

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.14

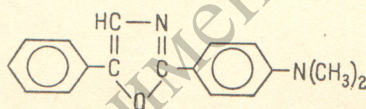
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ
2П-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ-5-ФЕНИЛ-ОКСАЗОЛ-1,3-
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

В. А. Корниенко, Л. М. Куцына и В. Г. Власов

Известно, что производные оксазола успешно применяются в качестве активаторов в органических сцинтилляторах и как активные среды в оптических квантовых генераторах. Поэтому представляет интерес вопрос о фотохимических превращениях этих соединений в различных матрицах.

Образование фотопродуктов для некоторых оксазолов и родственных соединений изучалось в работах [1, 2].

В настоящей работе изучена кинетика накопления фотопродуктов, облученных УФ светом 2/4-диметиламинофенил-5-фенил-оксазола-1,3 [PPO-N(CH₃)₂]



в полиметилметакрилате (ПММА).

Спектры поглощения и флуоресценции PPO-N(CH₃)₂ представлены на рис. 1, а. Положение спектров флуоресценции и поглощения PPO-N(CH₃)₂ в ПММА₂ по сравне-

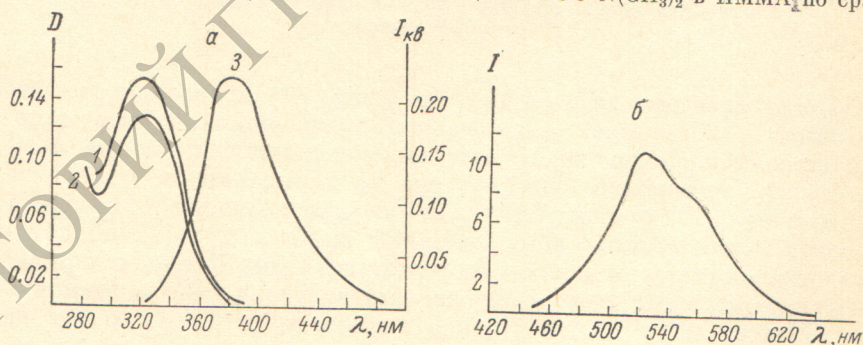


Рис. 1.

а — спектры поглощения и флуоресценции PPO-N(CH₃)₂ (C=10⁻⁴ М) в ПММА (1 и 3 — без облучения, 2 — после облучения в течение 30 мин. УФ светом, λ=313 нм); б — спектр фосфоресценции фотопродукта.

нию с растворами в инертных растворителях практически не изменяются, однако в спектрах отсутствует колебательная структура [3]. Эти факты могут свидетельствовать о взаимодействии между растворенными молекулами вещества и ПММА. После облучения образцов УФ светом λ=313 нм в спектре поглощения наблюдается падение оптической плотности (рис. 1, а, кривая 2). Кроме того, для облученных УФ светом (фильтр УФС-2) образцов появляется фосфоресценция (τ=0.4 сек.), спектр которой приведен на рис. 1, б.

Таким образом, на основании уменьшения оптической плотности в спектре поглощения, связанного с убылью концентрации исходных поглощающих центров, и появления фосфоресценции можно утверждать, что в результате облучения УФ светом в системе PPO-N(CH₃)₂-ПММА появляются некоторые фотопродукты.

Качественное изменение концентрации фотопродуктов можно проследить по характеру зависимости интенсивности фосфоресценции от времени облучения. На рис. 2

приведена зависимость интенсивности фосфоресценции вблизи максимума ($\lambda=500$ нм) от времени облучения УФ светом.

В первые моменты времени облучения образца происходит быстрое нарастание интенсивности (в течение 1 мин.), после чего наблюдается увеличение интенсивности с постоянной скоростью.

Выключение света с выдерживанием образца в темноте в течение 2—3 мин. с последующим включением приводит практически к мгновенному нарастанию интенсивности фосфоресценции (~ 1 сек.). В процессе дальнейшего облучения интенсивность фосфоресценции несколько спадает за время порядка 2 мин. до уровня, превышающего значение интенсивности непосредственно перед повторным включением света. Затем

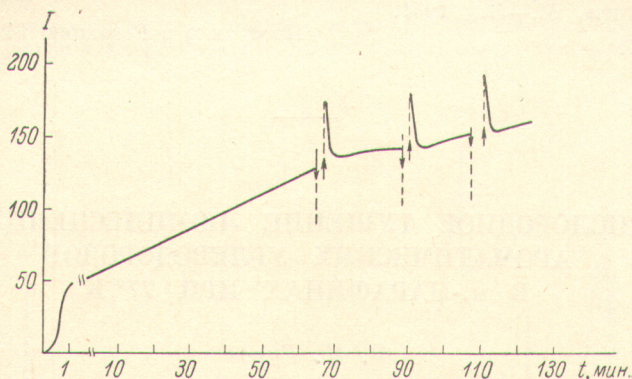


Рис. 2. Зависимость интенсивности фосфоресценции фотопродукта от времени облучения.

Стрелками указаны моменты включения и выключения света.

продолжается дальнейшее нарастание интенсивности с постоянной скоростью. Последующие выключения и включения света приводят к аналогичным результатам.

Для объяснения этих фактов нами предлагается следующая схема:

- 1) $A + h\nu_1 \rightarrow A^*$,
- 2) $A^* \rightarrow A^T$,
- 3) $A^T \rightarrow P_1$,
- 4) $P_1 + h\nu_2 \rightarrow P_1^*$,
- 5) $P_1^* \rightarrow P_2^*$,
- 6) $P_2^* \rightarrow P_2 + h\nu_p$,
- 7) $P_2 + h\nu_3 \rightarrow P_2^*$.

При поглощении кванта света исходное вещество A переходит в триплетное состояние (реакции 1, 2), из которого происходит образование фотонестойчивого продукта P_1 (реакция 3). Последний, поглощая квант света, переходит в продукт P_2 (реакции 4, 5). Этот продукт является более устойчивым и обладает фосфоресценцией (реакции 6, 7).

Если бы фотопродукт P_1 образовывался непосредственно из синглетного состояния, он должен был бы накапливаться в образце практически немедленно после включения света [4] и нарастание интенсивности свечения продукта P_2 (образующегося из P_1) не проходило бы с задержкой (рис. 2, начальный участок кривой).

В пользу того, что P_2 образуется из промежуточного продукта P_1 , свидетельствует тот факт, что после прекращения облучения и последующего включения света интенсивность фосфоресценции возрастает до уровня, значительно превышающего значение интенсивности непосредственно перед выключением света. Это, вероятно, связано с тем, что после повторного включения УФ света возбужденные молекулы P_2 образуются не только прямым возбуждением P_2 , но и при поглощении света молекулами P_1 с переходом их в P_2 . Некоторый спад фосфоресценции после включения света, очевидно, связан с тем, что скорость накопления продукта P_1 ниже, чем скорость его разрушения под действием света.

Нами также было замечено, что облученные УФ светом ($\lambda=313$ нм) образцы обладают длительным малоинтенсивным послесвечением рекомбинационного характера. О природе послесвечения можно судить по неэкспоненциальному характеру затухания и зависимости скорости затухания от температуры [5]. Интенсивность послесвечения возрастает с увеличением экспозиции. Вероятнее всего, что это послесвечение связано с медленной рекомбинацией продукта P_1 (которым может являться ион-радикал исходной молекулы) с электронами, захваченными матрицей.

Изученные фотохимические превращения РРО-N(CH₃)₂, которые приводят к убыли основного вещества, могут повлиять на сцинтилляцию и генерационные характеристики исследованного соединения в ПММА.

- [1] T. Maikai, T. Oine, A. Matsubara. Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 581, 1969.
 [2] T. S. Cantrell, W. S. Haller. Chemical Communications, 977, 1968.
 [3] Л. М. Куцына, В. М. Головенко, Л. Д. Корниловская. Ж. прикл. спектр., 15, 466, 1971.
 [4] Ю. А. Владимиров. Фотохимия и люминесценция белков, 193. Изд. «Наука», М., 1965.
 [5] В. Л. Лёвшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Изд. «Тех.-теор. лит.», М.—Л., 1951.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1971 г.

УДК 535.371

КИСЛОРОДНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В н.-ПАРАФИНАХ ПРИ 77° К

Ф. И. Гуров

Известно, что люминесценция ароматических углеводородов подвержена сильному кислородному тушению в парах [1, 2], растворах [1, 4-6], адсорбированном и кристаллическом состоянии [1-3, 7, 8]. В настоящее время остаются невыясненными границы влияния кислорода в условиях, где для сложных органических молекул наблюдается тонкая электронно-колебательная структура спектров люминесценции и поглощения (эффект Шпольского) [9]. В работе [10] установлено отсутствие тушения кислородом в области температур 70—90° К. Интенсивность квазилиний не испытывает изменений при впуске газообразного кислорода в откачанную ампулу с замороженным раствором [11].

Представляло интерес провести исследования в условиях более высоких концентраций кислорода, когда поликристаллическая масса раствора заполнена жидким кислородом при 77° К.

Методика эксперимента

Заполнение поликристаллической массы раствора жидким кислородом производилось путем конденсации его из воздуха при 77° К. Замораживание раствора объемом 0.5 мл в одном случае осуществлялось по обычной методике в пробирке диаметром 4 мм, а в другом — капля раствора замораживалась на внутренней охлажденной стенке пустой пробирки, помещенной в жидкий азот. В последнем случае оказалось возможным удалить посредством испарения кислород из пробирки, не меняя условий возбуждения и регистрации, а также исключить влияние рассеяния излучения в жидком кислороде.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы антрацена в н.-гептане и н.-декане, 3,4-бензпирена в н.-октане, коронена в н.-гептане. Концентрации менялись в пределах 10^{-7} — 10^{-3} М/л. В спектрах люминесценции антрацена в гептане и 3,4-бензпирена в октане при низких концентрациях наблюдается только квазилинейчатая структура. С увеличением концентрации растворов наряду с резкой структурой в спектрах проявляются также диффузные полосы «агрегатов» [12], смещенные, как правило, в длинноволновую область по отношению к структурному спектру. В спектре антрацена в декане при применении обычной методики замораживания отсутствует структура, и проявляются только диффузные полосы. Таким образом, данные объекты представляют возможность проследить влияние кислорода на люминесценцию различных излучающих центров. Коронен в гептане представляет интерес как объект, имеющий в области, удобной для регистрации, структурные спектры флуоресценции и фосфоресценции.

Регистрация спектров люминесценции до и после впуска кислорода производилась на приборе ИСП-51 с отдельным редуктором и ФЭП-1. Ошибка измерений составляла 5%. Источником возбуждения служила лампа СВД-120 с фильтром УФС-6.

Результаты исследований и их обсуждение

Для низкоконтентрированных растворов (10^{-7} — 10^{-6} М/л), замороженных по обычной методике, впуск кислорода приводит к падению интенсивности люминесценции (I_0) на 33% по всему спектру для всех выбранных объектов. (Антрацен в гептане — см. рисунок, I). Вид спектра при этом не изменяется. Аналогичное явление наблюдается и в том случае, если интенсивность возбуждающего излучения уменьшить в 10 раз.