

В. И. СКВОРЦОВ, М. В. АЛФИМОВ

**ПЕРЕЗАРЯДКА ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ
АРОМАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК И ИОННЫЙ МЕХАНИЗМ
ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ
ПРИ 77° К**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 I 1974)

В предыдущей работе (1) было показано, что возбуждение катион-радикалов (к.р.) (A^+) ароматических добавок (А), стабилизированных в замороженных молекулярных растворах (В), светом ($h\nu$) в полосах поглощения к.р. приводит при определенных условиях к восстановлению к.р. до нейтральных молекул ($A^+ + h\nu \rightarrow A^0$; $A^+ + B \rightarrow A + B^+$). Наблюдаемое явление было интерпретировано как перенос электрона от молекул матрицы В к фотовозбужденному катион-радикалу A^+ (перезарядка). Настоящая работа предпринята с целью получения качественных и количественных факторов, описывающих это явление. Исследована зависимость квантового выхода фотовосстановления к.р. (ϕ^+) от длины волны (λ) возбуждающего света для матриц различной полярности (бинарные растворители).

Экспериментальная методика аналогична сообщавшейся в работе (1). Объектами исследования были стеклюющиеся при 77° К растворы. В качестве добавки (концентрация 10^{-4} — 10^{-3} мол/л) использованы ароматические амины: дифениламин (ДФА), трифениламин (ТФА), бензидин. К.р. добавок получались путем двухфотонной ионизации при кратковременном (1—2 сек.) облучении растворов у.-ф. светом ртутной лампы ДРШ-1000 (фильтр УФС-1; $5 \cdot 10^{17}$ фотон/см²·сек). Введение в растворы акцепторов электронов — молекул CCl_4 (0,5% по объему) исключало рекомбинационное восстановление A^+ светом $\lambda > 350$ нм (1). В данной работе изучалась спектральная зависимость фотовосстановления A^+ на молекулах толуола. Полярный растворитель состоял из 50% (по объему) толуола и 50% диэтилового эфира, неполярный — из 50% толуола и 50% изооктана.

На рис. 1 приведены спектры поглощения к.р. ДФА⁺ (рис. 1а), ТФА⁺ (рис. 1б), бензидина (рис. 1в), причем спектры с индексом 1 — в полярном, а с индексом 2 — в неполярном растворителях (3 — образцы до облучения). Изученные к.р. имеют две полосы поглощения: длинноволновую — λ_1 и коротковолновую — λ_2 . Отбеливание к.р. сопровождается восстановлением полосы поглощения молекул добавок (на рис. 1а, 1 → 1' — отбеливание ДФА⁺ светом $\lambda > 500$ нм), что позволяет определять коэффициенты экстинкции полос поглощения к.р. (3). Было обнаружено, что коэффициенты экстинкции в максимумах длинноволновых полос A^+ в неполярной среде в 1,5—2 раза меньше, чем в полярной, в то время как сила осциллятора перехода остается постоянной при замене полярного растворителя неполярным. Измерялись средние начальные квантовые выходы фотовосстановления на поглощенный к.р. свет. При этом отбеливалось 10—20% оптической плотности к.р., максимальное значение которой не превышало 0,1. Поэтому расчетная формула для определения ϕ^+ соответствовала оптически тонким слоям. Результаты измерения спектраль-

ной зависимости квантового выхода фотовосстановления катион-радикалов добавок в бинарных растворителях при 77° К приведены на рис. 2а, из которого следует, что фотовосстановление к.р. добавок в молекулярных растворах характеризуется тремя особенностями: а) существует энергетическая граница фотовосстановления к.р., совпадающая с длинноволновой границей соответствующей полосы поглощения к.р. ($h\nu_1^{00}$ или $h\nu_2^{00}$, условно $0 \rightarrow 0$ переход, стрелки на рис. 2); б) ϕ^{λ} растет с увеличением запаса колебательной энергии возбужденного к.р. ($h\nu - h\nu^{00}$), где $h\nu$ — энергия поглощенного кванта света; в) при перезарядке на одних и тех же молекулах среды (толуоле) при одинаковых колебательных возбуждениях

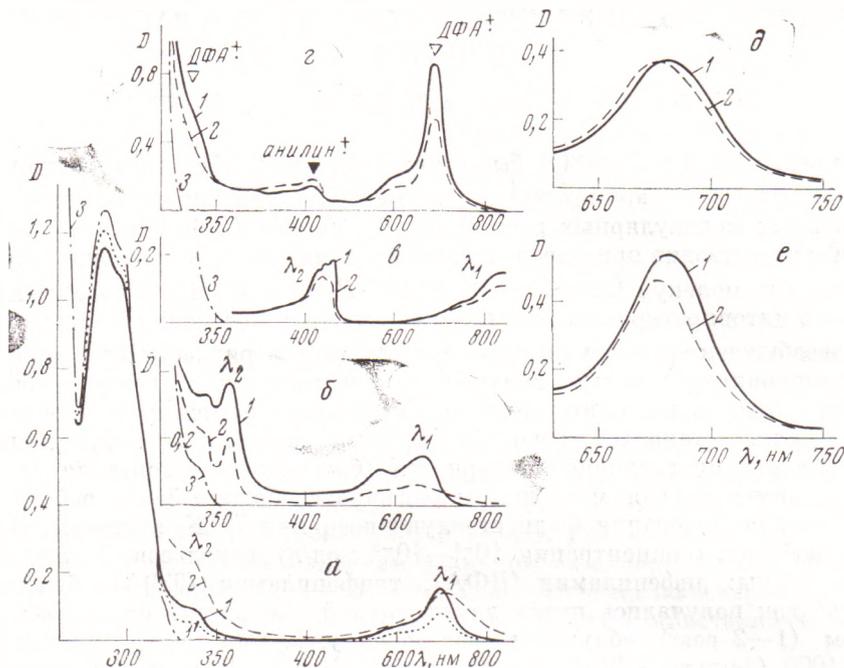


Рис. 1

($h\nu - h\nu^{00} = \text{const}$) данного к.р. в полярном растворителе ϕ^{λ} значительно меньше, чем в неполярном.

Модель процесса фотовосстановления может быть представлена следующим образом. Фотоперезарядка A^+ на молекулах среды В произойдет, если образующаяся дырка V^+ удалится от А настолько, что обратный захват заряда на А исключается. Применявшиеся добавки являлись акцепторами дырок, так как $I_A < I_B$, где I_A , I_B — потенциалы ионизации молекул А и В. При этом в молекулярных растворах элементарными актами движения могут быть туннельные переходы заряда сквозь узкие межмолекулярные барьеры между соседними молекулами среды. Однако такое движение становится возможным лишь при преодолении более широкого поляризационного барьера. Переход заряда вместе со связанной с ним поляризационной оболочкой (поляроном) из одной точки среды в другую, согласно перескоковой модели (⁴), сопровождается разрушением (деполяризацией) «старой» и формированием «новой» оболочки, что требует затраты энергии (тепловой), и, следовательно, движение заряда в целом должно носить активированный характер.

В рамках предложенной модели особенность п.а) фотовосстановления к.р. может быть связана тогда с выполнением условий для туннелирования электрона от В к $*A^+$. В этом случае средство к электрону возбужденного

катион-радикала ($E_{A^+} = E_A + h\nu = I_A + h\nu$) должно быть больше сродства к электрону соседней молекулы среды ($E_B = I_B$), т. е.

$$E_{A^+} \geq E_B \quad \text{или} \quad h\nu \geq I_B - I_A. \quad (1)$$

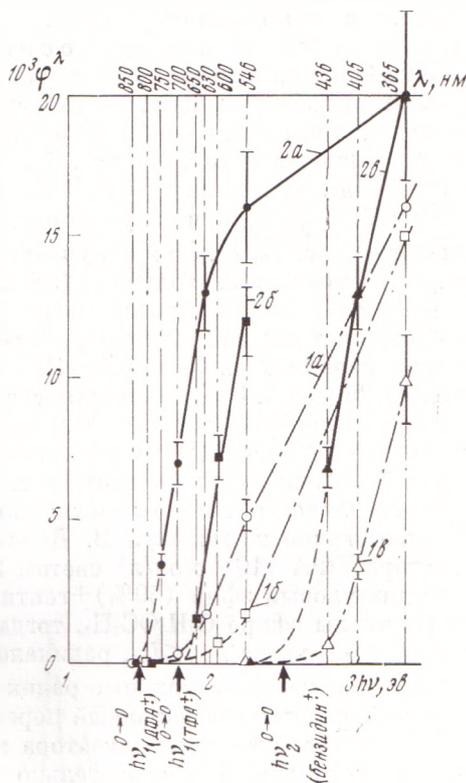
Учитывая спектральную зависимость ϕ^λ (рис. 2), условие перезарядки (1) должно быть записано как:

$$h\nu \geq h\nu^{00} \geq I_B - I_A. \quad (2)$$

Использование газофазных величин I_A , I_B правомерно, если энергии поляризации среды для зарядов A^+ и B^+ близки.

Увеличение ϕ^λ с ростом запаса колебательной энергии ($h\nu - h\nu^{00}$) возбужденного к.р., которая, очевидно, рассеивается в тепло (особенность

Рис. 2. Спектральная зависимость квантового выхода фотовосстановления ϕ^λ катион-радикалов добавок от энергии ($h\nu$) поглощенных квантов света в бинарных растворах (с добавкой 0,5% CCl_4) при 77° К. Стрелки указывают положение длинноволновой границы (условно 0→0 переход) электронно-колебательных полос поглощения соответствующих катион-радикалов. 1 — растворитель эфир (50% по объему) + толуол (50%); 2 — растворитель изооктан (50%) + толуол (50%); катион-радикалы: а — ДФА⁺, б — ТФА⁺, в — бензидин⁺



восстановления п.б)), может указывать на необходимость активирования подвижности дырок в стекле путем локального разогрева среды вблизи A^+ . На возможность локального разогрева указывает следующий эксперимент. При облучении ДФА⁺ в полярном стекле (толуол (50%) + метанол (50%) + CCl_4 (0,5%)) светом $\lambda = 700$ нм при 77° К, когда $\phi_{\text{ДФА}^+}^{700}$ близок к нулю, наблюдается смещение максимума полосы λ_1 (680 нм, рис. 1д, 1 — до облучения) в коротковолновую область (675 нм, рис. 1д, 2 — после облучения). Аналогичное смещение обнаруживается при кратковременном размораживании такого же образца от 77° К (рис. 1е, 1) до 110° К (рис. 1е, 2) с последующим замораживанием до 77° К. Малая интенсивность монохроматического света $\lambda = 700$ нм исключала макроскопический разогрев в первом случае. Эффект не может быть объяснен влиянием на спектр ДФА⁺ поля сольватированных электронов⁽⁵⁾, поскольку электроны захватывались на CCl_4 , так что спектр сольватированных электронов отсутствовал. Смещение в коротковолновую область максимума полосы λ_1 ДФА⁺ наблюдается при переходе от менее полярной среды (толуол +

изооктан, рис. 1а, 2) к более полярной (толуол+эфир, рис. 1а, 1), поэтому смещение спектра на рис. 1б может быть связано с изменением (увеличением) поляризации среды вблизи возбужденного к.р. вследствие локального разогрева.

Особенность п.в) фотовосстановления к.р. в рамках рассматриваемой модели может указывать на существенную роль компонентов поляризуемости среды, связанных с ориентационной (повороты молекул, обладающих постоянным электрическим дипольным моментом, на малые углы в жесткой матрице) и ионной поляризуемостями, в образовании поляризационного барьера, который препятствует движению дырок. Если принять, что время межмолекулярного туннельного перехода дырки 10^{-13} — 10^{-12} сек. (6), то оно соизмеримо с временем релаксации, именно этих «медленных» компонентов поляризуемости среды.

Ионный механизм фотосенсибилизации. Как отмечалось (2), рекомбинация электронов и дырок, появляющихся в матрице при фотоионизации добавки и фотовосстановлении ее к.р., может быть эффективным механизмом разложения молекул среды на радикалы. Выход дырок в среду демонстрируется на рис. 1г. Здесь при 77°K в растворе ДФА ($5 \cdot 10^{-3}$ мол/л) + анилин (0,5% по объему) + толуол (50%) + метанол (50%) + CCl_4 (0,5%) при облучении у.-ф. светом были получены к.р. ДФА и анилина (рис. 1г, 1). При облучении светом $\lambda > 550$ нм ДФА⁺ перезаряжаются на молекулах толуола (отбеливаются), а полоса поглощения 360—450 нм к.р. анилина увеличивается (рис. 1г, 2), т. е. дырки переносятся с одной частицы на другую через среду. Заметный перенос наблюдается при концентрациях анилина 0,5—1%, следовательно дырки успевают удалиться на 25—35 Å. Это состояние совпадает с теоретической оценкой радиуса сферы локального разогрева, если время локального разогрева принять 10^{-11} — 10^{-10} сек. (7). В растворителе, состоящем из двух компонентов В и С, дырки будут находиться на молекулах В, если $I_B < I_C$, так что при справедливости ионного механизма радикалы будут образовываться преимущественно из молекул В. Действительно, при возбуждении сенсибилизатора ТФА (10^{-3} мол/л) светом $280 < \lambda < 400$ нм (30 сек.) в растворителе диэтиловый эфир (50%) + гептин-1 (50%), когда $I_{\text{эф}} < I_{\text{гепт}}$, образуются радикалы эфира $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, тогда как в растворителе толуол (50%) + эфир (50%), когда $I_{\text{тол}} < I_{\text{эф}}$, радикалов эфира нет, но при длительном облучении образуются бензильные радикалы толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. В обоих растворах наблюдается эффективный перенос энергии с высоковозбужденных триплетных уровней сенсибилизатора на триплетные уровни молекул толуола (8) и гептина-1, следовательно «защитное» действие толуола по отношению к эфиру не связано с указанным переносом энергии.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
23 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Скворцов, М. В. Алфимов, Химия высоких энергий, т. 5, 464 (1971). ² В. И. Скворцов, М. В. Алфимов, Химия высоких энергий, т. 6, 525 (1971). ³ В. И. Скворцов, М. В. Алфимов, Химия высоких энергий, т. 2, 175 (1972). ⁴ Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, М., 1970, стр. 381. ⁵ К. Kimura, S. Katsumata, K. Sawada, J. Phys. Chem., v. 76, 639 (1972). ⁶ W. L. McCubbin. Trans. Farad. Soc., v. 59, 769 (1963). ⁷ Г. К. Васильев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, т. 4, 497 (1963). ⁸ М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов, ДАН, т. 185, 626. (1969).