

На правах рукописи



МЕЛЬНИКОВ Анатолий Романович

**МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ЭКСПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РЕКОМБИНАЦИИ
РАДИАЦИОННО-ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ПАР
В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Стась Дмитрий Владимирович, к.ф.-м.н., доцент, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, с.н.с.

Официальные оппоненты: Шелковников Владимир Владимирович, д.х.н., ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, зав. лаб.

Надолинный Владимир Акимович, д.ф.-м.н., ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, зав. лаб.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Защита состоится "17" июня 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"15" апреля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертация посвящена исследованию образования эксиплексов в условиях рентгеновской генерации возбуждения.

Актуальность темы исследования. Образование различных возбужденных комплексов (эксиплексов) в слабополярных и неполярных растворителях активно исследовалось с момента их открытия в контексте поиска новых образующих эксиплексы систем и характеристики таких комплексов, а также в контексте использования эксиплексов в качестве инструментов для решения задач в смежных областях. В частности, большое количество работ посвящено исследованию процесса фотопереноса электрона с возбужденной молекулы акцептора на донор, который протекает через промежуточное образование эксиплексов [1]. Сегодня важный практический интерес связан с возможностью использования образующих эксиплексы систем как удобного способа спектральной настройки органических светодиодов и повышения эффективности их электролюминесценции [2, 3].

Исследование радиационно-генерируемых эксиплексов в основном ограничивалось стандартными для случая оптического возбуждения системами на основе пирена или нафталина, в которых времени жизни возбужденного состояния достаточно для протекания объемной реакции образования возбужденных комплексов [4]. При использовании таких систем в стороне оставались особенности радиационной генерации возбуждения, в которой, как и в электролюминесценции, ключевой стадией образования возбужденного состояния является рекомбинация ион-радикальной пары. В результате в растворе рядом с образовавшейся после рекомбинации возбужденной молекулой всегда имеется вторая молекула, соответствующая второму партнеру в рекомбинирующей паре, что может приводить к эффективному образованию эксиплексов в системах с произвольными временами жизни возбужденных состояний компонентов смеси. Данную отличительную черту можно использовать для поиска новых специфических

для рентгеновского облучения образующих эксиплексы систем, а также их возможного использования для решения задач в смежных областях.

Помимо практической значимости, связанной с уже упомянутой выше возможностью использования эксиплексов для спектральной настройки органических светодиодов и близостью к электролюминесценции, описание генерации возбужденных комплексов в условиях рентгеновского облучения представляет собой фундаментальную важность для радиационной химии. Многие экспериментальные методы в данной области науки основаны на детектировании рекомбинационной люминесценции без спектрального разрешения [5-7]. Образование в результате рекомбинации ион-радикальной пары эксиплексов, люминесцирующих в более длинноволновой относительно собственной эмиссии компонентов смеси области, кардинально изменяет люминесцентные свойства изучаемой системы. Времена жизни порядка 100 нс даже для люминофоров с коротким временем жизни собственной флуоресценции затрудняют работу с такими системами во время разрешенных экспериментов. Во избежание получения неожиданных экспериментальных результатов, а также возможной неверной трактовки таких результатов, и в стационарных, и во время разрешенных экспериментах необходимо учитывать принципиальную возможность образования под рентгеновским облучением эксиплексов и иметь представление о типичных донорно-акцепторных парах, в которых возможно образование таких возбужденных комплексов.

Цель диссертационной работы. Целью данной работы является исследование образования эксиплексов под рентгеновским облучением в донорно-акцепторных системах с различным временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора электронов, а также исследование магниточувствительности полосы эмиссии эксиплексов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Создать на базе разработанного в лаборатории спектрометра магниточувствительной рекомбинационной флуоресценции (МАРИ

спектрометра) экспериментальную установку, позволяющую регистрировать спектрально разрешенную магниточувствительную люминесценцию при рентгеновском облучении или оптическом возбуждении в одинаковых экспериментальных условиях.

2. Исследовать образование эксиплексов в донорно-акцепторных системах с различным временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора в неполярных растворах под рентгеновским облучением.

3. Сравнить эффективность образования эксиплексов при оптическом возбуждении и рентгеновском облучении.

4. Исследовать влияние внешнего магнитного поля на эмиссию радиационно-генерируемых эксиплексов в неполярных растворах.

Направление исследований. Основным направлением данной работы является исследование образования эксиплексов в условиях рентгеновского облучения, а также исследование влияния внешнего магнитного поля на эмиссию таких комплексов. Цели и задачи носят фундаментальный характер и могут быть отнесены к области физической химии, посвященной рекомбинационной люминесценции и изучению физико-химических свойств систем под воздействием внешних полей.

Методы исследований. Большинство описанных в работе результатов получены на рентгеновском флуориметре, созданном на базе разработанного в лаборатории МАРИ спектрометра и позволяющем детектировать стационарную спектрально-разрешенную люминесценцию. На нем были получены все экспериментальные спектры при рентгеновском облучении или оптическом возбуждении исследуемых систем во внешнем магнитном поле или без него. Характеризацию люминесцентных свойств синтезированных замещенных дифенилацетиленов проводили на стандартном пикосекундном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P (МТЦ СО РАН).

Достоверность и обоснованность. Достоверность экспериментальных результатов и выводов работы обеспечивается тщательной подготовкой к

исследованиям, а также комплексным подходом к интерпретации полученных результатов, включающим в себя работу с литературными данными и построение моделей. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися в литературе данными.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующее:

1. При рентгеновском облучении неполярных растворов происходит образование эксиплексов через стадию рекомбинации ион-радикальной пары.
2. В условиях рентгеновской генерации возбужденного состояния эксиплексы образуются с большей эффективностью, чем при оптическом возбуждении тех же донорно-акцепторных систем.
3. В системах типа дифенилацетилен – *N,N*-диметиланилин с предельно коротким временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора эксиплексы образуются только в результате рекомбинации ион-радикальной пары.
4. Эмиссия радиационно-генерируемых эксиплексов магниточувствительна, магнитный эффект достигает 20%, что сравнимо с предельно возможной величиной в данных экспериментальных условиях.

Научная новизна. В работе на базе существующего МАРИ спектрометра создана уникальная экспериментальная установка для регистрации спектрально разрешенной магниточувствительной люминесценции при рентгеновском облучении или оптическом возбуждении в одинаковых экспериментальных условиях. Впервые проведено систематическое исследование процессов образования эксиплексов в неполярных растворах в условиях радиационной генерации возбуждения при варьированном вплоть до пикосекунд времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора τ_f . Впервые показано, что в донорно-акцепторных системах типа дифенилацетилен – *N,N*-диметиланилин (ДМА) с предельно коротким τ_f при рентгеновском облучении возможно эффективное образование эксиплексов в результате рекомбинации ион-радикальной пары. Впервые систематически

исследована величина магнитных эффектов в полосе эмиссии радиационно-генерируемых эксиплексов для различных образующих эксиплексы донорно-акцепторных систем. Впервые показано, что в данных условиях величина магнитного эффекта в системах типа дифенилацетилен – ДМА сравнима с предельно возможной в данных экспериментальных условиях величиной, ограниченной долей спин-коррелированных ион-радикальных пар.

Практическая полезность. Исследование различных образующих эксиплексы систем вызывает большой практический интерес, поскольку в настоящий момент одним из перспективных направлений использования таких систем является изготовление на их основе органических светодиодов. Спектры люминесценции эксиплексов представляют собой бесструктурные полосы эмиссии, смещенные в длинноволновую по сравнению с собственной эмиссией компонентов смеси область спектра. Образование таких комплексов позволяет произвести спектральную настройку люминесценции органического светодиода и избавиться от самопоглощения, увеличив его эффективность. При необходимости перебора большого числа систем в поисках одной наиболее эффективной очень удобно использовать приближенные к реальным условиям модельные системы, которые позволяют избежать трудностей, связанных со сложностью структуры устройства и трудоемкостью процесса изготовления. Перспективной моделью электролюминесценции в органических светодиодах может оказаться рентгеновская генерация возбуждения, в условиях которой в неполярном растворе протекают сходные рекомбинационные процессы. Перспективными системами для изучения возможности спектральной настройки органических светодиодов с помощью образования эксиплексов могут служить предлагаемые в работе донорно-акцепторные системы на основе различных замещенных дифенилацетиленов (толанов) в смеси с ДМА.

Личный вклад соискателя. Все приведенные в данной работе экспериментальные результаты получены лично либо при непосредственном

участии соискателя. Автор участвовал в создании экспериментальной установки на базе МАРИ спектрометра, с помощью которой были осуществлены все поставленные в работе задачи. Соискатель участвовал в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и написании публикаций по теме диссертации.

Апробация и реализация результатов работы. Изложенные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: XVIII Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Красноярск, Россия, 29 марта – 5 апреля, 2012); 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технических прогресс» (Новосибирск, Россия, 13-19 апреля, 2012); VIII International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (Novosibirsk, Russia, 15-19 July, 2012); II School for Young Scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (Novosibirsk, Russia, 16-21 July, 2012); XXIV Конференция «Современная Химическая Физика» (Туапсе, Россия, 20 сентября – 1 октября 2012); 51-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технических прогресс» (Новосибирск, Россия, 12-18 апреля, 2013); Reaction Kinetics in Soft and Condensed Matter (Orleans, France, 1-4 July 2014); The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (Wroclaw, Poland, 13-18 July, 2014); III School for Young Scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (Novosibirsk, Russia, 7-11 September 2014); The 14th International Spin Chemistry Meeting (Kolkata, India, 15-20 March, 2015).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в 11 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 149 страницах, содержит 37 рисунков, 5 таблиц и дополнительно содержит 4 приложения. Список цитируемой литературы включает 214 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность темы диссертации, сформулирована конкретная цель данного исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы, который состоит из пяти частей. Первая часть посвящена образованию эксиплексов в условиях оптического возбуждения, особое внимание уделено описанию типичного круга систем, в которых возможно образование возбужденных комплексов. Во второй части коротко рассмотрена природа межмолекулярного взаимодействия в эксиплексе. В третьей части подробно рассмотрены процессы, происходящие в неполярном растворе под воздействием рентгеновского облучения. Описаны радиационно-генерируемые эксимеры, полученные в неполярных растворах пирена. В четвертой части рассмотрена электрохимическая генерация эксиплексов, описан типичный круг характерных для данного случая систем и процессов, приводящих к формированию возбужденных комплексов. Пятая часть посвящена влиянию внешнего магнитного поля на люминесценцию эксиплексов и механизмам формирования магнитных эффектов для всех рассмотренных ранее методов генерации возбужденных состояний в общем и эксиплексов в частности. На основании анализа литературы сформулированы конкретные экспериментальные задачи, на решение которых направлена данная работа.

Во **второй главе** описана экспериментальная установка для записи спектрально разрешенной магниточувствительной люминесценции при рентгеновском облучении или оптическом возбуждении. В разработанный в лаборатории МАРИ спектрометр был добавлен сменный источник

возбуждения, двухлинзовый конденсор, монохроматор, ФЭУ и АЦП. Был подобран материал для ампулы, в которую помещается жидкий образец. Как показали эксперименты, стандартные ампулы из кварца люминесцируют под рентгеновским излучением. Наилучшим из имевшихся в распоряжении материалов для ампулы оказалось молибденовое стекло, которое практически не поглощает в интересующей нас спектральной области длиннее 320 нм. Интенсивность радиационно-генерируемой люминесценции такого стекла как минимум на порядок меньше, чем для кварца. Для того чтобы максимально подавить люминесценцию ампулы, был изготовлен свинцовый чехол, представляющий из себя полый цилиндр с двумя находящими под прямым углом друг к другу отверстиями для рентгеновского облучения и выходящей эмиссии образца. Спектральная чувствительность оптической системы установки была откалибрована с помощью записи спектра люминесценции

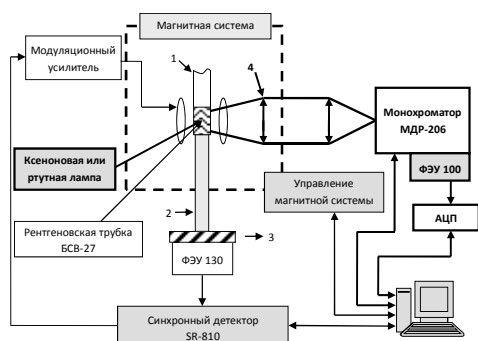


Рис. 1 Блок-схема созданной экспериментальной установки: (1) образец, (2) кварцевый световод, (3) оптический фильтр, (4) оптическая система. Жирным выделены добавленные элементы.

эталонного источника излучения температурной лампы ТРШ2850-3000 с температурой нити, равной 3000 К, и деления его на расчетный спектр для абсолютно черного тела данной температуры. Далее в главе подробно описаны условия проведения эксперимента

при оптическом возбуждении, рентгеновском облучении, а также при наложении внешнего магнитного поля. Подробно

описаны методики синтеза предложенных в работе замещенных производных дифенилацетилена.

Третья глава посвящена исследованию радиационно-генерируемых эксиплексов в системах с различным временем жизни возбужденного

состояния акцептора (τ_{Φ}) и состоит из 8 частей. В первой части описаны результаты исследования наиболее простой с точки зрения анализа полученных результатов донорно-акцепторной системы антрацен – ДМА в *n*-додекане. В данном случае образование эксиплексов оказалось возможным как в условиях оптического возбуждения, так и при рентгеновском облучении, типичные спектры люминесценции приведены на рис. 2А. Для сравнения эффективности образования возбужденных комплексов при различных способах их генерации полученные экспериментальные спектры эмиссии смеси были разложены на спектры люминесценции отдельных компонентов, представляемые набором Гауссовых функций. Разложение проводилось в энергетических единицах в среде Wolfram Mathematica с помощью процедуры глобального фитинга *FindFit*.

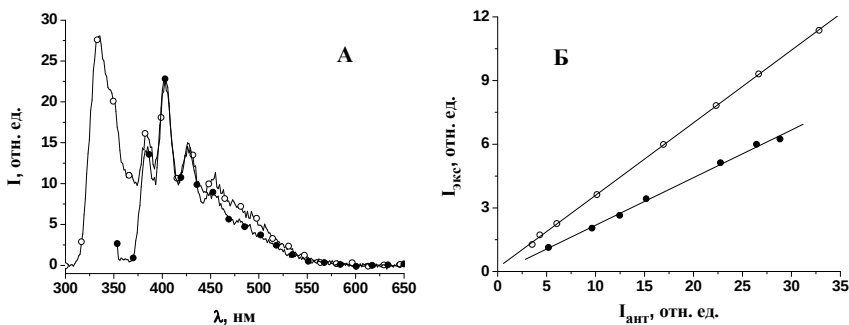


Рис. 2 Спектр люминесценции смеси $2 \cdot 10^{-4}$ М антрацена и 10^{-2} М ДМА в *n*-додекане, нормированный на максимум на 402 нм. Спектры получены при рентгеновском облучении (тормозное излучение с порогом 40 кЭв) ($\circ$) или оптическом возбуждении с $\lambda_{\text{воз}} = 345$ нм ($\bullet$).

Б: Зависимости $I_{\text{экс}}$ от $I_{\text{ант}}$ для системы антрацен – ДМА в *n*-додекане. $I_{\text{ант}}$ и $I_{\text{экс}}$ измерялись на длине волны 400 и 465 нм, соответственно. Аппроксимация зависимостей линейной функцией: $\circ$ – рентгеновское облучение, $y = 0,01 + 0,38x$; $\bullet$ – оптическое возбуждение, $y = -0,01 + 0,21x$.

В качестве начальных параметров использовались отдельно полученные спектры люминесценции отдельных компонентов смеси, которые были представлены в виде минимального набора Гауссовых функций с фиксированным положением, шириной и относительной амплитудой пиков. Форма линии эмиссии эксиплекса описывалась одной Гауссовой функцией.

Были построены приведенные на рис. 2Б зависимости $I_{\text{экс}}$ от $I_{\text{ант}}$ при рентгеновском облучении и оптическом возбуждении, где условные интенсивности люминесценции антрацена $I_{\text{ант}}$ и эксиплекса $I_{\text{экс}}$ измерялись в максимумах полученных разложением полос соответствующих компонентов. Такие зависимости оказались линейными, а тангенс угла наклона прямой при рентгеновском облучении – примерно в два раза выше, чем при оптическом возбуждении, на основании чего был сделан вывод о наличии в условиях рентгеновского облучения дополнительного канала образования эксиплекса через стадию рекомбинации ион-радикальной пары.

Во второй части описаны результаты исследования радиационно-генерируемой люминесценции системы нафталин – ДМА. Аналогично предыдущей паре, в данном случае образование эксиплексов оказалось возможным как в условиях рентгеновского облучения, так и при оптическом возбуждении. Для сравнения эффективности образования эксиплексов в этих условиях полученные спектры люминесценции смеси снова были разложены на эмиссию отдельных компонентов, но из-за перекрывания полос эмиссии для анализа использовали более сложную зависимость отношения максимума интенсивности эмиссии эксиплекса $I_{\text{экс}}$ и суммы максимумов интенсивностей собственной люминесценции компонентов смеси I_{Σ} от концентрации нафталина. В используемом диапазоне концентраций нафталина зависимость $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ при оптическом возбуждении описывается линейной функцией, что согласуется с теоретическим описанием, проведенным в рамках реализуемого в эксперименте случая высокой оптической плотности раствора, $D \gg 1$:

$$\frac{I_{\text{экс}}}{I_{\text{Нафт}} + I_{\text{ДМА}}} \approx \frac{10^3 \cdot [\text{Нафт}] \cdot \gamma_{\text{экс}}}{30 \cdot [\text{Нафт}] + 1 \text{ М}} = F_{\text{Нафт}} \cdot \gamma_{\text{экс}},$$

где $\gamma_{\text{экс}}$ – неизвестный квантовый выход люминесценции эксиплекса, $[\text{Нафт}]$ – концентрация нафталина в смеси. Функция $F_{\text{Нафт}}$ в диапазоне концентраций нафталина от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$ М, использованных в данных экспериментах, практически линейна. Экспериментальная зависимость отношения $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от

концентрации нафталина для оптического возбуждения приведена на рис. 3. Зависимость $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от концентрации нафталина, полученная при

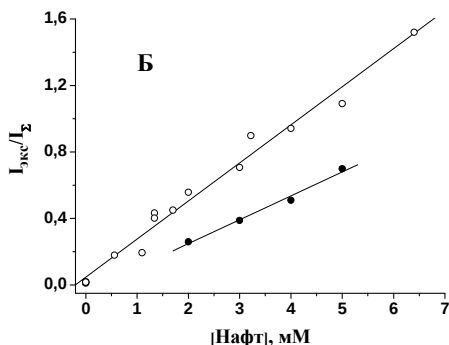


Рис. 3 Зависимости $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от концентрации нафталина. Аппроксимация этих зависимостей линейной функцией: $\circ$ - рентгеновское облучение, $y = 0,02 + 0,23x$; $\bullet$ - оптическое возбуждение, $\lambda_{\text{воз}} = 290 \text{ нм}$, $y = -0,01 + 0,14x$.

рентгеновском облучении, также оказывается линейной (рис. 3). Тангенс угла наклона для данного метода генерации возбуждения примерно в два раза выше, чем при оптическом возбуждении, на основании чего был сделан вывод о наличии при рентгеновском облучении дополнительного канала образования эксиплекса через стадию рекомбинации ион-радикальной пары.

В третьей части описана приведенная на рис. 4 схема процессов, протекающих в условиях рентгеновского облучения, в которую были добавлены стадии образования эксиплексов. Образование возбужденных комплексов в данном случае возможно непосредственно в момент рекомбинации по реакции (11), кроме того, эксиплексы могут быть получены путем захвата молекулы партнера из объема по реакции (12). Образование A^* может происходить как по последовательности реакций (2) и (3), так и в результате рекомбинации других ион-радикальных пар, присутствующих в растворе, например, по реакции (7). Образование эксиплексов по реакции

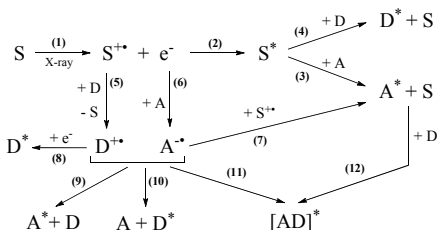


Рис. 4 Процессы, происходящие при облучении образца рентгеновским излучением: S – растворитель (алканы), D – донор (ДМА), A – акцептор (антрацен, нафталин и другие).

(12), как и в случае оптического возбуждения, требует достаточного для протекания объемной реакции с партнером времени жизни возбужденного состояния акцептора. Рекомбинационный канал (11) не зависит от времени жизни возбужденного состояния акцептора, поскольку образовавшаяся в результате рекомбинации возбужденная молекула оказывается рядом с другой молекулой, соответствующей второму партнеру в ион-радикальной паре. Поэтому в растворе создаются оптимальные условия для эффективного образования возбужденных комплексов без необходимости диффузии компонентов комплекса друг к другу. Таким образом, при рентгеновском облучении образование эксиплексов можно ожидать в системах с произвольным временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора. Особый интерес представляют ранее не описанные в литературе и недоступные для оптического возбуждения пары с коротким временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора, такие как дифенилацетилен – ДМА.

Четвертая и пятая часть главы посвящены проверке описанной выше гипотезы. Для этого в условиях рентгеновского облучения были исследованы

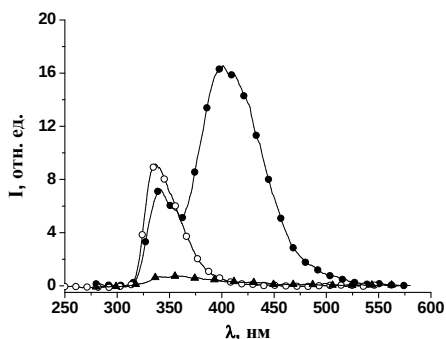


Рис. 5 Спектры радиационно-генерируемой люминесценции растворов $2,5 \cdot 10^{-2}$ М толуана (▲), $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА (○), смеси $2,5 \cdot 10^{-2}$ М толуана и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА (●) в *n*-додекане.

системы *n*-терфенил – ДМА и толан – ДМА. Образование эксиплексов в этих парах при оптическом возбуждении не было описано в литературе, поскольку времен жизни возбужденных состояний толана и *n*-терфенила, равных 8 пс и 0,95 нс, соответственно, недостаточно для образования эксиплексов в объемной реакции с ДМА. Было показано, что в условиях радиационной генерации возбуждения в данных системах

возможно образование эксиплексов с высокой эффективностью. В системе *n*-терфенил – ДМА образование возбужденных комплексов возможно даже при небольших, порядка 10^{-4} М, концентрациях обоих компонентов смеси. Типичный спектр радиационно-генерируемой люминесценции для пары толан – ДМА приведен на рис. 5. Для данной системы также была получена зависимость интенсивности эмиссии эксиплекса от концентрации толана в смеси, которую удастся описать линейной функцией при использовании характерных для генерации возбуждения через рекомбинацию ион-радикальной пары координатах: I^{-1} от $C_{\text{толан}}^{-0,7}$.

Далее в главе описаны некоторые возможные пути оптимизации исследованных систем для решения задач в смежных областях. Одним из таких способов является использование замещенных аналогов донора или акцептора. Известно, что введение заместителей в молекулу донора или акцептора приводит к смещению полосы эмиссии эксиплекса. Удобной системой для получения замещенных аналогов является пара толан – ДМА, поскольку практически любые производные дифенилацетилена могут быть синтезированы по реакциям кросс-сочетания Соногаширы или Кастро. В качестве примера в данной работе были получены 1-метокси-4-фенилэтинилбензол и 1-трифторметил-4-фенилэтинилбензол (толан- CF_3).

В шестой части описано образование эксиплексов в системах с синтезированными замещенными толанами. Введение заместителя в *para*-положение практически не изменило люминесцентные характеристики толанов, не помешало образованию радиационно-генерируемых эксиплексов в смесях данных молекул с ДМА, но привело к ожидаемому смещению полосы эмиссии таких возбужденных комплексов. Было показано, что, аналогично толану, эксиплексы в данных системах образуются в результате рекомбинации ион-радикальной пары. В системе толан- CF_3 – ДМА полоса эмиссии эксиплекса смещается примерно на 35 нм в длинноволновую область

спектра, что значительно улучшает разделение полос в экспериментальном спектре люминесценции.

Еще одним способом влияния на систему является замена растворителя. В седьмой части описаны результаты, полученные в нелюминесцирующем неполярном растворителе изооктане. Использование изооктана вместо *n*-додекана позволило отключить канал безызлучательного переноса энергии с возбужденной молекулы растворителя на молекулу донора или акцептора (реакции (3), (4) на рис. 4), что привело к уменьшению интенсивности собственной флуоресценции люминофора и изменению соотношения объемного и рекомбинационного каналов образования эксиплексов. Было установлено, что в паре нафталин – ДМА при переходе из *n*-додекана в изооктан интенсивность полосы эмиссии эксиплекса уменьшается примерно в два раза, в то время как в системе *n*-терфенил – ДМА происходит только подавление собственной эмиссии *n*-терфенила, практически без изменения интенсивности длинноволновой люминесценции эксиплекса. Поскольку из этих двух систем только в паре нафталин – ДМА время $\tau_{\text{ф}}$ акцептора достаточно для образования объемных эксиплексов, был сделан вывод, что в изооктане происходит подавление объемного канала формирования эксиплекса через последовательность реакций (2), (3), (12). Двукратное уменьшение эмиссии эксиплекса в изооктане для этой системы согласуется с двукратной разницей тангенсов углов наклона зависимостей отношения $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от концентрации нафталина (рис. 3).

Помимо спектральной характеристики эксиплексов, большое значение имеют их кинетические параметры, например, время жизни. В восьмой части коротко описана косвенная оценка времен жизни эксиплексов, полученная по тушению люминесценции таких комплексов растворенным кислородом. Оценочные времена жизни эксиплексов во всех исследованных системах составили от 50 до 70 нс. В настоящий момент работа еще не вышла в печать, поэтому подробное описание данных экспериментов вынесено в приложение.

Глава четыре состоит из двух частей, в которых представлены результаты изучения магнитных эффектов в полосе люминесценции эксиплекса при рентгеновском облучении. В первой части показано, что эмиссия эксиплекса в донорно-акцепторных парах с варьируемым в широких пределах временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора является магниточувствительной. Поскольку среди всех протекающих в условиях рентгеновского облучения процессов магниточувствительными являются только стадии рекомбинации ион-радикальных пар, наличие магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса однозначно указывает на

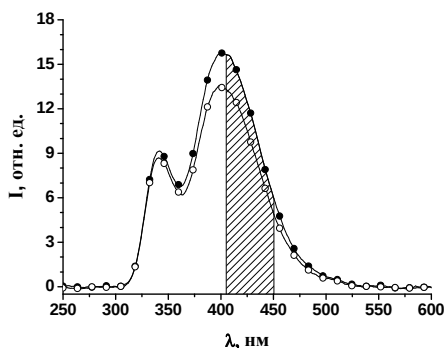


Рис. 6 Люминесценция смеси $6 \cdot 10^{-3}$ М толана и 10^{-2} М ДМА в *n*-додекане во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○) при рентгеновском облучении. Магнитный эффект в полосе эмиссии эксиплекса в диапазоне от 405 до 460 нм равен $19 \pm 1\%$.

эмиссии эксиплекса (χ_3) коррелирует со временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора, увеличиваясь с 10 до 20% при переходе от долгоживущего возбужденного состояния нафталина к короткоживущему состоянию толана. На основании этого был сделан вывод, что для систем типа нафталин – ДМА вклад в образование эксиплекса, помимо рекомбинации ион-радикальной пары, вносит описанная выше

рекомбинационный канал его генерации, что подтверждает ранее сделанные выводы. Типичный спектр радиационно-генерируемой люминесценции, полученный во внешнем магнитном поле 20 мТл или без поля, для системы толан – ДМА приведен на рис. 6. В данной системе интенсивность эмиссии эксиплекса во внешнем магнитном поле примерно на 20% превышает интенсивность эмиссии в отсутствие поля. Было показано, что величина магнитного эффекта в полосе

немагниточувствительная последовательность реакций (2), (13) и (12), что приводит к уменьшению магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса. В системах с короткоживущими возбужденными состояниями акцептора, такого как *n*-терфенил или дифенилацетилен, полученные в эксперименте величины χ_3 , близкие к 20%, являются достаточно большими значениями для радиационно-генерируемых ион-радикальных пар, для которых типичные величины магнитных эффектов редко превосходят 1%. В данном случае образование эксиплексов со смещенными в длинноволновую область спектра полосами эмиссии служит внутренним фильтром рекомбинационной люминесценции, позволяющим выделить магниточувствительные процессы на фоне остальных. Это приводит к тому, что в исследованных системах наблюдаются магнитные эффекты, сравнимые с предельно возможной величиной в данных экспериментальных условиях, ограниченной долей спин-коррелированных ион-радикальных пар в растворе.

Во второй части данной главы продемонстрирован пример использования образующих эксиплексы систем для решения задач радиационной химии. В эксперименте использовалась пара толан- CF_3 – ДМА, в которой образование эксиплексов возможно только в результате рекомбинации ион-радикальной пары. Известно, что в алканах при используемой энергии облучения доля спин-коррелированных ион-радикальных пар примерно равна 20%, зависит от типа растворителя и несколько уменьшается при переходе от линейных алканов к циклоалканам. Экспериментально полученные величины магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса в этой системе в ряде линейных алканов составили примерно 19%, что согласуется с приведенными ранее в литературе долями спин-коррелированных ион-радикальных пар. При переходе к циклическим алканам величина магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса снижается примерно до 16%, отражая снижение доли спин-коррелированных пар.

Диссертация завершается четырьмя приложениями, в которые вынесены некоторые вспомогательные эксперименты, а также физико-химическая и люминесцентная характеристика ряда синтезированных соединений. В **приложении 1** приведены спектры поглощения, эмиссии, кинетики люминесценции и возбуждения синтезированных производных толана, а также некоторые дополнительные спектры радиационно-генерируемой люминесценции. В **приложении 2** приведены спектры ^1H ЯМР и ИК синтезированных в работе соединений. В **приложении 3** приведено подробное описание оценки времени жизни радиационно-генерируемых эксиплексов. В **приложении 4** приведены структурные формулы упомянутых в тексте диссертации соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На базе разработанного ранее в лаборатории спектрометра стационарной магниточувствительной рекомбинационной флуоресценции (МАРИ спектрометра) создана экспериментальная установка, позволяющая регистрировать спектрально разрешенную магниточувствительную люминесценцию при рентгеновском облучении или оптическом возбуждении в одинаковых экспериментальных условиях.

2. Показано, что в случае доступных для оптического возбуждения образующих эксиплексы систем, таких как антрацен – ДМА и нафталин – ДМА, эффективность образования эксиплексов при рентгеновском облучении выше, чем при оптическом возбуждении в тех же экспериментальных условиях, что связано с наличием в условиях рентгеновского облучения дополнительного канала образования эксиплекса через стадию рекомбинации ион-радикальной пары.

3. Показано, что в системах типа дифенилацетилен – ДМА с короткими временами жизни возбужденного состояния молекулы акцептора, недостаточными для протекания объемной реакции с партнером, эксиплексы образуются только в результате рекомбинации ион-радикальной пары.

4. Показано, что полоса эмиссии эксиплекса для систем со временем жизни возбужденного состояния акцептора электронов от 10 пс до 100 нс является магниточувствительной. При уменьшении времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора величина магнитного эффекта увеличивается и для системы толан – ДМА составляет 20%, что сравнимо с максимально возможным эффектом для данных систем, ограниченным долей спин-коррелированных ион-радикальных пар.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mataga N., Miyasaka H. Electron transfer and exciplex chemistry // in *Advances in Chemical Physics: Electron Transfer: from Isolated Molecules to Biomolecules. Part 2, Volume 107.* – ed. Jortner J., Bixon M. – Wiley, New York, 1999. – P. 431-496.
- [2] Jenekhe S.A., Osaheni J.A. Excimers and exciplexes of conjugated polymers // *Science.* – 1994. – Vol. 265. – №. 5173. – P. 765-768.
- [3] Wang J.F., Kawabe Y., Shaheen S.E., Morrell M.M., Jabbour G.E., Lee P.A., Anderson J., Armstrong N.R., Kippelen B., Mash E.A., Peyghambarian N. Exciplex electroluminescence from organic bilayer devices composed of triphenyldiamine and quinoxaline derivatives // *Adv. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – №. 3. – P. 230-233.
- [4] Okazaki M., Tai Y., Nakagaki R., Nunome K., Toriyama K. Excimer formation of pyrene as a probe to investigate the recombination of geminate pairs: ODES and fluorescence study of dilute pyrene in squalane // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 166. – №. 3. – P. 227-232.
- [5] Anisimov O.A. Ion pairs in liquids // in *Radical Ionic Systems: Properties in Condensed Phases* – ed. Lund A., Shiotani M. – Springer, Netherlands, 1991. – Ch. 10. – P. 285-309.
- [6] Molin Yu.N. Radiation chemistry under magnetic fields. Spin coherence effects // in *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* – ed. Jonah C.D., MadhavaRao B.S. – Elsevier, Netherlands, 2001. – Vol. 87. – Ch. 4. – P. 67-82.
- [7] Stass D.V., Anishchik S.V., Verkhovlyuk V.N. Coherent spin control of radiation-generated radical ion pairs in liquid alkanes // in *Selectivity, control, and fine tuning in high-energy chemistry* – ed. Stass D.V., Feldman V.I. – Research Signpost, Kerala, 2011. – Ch. 6. – P. 143-190.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[1] Kalneus E.V., **Melnikov A.R.**, Korolev V.V., Ivannikov V.I., Stass D.V. A Low-Field Magnetically Affected Reaction Yield (MARY) Spectrometer with Spectral Fluorescence Resolution // Appl. Magn. Reson. – 2013. – Vol. 44. – №. 1-2. – P. 81-96.

[2] **Мельников А.Р.**, Кальнеус Е.В., Королев В.В., Дранов И.Г., Стась Д.В. Образование эксиплексов при рекомбинации радиационно-генерируемых ион-радикальных пар в неполярных растворах // ДАН – 2013. – Т. 452 – №. 6 – С. 638–641.

[3] **Melnikov A.R.**, Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Stass D.V. Highly Efficient Exciplex Formation via Radical Ion Pair Recombination in X-irradiated Alkane Solutions for Luminophores with Short Fluorescence Lifetimes // Photochem. Photobiol. Sci. – 2014. – Vol. 13. – №. 8. – P. 1169-1179.

Тезисы докладов и труды научных конференций:

[1] **Мельников А.Р.**, Королев В.В., Кальнеус Е.В., Стась Д.В. Спектры люминесценции донорно-акцепторных систем под рентгеновским облучением // Восемнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых – Красноярск, 29 марта - 5 апреля – 2012 – Материалы конференции – С. 464.

[2] **Мельников А.Р.** Изучение люминесценции донорно-акцепторных систем в неполярных растворах под рентгеновским облучением // 50-я международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технических прогресс»– Новосибирск, 13-19 апреля – 2012. – Материалы конференции, секция Химия – С. 106.

[3] Stass D.V., Kalneus E.V., **Melnikov A.R.**, Korolev V.V., Ivannikov V.I. A low-field Magnetically Affected Reaction Yield (MARY) spectrometer with spectral fluorescence resolution // VIII International Voevodsky Conference

Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes – Novosibirsk, Russia, July 15-19 – 2012. – Book of abstracts – P. 155.

[4] **Melnikov A.R.**, Korolev V.V., Kalneus E.V., Dranov I.G., Stass D.V. Investigation of luminescence from donor-acceptor systems in nonpolar solutions under X-irradiation // The II School for Young Scientists «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» – Novosibirsk, Russia, 16-21 July – 2012. – Book of Abstracts – P. 74.

[5] **Мельников А.Р.**, Стась Д.В., Кальнеус Е.В., Королев В.В., Дранов И.Г. Спектры люминесценции донорно-акцепторных систем под рентгеновским облучением // XXIV конференция «Современная Химическая Физика» – Туапсе, 20 сентября - 1 октября – 2012.– Материалы конференции– С. 44.

[6] **Мельников А.Р.** Изучение люминесценции донорно-акцепторных систем в облучаемых неполярных растворах // 51-я международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технических прогресс» – Новосибирск, 12-18 апреля – 2013. – Материалы конференции, секция Химия, – С. 91.

[7] **Melnikov A.R.**, Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Kipriyanov A.A., Doktorov A.B., Stass D.V. Formation of exciplexes in X-irradiated alkane solutions for luminophores with short fluorescence lifetimes // Reaction Kinetics in Soft and Condensed Matter – Orleans, France, 1-4 July – 2014. – Book of Abstracts – O-14, P. 32.

[8] **Melnikov A.R.**, Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Stass D.V. Highly efficient exciplex formation in X-irradiated alkane solutions for luminophores with short fluorescence lifetimes // The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter – Wroclaw, Poland, 13-18 July – 2014. – Book of Abstracts – O-7.

[9] **Melnikov A.R.**, Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Stass D.V. Highly efficient exciplex formation in case of X-ray irradiation of non-polar solutions // The III School for Young Scientists «Magnetic Resonance and

Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» – Novosibirsk, Russia, 7-11 September – 2014. – Book of Abstracts – P. 31.

[10] Stass D.V., **Melnikov A.R.**, Sergey N.V., Verkhovlyuk V.N., Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Molin Yu.N. CW magnetic field effect studies under X-irradiation with practical implications // The 14th International Spin Chemistry Meeting – Kolkata, India, 15-20 March – 2015. – Book of Abstracts – P. 27.

[11] **Melnikov A.R.**, Kalneus E.V., Korolev V.V., Dranov I.G., Kruppa A.I., Stass D.V. Magnetosensitive exciplex emission in X-irradiated alkane solutions // The 14th International Spin Chemistry Meeting – Kolkata, India, 15-20 March – 2015. – Book of Abstracts – P. 44.