возрастает. При увеличении дозы облучения светосумма свечения «отбеленных» образцов, а также интенсивность дополнительной полосы возрастают.

Обнаружено, что в образцах, подвергнутых действию нефiltroванного света лампы накаливания, светосумма свечения больше, по сравнению со светосуммой, регистрируемой в облученных светом $\lambda \geq 510$ м μ образцах. Чтобы установить причину этого, снимались кривые высвечивания образцов разной толщины и зависимость интенсивности свечения от времени освещения образцов лампой накаливания (доза 1,6 Мрад). Установлено: 1) изменение толщины образца примерно в 5 раз как в отбеленных, так и в неотбеленных образцах практически не сказывается на интенсивности р.т.л.; 2) наибольшая интенсивность свечения наблюдалась в образцах, освещавшихся лампой накаливания до полного исчезновения окраски. Разница в интенсивности свечения неотбеленных

и отбеленных образцов не более 30%. Отсюда заключаем, что природа центров свечения и окраска в образцах различны (по крайней мере проявляющих себя в низкотемпературной области), во-вторых, даже в отбеленных образцах проявляется эффект самопоглощения, т. е. полоса испускания центров свечения лежит в области близкой ультрафиолетовой.

При введении в 10 М раствор щелочи глюкозы или тимина — акцепторов окислительной и восстановительной компонент радиолиза воды (2), вид кривых высвечивания изменяется. По мере увеличения концентрации глюкозы интенсивность II пика уменьшается вплоть до исчезновения (рис. 2) в 1 М растворе глюкозы, как правило, свечение отсутствует, хотя образец сохраняет интенсивную темно-синюю окраску; аналогично — в одномолярных растворах глюкозы, не содержащих щелочи. Свечение также отсутствует в 1 М растворах глюкозы (щелочных), отбеленных видимым светом (6, рис. 2).

В присутствии тимина даже при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М кривая высвечивания отличается от кривой высвечивания щелочной матрицы (кривые 2 и 1 рис. 3). Светосумма свечения по мере увеличения концентрации тимина возрастает, основной вклад в светосумму вносится первой полосой свечения. Аналитический вид зависимости интенсивности свечения (1) при $T_{\text{max}} = 105^\circ \text{K}$ от концентрации тимина выражается формулой $I^{1/2} \sim \log[\text{тимин}]$, т. е. в этом случае налицо концентрационный эффект. Выдерживание образца в азоте после облучения в течение 24 час. заметно не изменяет вид кривых высвечивания.

Светосумма свечения содержащих тимин образцов, отбеленных светом $\lambda \geq 510$ мμ, резко уменьшается, хотя остается больше, чем светосумма отбеленных растворов 10 М КОН, интенсивность I пика снижается, в промежуточной области температур между I и II пиками появляется дополнительная полоса свечения. Интенсивность последней тем больше, чем больше концентрация тимина. Первый пик несколько смещается в область более высоких температур. При освещении нефилтрованного света лампы накаливания замороженный $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор тимина в 10 М КОН начинает отбеливаться быстрее, чем 10 М КОН (и значительно быстрее, чем $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор глюкозы в 10 М КОН).

Возникновение I пика в облученном 10 М КОН со спектром испускания, расположенным вблизи у.-ф. области, очевидно, связано с протеканием реакции продуктов, образующихся при радиолизе. Это, прежде всего, может быть реакция:



которая становится возможной, очевидно, в этой области температур в растворе вследствие изменения его структурных свойств, например, пере-

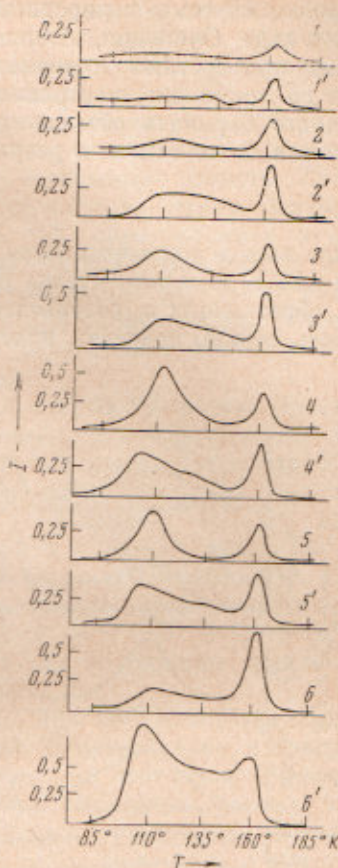


Рис. 1. Кривые высвечивания облученных при 77°K 10 М растворов КОН, насыщенных аргоном; 1, 1' — 0.25 Мрад; 2, 2' — 0.8; 3, 3' — 1.6; 4, 4' — 4; 5, 5' — 7; 6, 6' — 14 Мрад; 1', 2', 3', 4', 5', 6' — образцы подвергнуты после облучения действию нефилтрованного света лампы накаливания. I — интенсивность свечения, кривые нормированы к эталонному люминофору

стройки системы водородных связей в каких-либо микрообластях щелочного льда. Очевидно, вблизи 112° К образовавшиеся при радиоллизе протоны приобретают возможность рекомбинировать со стабилизированными на ловушках электронами по крайней мере частью e_{st} . В качестве второго варианта объяснения возникновения 1 пика можно предположить в соответствии с результатами работы (3) протекание процесса



Этот вывод подтверждается, кроме того, данными измерений э.п.р.: вблизи 112° К исчезают атомы Н (4). Наряду с этим процессом исчезновения Н, обретающих в результате структурных изменений системы подвижность, можно полагать, идет процесс рекомбинации $H + H = H_2$, который

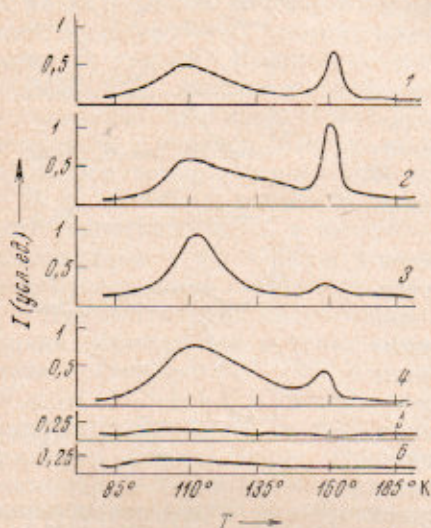


Рис. 2. Кривые высвечивания облученных (доза 1,6 Мрад) при 77° К 10 М растворов КОН, насыщенных аргоном, содержащих глюкозу: 1, 2 — 0; 3, 4 — 0,01 М; 5, 6 — 1 М; 2, 4, 6 — образцы подвергнуты действию нефильтрованного света лампы накаливания

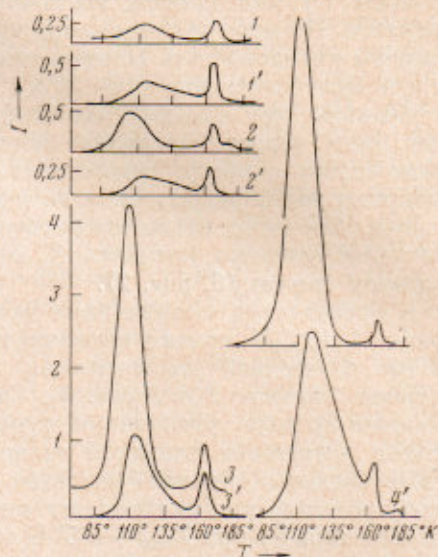
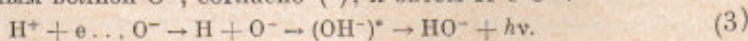


Рис. 3. Кривые высвечивания облученных (доза 1,6 Мрад) при 77° К 10 М растворов КОН, насыщенных аргоном, содержащих тимин: 1, 1' — 0, 2, 2' — 0,0001 М, 3, 3' — 0,001 М, 4, 4' — 0,01 М; 1', 2', 3', 4' — образцы подвергнуты действию света $\lambda \geq 510$ м; масштаб по оси ординат одинаков, за исключением 4 (4,1 ×)

также может сопровождаться люминесценцией (энергия диссоциации связи Н—Н равна $\sim 4,5$ эв).

Учитывая экстремальный характер дозной зависимости интенсивности свечения в области 112° К и то, что свечение не связано с окраской образца, можно предположить, что в этой области температур, наряду с процессом (2), происходит процесс рекомбинации протона с электроном, стабилизированным вблизи O^- , согласно (5), и затем Н с O^- :



Тимин и глюкоза, по-видимому, выступают в качестве активатора и соответственно тушителя. Рекомбинирующие заряды стабилизируются вблизи добавок. Так, при введении в раствор 10 М тимина вместо отмечавшихся поверхностных эффектов свечения (явление самопоглощения) обнаруживается явный объемный эффект. Можно полагать, что при введении тимина спектр т.л. сдвигается в область длин волн, расположенную между у.-ф. полосой и полосой поглощения e_{st} (присутствие темно-синей окраски в образце не отражается на интенсивности све-

чения). Тимин, поглощая у.-ф. свечение от возбужденных частиц, образующихся по реакциям (1) — (3), вероятнее всего от $(\text{OH}^-)^*$, становится сам излучателем света. Действительно, спектр тимина в растворах расположен в ультрафиолетовой области с максимумом при 265—270 мμ. Спектр флуоресценции, индуцированной у.-ф. светом ($\lambda = 270$ мμ), тимина порошкообразного или в замороженных стеклах совпадает со спектром испускания при р.т.л. измерениях, охватывает область 390—500 мμ⁽⁶⁾. Не исключено, что в растворах, содержащих тимин, центром свечения может быть возбужденный радикал ТН, образующийся в области 105° К при рекомбинации анион-радикала тимина с протоном. В случае глюкозы, молекула которой содержит гидроксильные группы (играют роль тушителя р.т.л.⁽⁷⁾) I пик может исчезать при концентрациях глюкозы, соответствующих расстоянию 12 Å между молекулами глюкозы, при учете равномерного распределения ее в системе.

Пик при 130—140° К в отбеленных или облученных большими дозами образцах мы связываем с рекомбинацией K^+ и электронов, образующихся из e_2^{2-} ^(8, 9). Пик при 167° К можно связать с рекомбинацией электронов с K^+ . Можно предположить, что в этой области температур, во-первых, получают подвижность электроны, находящиеся в ловушках $\text{e} \dots \text{O}^-$ или $(\text{e} \dots \text{K}^+)_{\text{aq}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 3400$ Å, по данным работы⁽¹⁰⁾ в случае ионов Na^+); во-вторых, получают подвижность K^+ и молекулы воды. По данным^(8, 11), в области 167° К исчезают $\text{e}_{\text{ст}}$ и O^- . Поэтому, возможно наряду с процессами рекомбинации ионов идут процессы типа $\text{e} + \text{O}^- = \text{O}^{2-}$, $\text{O}^- + \text{O}^- = \text{O}_2^{2-}$, которые в принципе могли бы быть пусковыми для возгорания люминесценции.

Высказанное предположение о природе пика при 167° К хорошо согласуется с данными тушения этого пика глюкозой. Действительно, в присутствии глюкозы, акцептора окислительной компоненты, этот процесс рекомбинации зарядов должен идти вблизи ее молекул. Во-первых, потому, что электрон стабилизируется вблизи глюкозы (процесс отбеливания $\text{e}_{\text{ст}}$ медленнее, чем в 10 М КОН, не содержащем глюкозы) и, во-вторых, в присутствии глюкозы вместо O^- стабилизируется радикал R ($\text{RH} + \text{OH} = \text{R} + \text{H}_2\text{O}$), с гидроксильными группами, обладающими тушащими свойствами⁽⁷⁾. Средняя величина радиуса тушения люминесценции молекулами глюкозы в растворе, оцененная аналогично⁽¹²⁾, составляет не менее 10 Å.

Таким образом, 1) регистрируемые пики свечения в щелочном стекле — результат взаимодействия образующихся при радиолизе частиц e^- , H^+ , O^- , H между собой и с ионами матрицы; 2) метод р.т.л. позволяет обнаружить проявление акцепторных свойств веществ по отношению к электрону и окислительной компоненте радиолиза воды.

Авторы выражают свою признательность акад. Н. М. Эмануэлю и В. Г. Никольскому за обсуждение результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, ДАН, 134, 134 (1960).
- ² В. А. Шарпаты, А. И. Пристуня и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 3, 702.
- ³ Н. Koestlin, Solid State Commun., 3, 4, 81 (1965).
- ⁴ А. И. Пристуня, И. Н. Прихидько, В. А. Шарпаты, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 488.
- ⁵ P. N. Moorthy, J. J. Weiss, Phil. Mag., 10, № 106, 659 (1964).
- ⁶ B. B. Singh, A. Charlesby, Photochem. and Photobiol., 5, 63 (1966).
- ⁷ В. Г. Никольский, Кандидатская диссертация, М., 1966, стр. 68.
- ⁸ А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, М., «Наука», 1969, стр. 307.
- ⁹ L. Kevan, D. R. Renneke, R. J. Friauf, Solid. State Commun., 6, № 7, 469 (1968).
- ¹⁰ E. J. Hart, K. H. Schmidt, J. Phys. Chem., 74, № 23, 4169 (1970).
- ¹¹ F. S. Dainton, C. Gopinathan, Trans. Farad. Soc., 65, 151 (1969).
- ¹² В. А. Ермолаев, Сборн. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», 1966, стр. 147.