

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

МЕЛЬНИКОВ АНАТОЛИЙ РОМАНОВИЧ

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Стась Дмитрий Владимирович

Новосибирск – 2016

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1. Обзор литературы	13
1.1 Образование эксиплексов при оптическом возбуждении	13
1.2 Природа межмолекулярного взаимодействия в эксиплексе	24
1.3 Радиационно-генерируемые эксиплексы	26
1.4 Электрогенерируемая хемилюминесценция	33
1.5 Магнитные эффекты	38
1.5.1 Оптическая генерация эксиплексов	40
1.5.2 Радиационная генерация эксиплексов	48
1.5.3 Электрогенерируемые эксиплексы	50
1.5.3.1 Фотопроводимость и задержанная флуоресценция	50
1.5.3.2 Электрогенерируемая хемилюминесценция	53
1.6 Заключение	55
Постановка задачи	56
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	57
2.1 Экспериментальная установка	57
2.2 Выбор материала для ампулы	59
2.3 Калибровка спектральной чувствительности	61
2.4 Условия проведения эксперимента	63
2.5 Синтез замещенных дифенилацетиленов	65
ГЛАВА 3. Радиационно-генерируемые эксиплексы в системах с различным временем жизни возбужденного состояния акцептора	68
3.1 Антрацен – ДМА	68
3.2 Нафталин – ДМА	73
3.3 Схема образования эксиплексов под рентгеновским облучением	82
3.4 <i>n</i> -Терфенил – ДМА	84
3.5 Дифенилацетилен – ДМА	87
3.6 Системы с замещенными дифенилацетиленами	92

3.7 Образование эксиплексов в изооктане	96
3.8 Времена жизни радиационно-генерируемых эксиплексов	100
ГЛАВА 4. Магнитные эффекты в системах с эксиплексами	106
4.1 Магнитные эффекты в <i>n</i> -додекане	106
4.2 Магнитные эффекты в различных неполярных растворителях	115
Выводы	126
Список литературы	127
Приложения	150
Приложение 1. Некоторые экспериментальные спектры	150
Приложение 2. Спектры ^1H , ИК синтезированных соединений	156
Приложение 3. Оценка времени жизни эксиплексов	159
Приложение 4. Структурные формулы упомянутых соединений	182

Введение

Люминесцентные методы являются одними из самых чувствительных экспериментальных физико-химических методов исследования и находят широкое применение в различных областях физической химии. В такого рода экспериментах возбужденное состояние может быть получено в результате протекания химической реакции (хемилюминесценция) или при прямом облучении раствора изучаемой молекулы светом соответствующей длины волны (фотолюминесценция). Еще одним способом генерации возбужденных состояний является ионизирующее рентгеновское облучение неполярных растворов. В этом случае ключевой стадией, приводящей к образованию возбужденных молекул, является рекомбинация ион-радикальной пары, протекающая через перенос электрона с анион-радикала на катион-радикал. В результате выделяется достаточно энергии для образования синглетных электронно-возбужденных состояний растворенного компонента, которые приводят к детектируемой эмиссии. Такая рекомбинационная люминесценция обычно используется для исследования процессов, протекающих с участием радиационно-генерируемых спин-коррелированных ион-радикальных пар в неполярных растворах [1-3].

Одним из преимуществ радиационной генерации возбуждения является возможность работать при концентрациях растворенного вещества более 10^{-3} М, в условиях, когда оптическая плотность раствора намного больше единицы. При этом, поскольку рентгеновское излучение очень слабо поглощается образцом, возбужденные состояния генерируются практически равномерно по всему объему раствора. Например, в работе [4] с помощью импульсного радиолиза изучалась эмиссия растворов типичных ароматических акцепторов электронов в чистом люминофоре *N,N*-диметиланилине (ДМА). Кроме того, в условиях рентгеновского облучения в растворе рядом с возбужденной молекулой, возникшей при рекомбинации, всегда оказывается другая молекула, соответствующая

второму партнеру в рекомбинирующей ион-радикальной паре. Это может быть либо молекула этого же соединения, либо специально добавленный в раствор второй компонент. В результате этого становится возможным не только ожидаемое испускание кванта света возбужденной молекулой, но и образование возбужденных комплексов, например, эксиплексов.

Такой рекомбинационный канал образования эксиплексов может позволить получать возбужденные комплексы с высокой эффективностью не только в некоторых специальных системах, таких как пирен – ДМА, с временем жизни возбужденного состояния как минимум одного из партнеров, достаточным для протекания объемной реакции образования эксиплексов, а, по-видимому, в практически любой энергетически и геометрически подходящей донорно-акцепторной паре, независимо от времени жизни возбужденного состояния акцептора электронов. В некоторых случаях, когда молекулы, составляющие донорно-акцепторную пару, имеют очень низкий квантовый выход люминесценции, рекомбинационное образование возбужденных комплексов с более высоким по сравнению с собственной эмиссией компонентов смеси квантовым выходом может быть единственным способом исследования такой системы с помощью люминесцентных методов.

Также стоит отметить, что, аналогично оптическому возбуждению, эксиплексы под рентгеновским облучением могут образовываться в результате объемной диффузионно-контролируемой реакции между возбужденной молекулой и ее партнером, что может привести к конкуренции между рекомбинационным и объемным каналом генерации возбужденных комплексов. При этом образование эксиплексов в результате рекомбинации ион-радикальной пары, в отличие от характерной для случая оптического возбуждения объемной реакции, является магниточувствительным, что позволяет разделить эти два канала путем анализа величины магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса для различных систем.

Образование эксиплексов с эмиссией, смещенной в более длинноволновую область относительно собственной эмиссии компонентов исследуемой смеси, кардинально меняет люминесцентные свойства изучаемой системы. Времена жизни эксиплексов порядка 100 нс даже для люминофоров с коротким временем собственной флуоресценции затрудняют работу с такими системами во время разрешенных экспериментов и могут приводить к неожиданным артефактам, особенно при детектировании полной интенсивности рекомбинационной люминесценции без спектрального разрешения, что характерно для типичных радиационно-химических экспериментов [1-3]. Из-за наличия дополнительного долгоживущего возбужденного состояния неожиданные результаты можно получить и в стандартных для радиационной химии и фотохимии экспериментах по физическому или химическому тушению люминесценции. В результате этого, в условиях радиационной генерации возбуждения должна быть изучена принципиальная возможность генерации эксиплексов, определены типичные системы, в которых возможно образование таких возбужденных комплексов, а также определены их люминесцентные характеристики.

Наконец, стоит отметить, что с момента открытия возможности образования двумя различными молекулами комплексов, существующих только в возбужденном состоянии, эксиплексы продолжают быть объектом разносторонних исследований и по настоящий момент. Так, начиная с первых работ в 1960-х годах, образование эксиплексов изучалось в контексте электрогенерируемой хемилюминесценции, с помощью которой были получены недоступные оптическому возбуждению эксиплексы и эксимеры быстро дезактивирующихся молекул [5, 6]. Затем было установлено, что процесс переноса электрона с возбужденной молекулы акцептора на донор в различных донорно-акцепторных системах протекает через промежуточное образование эксиплексов [7-9]. Оказалось, что в таких оптически-генерируемых ион-радикальных парах в полярных растворителях эмиссия эксиплексов является магниточувствительной [10, 11], что привело к новому

витку исследования свойств эксиплексов. В настоящий момент, помимо процессов переноса электрона, различные образующие эксиплексы системы исследуются в контексте их возможного использования как достаточно удобного и эффективного способа спектральной настройки органических светодиодов [12-14]. Тем не менее, несмотря на большое количество работ, посвященных возбужденным комплексам, радиационно-генерируемые эксиплексы остаются относительно неизученной областью, которая имеет свои характерные особенности в механизме образования таких комплексов. Таким образом, 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 магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплексов. Конкретные решаемые в данной работе задачи сформулированы после обзора литературы.

Работа состоит из Обзора литературы, Экспериментальной части, Глав 3 и 4, посвященных описанию полученных результатов, Списка литературы и Приложений. В Обзоре литературы описаны основные экспериментальные подходы к генерации эксиплексов в неполярных и слабополярных растворах, приведены необходимые сведения по радиационной генерации возбуждения в алканах, описаны магнитные эффекты и механизмы их формирования в различных образующих эксиплексы донорно-акцепторных системах при их генерации различными методами. На основании анализа литературы сформулированы конкретные экспериментальные задачи, на решение которых направлена данная работа. В Экспериментальной части описана установка для записи спектрально разрешенной магниточувствительной люминесценции, созданная на базе ранее разработанного в лаборатории спектрометра магниточувствительной рекомбинационной флуоресценции (МАРИ спектрометра), экспериментальные методы и типичные условия проведения экспериментов. Кроме того, описаны синтез и характеристика ряда исследованных в работе производных дифенилацетилена.

Часть с оригинальными результатами состоит из двух глав, которые посвящены, соответственно, исследованию образования эксиплексов в системах с различным временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора и магнитным эффектам в таких системах. В Главе 3 показано, что в условиях рентгеновского облучения, помимо характерного для оптического возбуждения объемного диффузионно-контролируемого канала, эксиплексы могут образовываться непосредственно после рекомбинации вторичной ион-радикальной пары. Во-первых, это приводит к более эффективной по сравнению с оптическим возбуждением генерации эксиплексов в классических образующих эксиплексы системах, таких как нафталин – ДМА. Во-вторых, в условиях рентгеновского облучения время жизни возбужденного состояния перестает быть лимитирующим фактором для генерации эксиплексов, так как после рекомбинации возбужденная молекула и партнер уже расположены рядом друг с другом. В результате этого радиационно-генерируемые эксиплексы можно получить в системах с коротким, вплоть до десятков пикосекунд, временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора электронов, например, в системе дифенилацетилен – ДМА, для которых образование эксиплексов ранее не просто не было известно, но и сама возможность этого не рассматривалась.

Глава 4 посвящена исследованию магнитных эффектов в полосе эмиссии радиационно-генерируемых эксиплексов. Образование эксиплексов в результате рекомбинации ион-радикальной пары характеризуется магниточувствительностью полосы эмиссии эксиплекса. Это связано с хорошо изученной магниточувствительностью процесса рекомбинации геминальной спин-коррелированной ион-радикальной пары, выражающейся в зависимости выхода синглетно возбужденных молекул от приложенного магнитного поля. В данном случае люминесценция эксиплексов, сдвинутая в более длинноволновую относительно отдельных компонентов исследуемой смеси часть спектра, служит внутренним фильтром магниточувствительной рекомбинационной люминесценции. Спектральное отделение от собственной

эмиссии люминофора, которая, помимо канала магниточувствительной рекомбинации, генерируется также множеством протекающих под облучением побочных процессов, приводит к нетипично большим для радиационно-химических экспериментов величинам магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса. Использование акцепторов с предельно короткими временами жизни возбужденных состояний позволяет полностью исключить объемный канал генерации эксиплексов, что приводит к магнитным эффектам 20% для системы дифенилацетилен – ДМА. Это приближается к максимально возможным эффектам для данных систем, величина которых ограничена долей спин-коррелированных ион-радикальных пар в облучаемом растворе.

В Приложения вынесены некоторые вспомогательные экспериментальные спектры, физико-химическая и люминесцентная характеристика ряда синтезированных соединений, а также детальное описание сравнения оценочного значения времени жизни радиационно-генерируемых эксиплексов с времязрешенными методами.

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.

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в рекомендованных ВАК рецензируемых научных журналах: «Applied Magnetic Resonance», «Доклады Академии Наук» и «Photochemical and Photobiological Sciences». 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).

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 варьируемом вплоть до пикосекунд времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора $\tau_{\text{ф}}$. Впервые показано, что в донорно-акцепторных системах типа дифенилацетилен – ДМА с предельно коротким $\tau_{\text{ф}}$ 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.

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 в смеси с ДМА.

На основании полученных в данной работе результатов на защиту выносятся следующие положения:

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 – ДМА 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.

ГЛАВА 1

Обзор литературы[†]

1.1 Образование эксиплексов при оптическом возбуждении

Известно, что две молекулы с замкнутыми электронными оболочками иногда могут образовывать связанное состояние, если одна из них находится в электронно-возбужденном состоянии. Образование таких возбужденных комплексов, называемых эксиплексами, не ограничивается только идентичными молекулами (эксимеры). В некоторых случаях такие комплексы могут образовываться между двумя различными ароматическими углеводородами. Так, в работе [15] была продемонстрирована возможность образования возбужденных комплексов из двух ароматических молекул А и В. Молекулы имели сходное строение и перекрывающиеся спектры люминесценции, то есть между ними было возможно резонансное взаимодействие. Для экспериментов использовались соединения типа антрацена и пирена (А) с их же алкильными производными (В) и оптическое возбуждение. В спектре люминесценции смеси появлялась новая длинноволновая полоса люминесценции, которая была отнесена к эмиссии возбужденного комплекса $[AB]^*$. Комплексы такого типа были названы эксимерами смешанного типа («mixed excimers») и представляли собой первый пример эксиплексов, полученных в неполярных растворах при оптическом возбуждении.

[†] Как было отмечено во Введении, образование эксиплексов известно с 1960-х годов, а исследование их свойств остается актуальным и по настоящий момент. В связи с этим количество работ, так или иначе связанных с возбужденными комплексами, измеряется тысячами. Автор не претендует на исчерпывающий обзор свойств эксиплексов и методов их генерации, а ограничивается, на его взгляд, типичными и наиболее близкими к теме данного исследования работами, которые могут показаться нехарактерными для классической фотохимии и фотофизики эксиплексов.

После открытия смешанных эксимеров исследование разнообразных возбужденных комплексов находилось на пике своей популярности. В работе [16] было изучено тушение флуоресценции перилена типичным донором электронов *N,N*-диметиланилином (ДМА) в неполярных растворах. В спектре люминесценции смеси наблюдалось появление новой широкой бесструктурной полосы эмиссии, смещенной в более длинноволновую область спектра относительно собственной люминесценции отдельных компонентов смеси. Новая полоса люминесценции была отнесена к эмиссии неустойчивого в основном состоянии возбужденного молекулярного комплекса (эксиплекса), образованного молекулами перилена и ДМА. В качестве примера на Рисунке 1 приведены спектры люминесценции в системе пирен – ДМА в *n*-гексane при оптическом возбуждении, полученные при различных концентрациях ДМА в смеси [17].

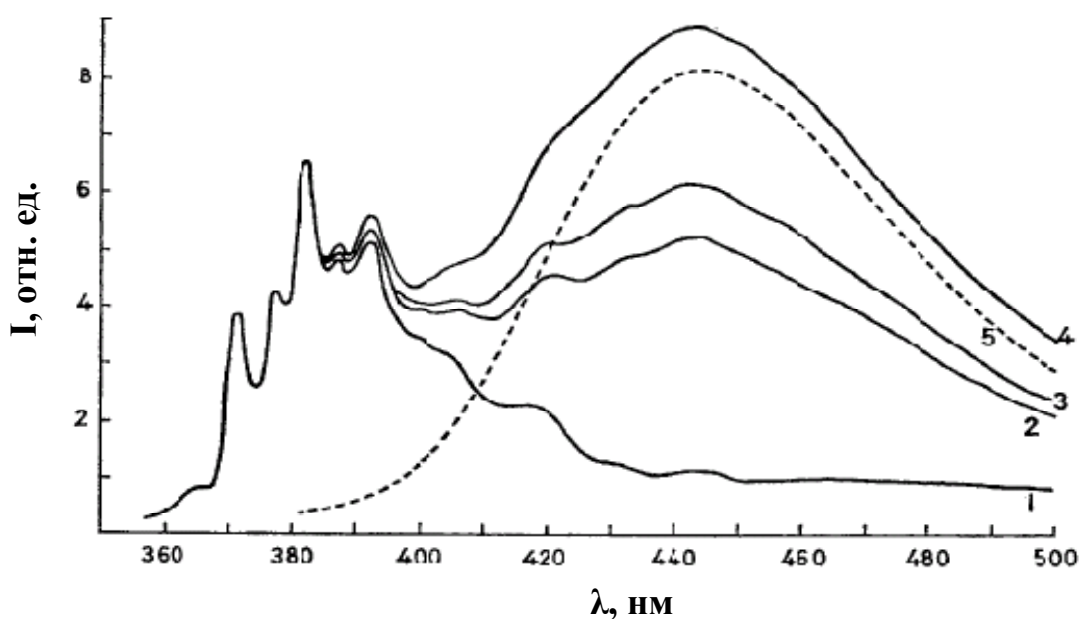
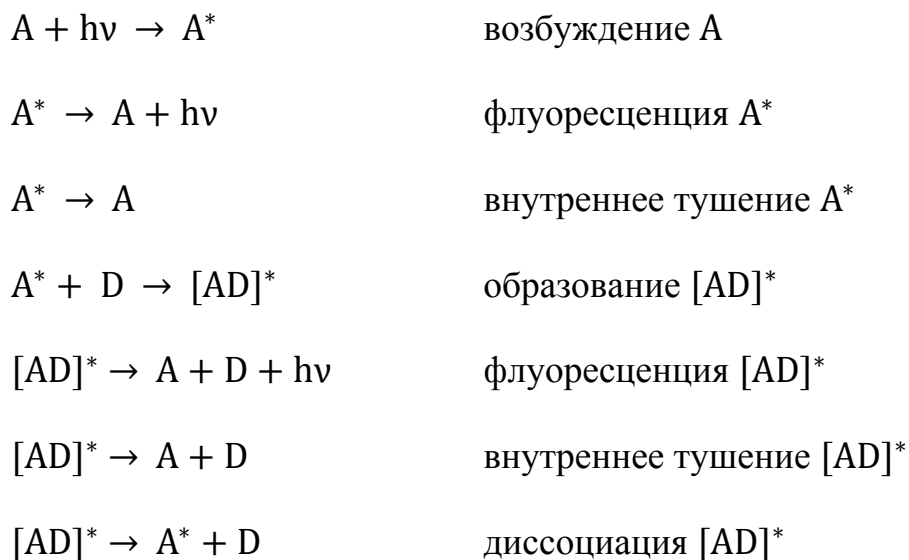


Рисунок 1. Спектры люминесценции в системе пирен – ДМА в *n*-гексане при концентрации пирена $5 \cdot 10^{-5}$ М и концентрации ДМА: 1 – 0 М; 2 – $2,36 \cdot 10^{-3}$ М; 3 – $3,15 \cdot 10^{-3}$ М; 4 – $4,72 \cdot 10^{-3}$ М; 5 - полоса люминесценции эксиплекса. Рисунок взят из работы [17].

Эксиплексы в неполярных растворах были получены и в других системах, в которых одна из ароматических молекул имеет донорный или акцепторный заместитель, такой как цианогруппа ($-\text{CN}$) или аминогруппа ($-\text{NH}_2$). Во всех случаях необходимым условием образования эксиплексов

было время жизни возбужденного состояния (τ_{Φ}) как минимум одного из компонентов смеси, достаточное для протекания объемной диффузионно-контролируемой реакции между возбужденной молекулой и ее партнером (обычно от 5 до 300 нс). Например, в работах [18, 19] наблюдали образование эксиплексов в системе пирен – ДМА (для пирена $\tau_{\Phi} = 370$ нс [20]), а также для других ароматических углеводородов с ароматическими аминами. В работе [21] наблюдали образование эксиплексов между ароматическими углеводородами и акцепторами, такими как 9-цианоантрацен или 9,10-дицианоантрацен.

Во всех этих случаях схему протекающих в растворе процессов можно представить следующим образом [22]:



где A – молекула акцептора (антрацен, пирен), D – молекула донора (ДМА), $[AD]^*$ – эксиплекс. Традиционно в фотохимической литературе возбуждаемая молекула (A) называется «донор» (энергии), а молекула D – «тушитель». Однако, поскольку основной задачей данной работы является изучение эксиплексов при рекомбинации радиационно-генерируемых ион-радикальных пар, в ней будет использоваться номенклатура «акцептор» (A) и «донор» (D) применительно к захвату электрона, а D иногда будет также называться тушителем, когда это уместно и не приводит к путанице.

Стандартным способом изучения люминесценции эксиплексов является проведение серии экспериментов при различных концентрациях тушителя и

фиксированной концентрации акцептора в смеси. При этом длина волны возбуждающего света выбирается так, чтобы генерировать электронно-возбужденные состояния только одного компонента, обычно акцептора. В стандартных исследуемых системах это чаще всего это удается сделать, поскольку спектры поглощения компонентов системы достаточно разделены, а ДМА поглощает лишь незначительную часть возбуждающего света, поэтому его собственная люминесценция не оказывает влияния на распределение спектральной интенсивности изучаемой системы [17]. Таким образом, при возбуждении молекул акцептора в растворе всегда образуется одинаковое количество возбужденных молекул, которые могут вступать в реакцию с тушителем, образуя эксиплексы.

Для обработки экспериментальных данных полученные спектры обычно нормируют на интенсивность максимума полосы собственной люминесценции возбуждаемого люминофора, после чего из спектра смеси вычитают спектр собственной люминесценции возбуждаемого компонента, выделяя таким образом полосу люминесценции эксиплекса [17, 23]. Далее, используя координаты Штерна-Фольмера, можно получить отношения квантовых выходов эксиплекса и мономера $K_Э = I_Э/I_M$, которое соответствует отношению количеств возбужденных молекул эксиплекса и мономера (люминофора) в растворе. Кроме того, можно определить параметры $C_{1/2}(T, Э)$ – концентрации тушителя (Т - тушитель, не образующий эксиплексы с акцептором, Э – тушитель, образующий эксиплексы), при которой интенсивность полосы люминесценции акцептора падает вдвое. Например, для системы антрацен – ДМА в *n*-гексане, согласно работе [17], $K_Э = 100$, $C_{1/2}(T) = 1,7 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{1/2}(Э) = 2,1 \cdot 10^{-2}$ М. Путем сравнения величин $C_{1/2}(Э)$ и $C_{1/2}(T)$ для разных систем можно делать выводы об относительной стабильности эксиплексов. Например, эксиплексы антрацена с ДМА оказываются стабильнее, чем эксиплексы пирена с ДМА, поскольку для системы пирен – ДМА $K_Э = 500$, $C_{1/2}(T) = 4,2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{1/2}(Э) = 1,9 \cdot 10^{-3}$ М. В первом случае практически каждое столкновение

возбужденной молекулы акцептора с тушителем приводит к образованию эксиплекса, тогда как во втором случае к этому приводит лишь каждая пятая встреча. Этот факт согласуется с более низким положением энергетического уровня эксиплекса для системы антрацен – ДМА ($h\nu_{\Sigma} = 20800 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с системой пирен – ДМА ($h\nu_{\Sigma} = 22300 \text{ см}^{-1}$).

В работе [24] продемонстрирована возможность образования эксиплексов из возбужденной молекулы донора заряда по реакции:



В данном случае использовалась смесь нафталина и *N,N*-диэтиланилина (ДЭА) в циклогексане, в которой спектры оптического поглощения компонентов смеси перекрывались не полностью. Используя концентрации $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ для нафталина и $4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ для ДЭА и облучая раствор на длине волны 316 нм, можно было селективно возбудить молекулы донора заряда, при этом в спектре эмиссии смеси появлялась новая длинноволновая полоса люминесценции эксиплекса. Высокие концентрации компонентов смеси были связаны с достаточно коротким временем жизни возбужденного состояния ДЭА ($\tau_{\Phi} = 2,8 \text{ нс}$ [24]), поэтому эффективное образование эксиплексов в результате объемной реакции (Л.1) было возможно только при высокой концентрации тушителя (в данном случае – акцептора заряда, нафталина) в смеси. Возбуждение на длине волны 276 нм смеси $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ нафталина и $8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ДЭА приводило к более традиционному образованию эксиплексов в результате объемной диффузионно-контролируемой реакции между ДЭА и электронно-возбужденными молекулами нафталина с большим временем жизни возбужденного состояния ($\tau_{\Phi} = 96 \text{ нс}$ [25]).

В работе [26] показана возможность образования эксиплексов при оптическом возбуждении смеси различных акцепторов с *N,N*-диэтиланилином в бензоле и циклогексане. В качестве акцепторов использовались нетипичные для данной области молекулы, в частности, 4,4'-дипиридил, 2,2'-дипиридил и 2,5-дифенилоксазол. Образование эксиплексов происходило только при больших концентрациях обоих

компонентов смеси, порядка 0,15 М для ДЭА и около 0,05 М для акцепторов. В таких экспериментальных условиях люминесценция детектировалась только с тонкого фронтального слоя оптической кюветы в связи с высокой оптической плотностью раствора. При использовании бензола вместо циклогексана в качестве растворителя полоса люминесценции эксиплекса в описанных выше системах смещается в длинноволновую область спектра примерно на 50 нм и ее интенсивность увеличивается в два раза. Этот эффект авторы связывают с различием в локальной диэлектрической проницаемости растворителей и возможным взаимодействием протонов циклогексана с азотсодержащим ароматическим кольцом молекулы акцептора [27].

В работе [28] изучалось образование эксимеров полярными молекулами в толуоле, исследовались различные производные оксадиазолов. В частности, были получены эксимеры 2-фенил-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксадиазола (ПБД) и его производных (различные заместители в *пара*-положении бензольного кольца, например, *изо*-пропил (иПр – ПБД), *трет*-бутил (тБут – ПБД)). Во всех случаях наблюдалось незначительное образование эксимеров при возбуждении на длине волны 310 нм и концентрациях выше 0,1 М. Для данных систем теоретические расчеты взаимодействия основного и первого возбужденного синглетного состояния [29] показали, что оба состояния имеют дипольный момент, что приводит к отталкиванию, внутреннему тушению и предотвращению образования эксимеров. В случае растворов 2,5-дифенил-1,3-оксазола концентрацией более 0,5 М в толуоле [28] и *n*-ксилоле [30] также наблюдается образование эксимеров.

В работе [31] изучались концентрационная и температурная (в диапазоне от -100 до 25°C) зависимости квантовых выходов собственной эмиссии бензола и его различных алкильных производных, а также квантовых выходов эксимеров, образованных этими молекулами, при возбуждении на длине волны 255 нм. В качестве растворителя использовался метилциклогексан. При низкой температуре образование эксимеров наблюдалось для всех исследованных производных бензола. С помощью

анализа температурной зависимости люминесценции эксимеров авторы определили оценочное значение энергии связывания в возбужденном комплексе, которая в случае эксимера бензола составила около 0,36 эВ. Кроме этого, авторами была определена вероятность образования эксимера при столкновении возбужденной и невозбужденной молекулы для каждого исследуемого соединения. В случае бензола образование эксимеров происходит практически при каждом столкновении. При использовании алкильных производных бензола такая вероятность постепенно уменьшается, что авторы связывают со стерическими ограничениями образования эксимеров из-за наличия заместителей в бензольном кольце.

Молекулы на основе замещенных алканов часто используются как модельные системы для изучения соответствующих полимеров. Например, в работе [32] изучены некоторые дифенил- и трифенил-замещенные алканы в неполярных растворах. Установлено, что при оптическом возбуждении на длине волны 255 нм в таких системах возможно образование внутримолекулярных эксимеров при взаимодействии двух фенильных заместителей. Эксимеры образуются, только если заместители разделены тремя атомами углерода основной цепи (например, 1,3-дифенилпропан).

Образование внутримолекулярных эксимеров возможно и для других 1,3-замещенных пропанов в том случае, если заместители содержат протяженные π -системы. В литературе описаны эксимеры молекул 1,3-бис-(*N*-карбазолил)-пропана [33, 34], 1-(1-антрил)-3-(9-антрил)-пропана [35] и 1,3-бис-(β -нафтил)-пропана [36] в неполярных растворах.

В работе [37] изучалось влияние молекулярной структуры на люминесценцию эксиплексов в системе 1,4-дистирилбензол – ДМА в гексане при оптическом возбуждении. Полимеры на основе 1,4-дистирилбензола используются для изготовления органических светодиодов [38], причем в некоторых случаях эксиплексы в таких светодиодах используются как источники люминесценции [14]. Помимо 1,4-дистирилбензола, в работе [37] использовались также его замещенные аналоги, что изменяло сродство к

электрону молекулы акцептора. Увеличение сродства к электрону приводило к сдвигу полосы люминесценции эксиплекса в длинноволновую область спектра и уменьшению эффективности его флуоресценции. Образование эксиплексов для этих систем также наблюдалось в тонких пленках при использовании в качестве матрицы полистирола.

В работе [39] изучено влияние заместителей в молекуле нафталина на эффективность образования эксиплексов в системе нафталин – триэтиламин (ТЭА) в циклогексане при оптическом возбуждении. Донорные заместители ($-\text{CH}_3$, $-\text{OMe}$) сдвигают полосу люминесценции эксиплекса в коротковолновую область длин волн (405 нм для α -метилнафталина, в то время как для незамещенного нафталина 410 нм), акцепторные заместители ($-\text{F}$, $-\text{CN}$) , наоборот, приводят к «красному сдвигу» люминесценции (420 нм для α -фторнафталина). Также в работе измерено время флуоресценции эксиплексов в системе нафталин – ТЭА, которое оказалось равно 33 нс. Подробно изучено влияние растворителей на положение полосы люминесценции эксиплекса, которая сдвигается в длинноволновую область при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя. В случае тетрагидрофурана, 1,4-диоксана и бензола сдвиг на величину порядка 40 нм объясняется локальной структурой растворителя вблизи эксиплекса.

В работе [40] проведено исчерпывающее исследование кинетических и термодинамических характеристик оптически генерируемых эксиплексов в системе антрацен – ДМА в циклогексане с помощью времяз разрешенных и стационарных методов. Для данной системы авторами были определены константы скорости всех реакций традиционной схемы образования эксиплексов, а также время жизни эксиплексов, которое составило 77 ± 1 нс при 25°C . Исходя из температурной зависимости констант скорости, были получены энергии активации реакций образования, диссоциации, внутреннего тушения, а также флуоресценции эксиплекса (описание реакций приведено на странице 12), которые составили $2,5 \pm 0,3$; $14,6 \pm 0,7$; $5,4 \pm 2,4$ и $-0,5 \pm 0,7$ ккал/моль, соответственно. Также были определены

термодинамические характеристики равновесия между локальным возбужденным состоянием акцептора и эксиплексом, в частности, изменение свободной энергии Гиббса для данной реакции составило -4,6 ккал/моль при 25°C. Данная работа является одной из большого цикла работ, посвященных фотофизическим свойствам эксиплексов в различных донорно-акцепторных системах в неполярных растворителях.

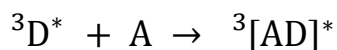
В другой работе этого цикла [41] исследовалось влияние стерических факторов на образование эксиплексов на примере смеси пирена с моно- или ди-*трет*-бутил-замещенными аналогами ДМА в *n*-гексане. Аналогично предыдущей работе, авторами были определены все кинетические и термодинамические характеристики оптически генерируемых эксиплексов в исследуемых системах. Наибольшее изменение параметров наблюдалось при замещении одной метильной группы на *трет*-бутильную, замещение второй метильной группы давало намного меньший эффект. При этом наиболее сильно изменялась константа скорости диссоциации эксиплекса (примерно в 9 раз). Авторы предполагают, что в случае *трет*-бутильных аналогов ДМА происходит перестройка структуры с π - π типа («сэндвичевая» структура, взаимодействие π -системы донора и акцептора) на n - π (взаимодействие неподеленной пары атома азота молекулы донора и π -системы акцептора).

В работе [42] с помощью стационарных и времяразрешенных методов изучалось образование эксиплексов между ТЭА и этанолом (h_6 , d_6) в *n*-гексане при оптическом возбуждении на длине волны 245 нм. Было установлено, что в данной системе образуются три различных эксиплексных структуры, сдвинутых по сравнению с максимумом эмиссии ТЭА на 800 см^{-1} , 4500 см^{-1} и 9000 см^{-1} , соответственно. При концентрации этанола менее 0,02 М в спектре смеси наблюдается сильно перекрывающаяся ($\Delta \sim 800 \text{ см}^{-1}$) с люминесценцией ТЭА полоса эмиссии гетеродимера 1:1. При дальнейшем увеличении концентрации этанола в смеси в спектре появляется длинноволновая компонента, которую можно отнести к образованию эксиплекса. Наличие двух различных эксиплексных структур было

продемонстрировано путем использования дейтерированного этанола, в спектре люминесценции смеси с ТЭА которого превалирует низколежащий по энергии эксиплекс ($\Delta \sim 9000 \text{ см}^{-1}$) с наибольшим квантовым выходом. В случае недейтерированного этанола происходит образование преимущественно высоколежащего ($\Delta \sim 4500 \text{ см}^{-1}$) по энергии эксиплекса. Автор указывает, что эти две эксиплексные структуры могут переходить друг в друга, при этом скорость реакции в случае дейтерированного этанола меньше, чем для этанола- h_6 , вследствие изотопного эффекта, что и приводит к преимущественному образованию первичного низколежащего по энергии возбужденного комплекса для этанола- d_6 .

В работе [43] донорно-акцепторная система пирен – *N,N*-диэтиланилин исследовалась с помощью времяразрешенной оптической спектроскопии и фотоакустической калориметрии при возбуждении на 338 нм в различных *n*-алканах. Были определены времена жизни эксиплекса, которые в зависимости от растворителя составили от 80 нс для *n*-пентана до 95 нс для *n*-гексадекана, соответственно. Методом фотоакустической калориметрии было определено изменение реакционного объема основного состояния и эксиплекса, которое составило $-22 \text{ см}^3/\text{моль}$. Подобные эксперименты проводились также в системах, в которых возможно образование внутримолекулярных эксиплексов, например, в системе цианонафталин – анилин, молекулы которых были связаны углеводородными мостиками [44].

В работе [45] показана возможность образования триплетных эксиплексов в системе *N,N*-диэтиланилин – 1,4-дицианобензол в метилциклогексане. В этой системе при оптическом возбуждении на 313 нм при небольшой концентрации акцептора энергетически наиболее выгодно образовывать триплетные эксиплексы по реакции:



Далее триплетный эксиплекс путем внутренней конверсии переходит в синглетный и детектируется задержанная флуоресценция последнего:



В связи с достаточно большим временем жизни $^3D^*$ ($9,3 \cdot 10^{-6}$ с) новая длинноволновая полоса люминесценции в спектре появляется уже при концентрациях акцептора порядка 10^{-5} М.

В работе [46] образование триплетных эксиплексов было зарегистрировано с помощью импульсного фотолиза смеси 2,3,5,6-тетрахлор-*n*-бензохинона (хлоранил) с различными тетра- и гексаметил-замещенными бензолами (например, 1,2,4,5-тетраметилбензол) в бензоле. В этих системах в спектре промежуточного поглощения присутствует полоса с максимумом в районе 450 нм, которую авторы относят к поглощению полярного триплетного эксиплекса. Поскольку поглощение в данной области характерно для анион-радикалов акцепторов электрона (хиноны), структура полярного триплетного эксиплекса сходна с контактной ион-радикальной парой, то есть представляет собой состояние с полным переносом заряда. В случае использования более слабых доноров электрона (например, толуол) в спектре промежуточного поглощения наблюдается широкая полоса поглощения в области $\lambda > 600$ нм, которую авторы относят к поглощению неполярного триплетного эксиплекса, структура которого сходна с локально возбужденным состоянием. В работе [47] продемонстрировано образование триплетных эксиплексов в смеси 2,6-дифенил-1,4-бензохинона с различными аминами (ТЭА, дифениламин и т.д.) в толуоле.

Образование эксиплексов в качестве промежуточных продуктов в фотохимическом присоединении третичных и вторичных аминов (ТЭА, диэтиламин) к *транс*-стильбену в *n*-гексане исследовалось в работе [48]. В спектре люминесценции смеси ТЭА и *транс*-стильбена с концентрацией 1 М и 10^{-4} М, соответственно, при возбуждении на длине волны 320 нм наблюдалось появление новой длинноволновой полосы эмиссии эксиплекса. Сходные результаты были получены для реакций фотохимического $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ циклоприсоединения для смеси 4,5-дифенил-1,3-диоксол-2-она с сопряженными диенами в *n*-гексане [49], а также *транс*-стильбена с *N*-метилпирролом в циклогексане [50].

Образование эксиплексов в полярных растворителях при оптическом возбуждении подробно описано в обзорах [7, 8]. В данном случае эксиплексы образуются в качестве промежуточного продукта при переносе электрона с молекулы донора на молекулу акцептора, находящуюся в синглетно-возбужденном состоянии. Более подробно механизм образования эксиплексов в полярных растворах описан в части, посвященной магнитным эффектам в донорно-акцепторных системах с эксиплексами.

1.2 Природа межмолекулярного взаимодействия в эксиплексе

Существует множество экспериментальных данных, которые подтверждают, что эксиплексы – это высокополярные комплексы с переносом заряда, существующие только в возбужденном состоянии [51-54]. Теоретически для наличия возбужденного состояния между двумя молекулами, стабильность которого обуславливается только переносом заряда, должно выполняться следующее соотношение:

$$S_1 > I(D) - E_a(A) - C$$

где $I(D)$ – потенциал ионизации донора, $E_a(A)$ – сродство к электрону акцептора, C – энергия кулоновского взаимодействия между отрицательным и положительным ионами акцептора и донора, соответственно, S_1 – энергия первого синглетно-возбужденного состояния молекулы.

Энергия кулоновского взаимодействия C зависит от конфигурации комплекса, из-за чего она может быть различной даже для одной и той же исследуемой системы, поэтому заранее предсказать образование эксиплекса в системе, пользуясь этим соотношением, нельзя. В работе [55] предложены более «наглядные» условия для образования эксиплексов. Так, необходимо, чтобы у молекулы акцептора были бóльшие величины потенциала ионизации и сродства к электрону, по сравнению с молекулой донора:

$$I(A) \geq I(D)$$

$$E_a(A) \geq E_a(D)$$

Это подтверждается экспериментами для систем, состоящих из смесей перилена ($I = 7,15$ эВ) и тетрацена ($I = 7,0$ эВ) с ДМА ($I = 7,3$ эВ) или *N,N*-диэтиланилином (ДЭА, $I = 7,15$ эВ) [17]. Тетрацен образует эксиплекс только с ДЭА, в то время как перилен, который имеет более высокий потенциал ионизации, образует эксиплекс как с ДМА, так и с ДЭА. Этот факт с учетом неточностей измерения потенциалов ионизации согласуется с приведенными выше энергетическими требованиями для формирования эксиплексов. Несмотря на экспериментальные подтверждения, эти правила остаются достаточно условными, поскольку в разных источниках можно встретить различные цифры для потенциалов ионизации и сродства к электрону, полученные разными методами [56, 57].

Помимо переноса заряда с молекулы ДМА или ДЭА на ароматический углеводород, эксиплексы стабилизируются и другими взаимодействиями, например, диполь-дипольными. Если построить для ряда молекул зависимость энергии возбужденного состояния (S_1), полученной по выражению $S_1 = I(D) - E_a(A) - C$, от сродства к электрону, то для эксиплексов, стабилизированных только переносом заряда, наклон должен был быть равен минус единице [17]. Это наблюдается для комплексов с «полным» переносом заряда, например в системах с хлоранилом [58, 59]. Согласно работе [60], для широкого ряда акцепторов с различным сродством к электрону наклон в этих координатах составляет около -1,2, что говорит о том, что в стабилизации эксиплексов участвует не только перенос заряда, но и другие типы взаимодействий. Так, при использовании ДЭА вместо ДМА в системе с хризеном становятся возможными диполь-дипольные взаимодействия, поэтому энергия S_1 для эксиплексов с ДЭА оказывается ниже энергии эксиплексов с ДМА. Другим примером дополнительной стабилизации эксиплексов через диполь-дипольные взаимодействия служит система перилен – ДМА [60]

1.3 Радиационно-генерируемые эксиплексы

В качестве обзорных работ по радиационной химии можно предложить работы [61, 62]. Рентгеновское облучение растворов кардинальным образом отличается от оптического возбуждения, хотя также приводит к образованию возбужденных молекул и, следовательно, люминесценции. При воздействии рентгеновского излучения на неполярные растворы (в качестве растворителей обычно используются *n*-алканы) на первой стадии происходит ионизация молекулы растворителя (S):



Образовавшиеся катион-радикал растворителя (дырка, $S^{+\bullet}$) и электрон связаны между собой кулоновским взаимодействием и могут рекомбинировать с вероятностью $P = 1 - \exp(-r_0/r_i)$, где r_0 – радиус Онзагера (расстояние, на котором кулоновское взаимодействие равно тепловой энергии kT), r_i – расстояние между катион- и анион-радикалом. Поскольку для *n*-алканов ($\epsilon \approx 2$) при комнатной температуре радиус Онзагера ($r_0 \approx 30$ нм) существенно превышает r_i , величина которого лежит в диапазоне от 6 до 10 нм [63, 64], то с близкой к единице вероятностью в неполярных растворах электрон может вернуться к своему материнскому иону. При этом образуется молекула с большой избыточной энергией (порядка десятка эВ, $\sim 10^{-18}$ Дж). Этой энергии достаточно для образования электронно-возбужденных состояний. Рекомбинация первичных пар $S^{+\bullet}/e^{-}$ с образованием электронно-возбужденных молекул растворителя (Л.3) протекает очень быстро, на временах порядка пикосекунд:



После образования S^* в результате безызлучательного переноса энергии с молекулы растворителя в растворе могут образоваться электронно-возбужденные молекулы донора или акцептора согласно реакциям (Л.4), (Л.5), соответственно:



В реакции (Л.3) электрон не всегда рекомбинирует со своим геминальным катион-радикалом растворителя, который получился при ионизации из той же молекулы растворителя. Процесс ионизации происходит неравномерно по объему образца и формирует называемые шпорами области, содержащие несколько ион-радикальных пар. Внутри шпоры среднее расстояние между парами меньше, чем характерный размер одной пары. Пары перекрываются и не могут рассматриваться как изолированные, становится возможна перекрестная (кросс-) рекомбинация партнеров из различных геминальных пар [65, 66]. По оценкам, приведенным в работе [67], при энергии падающего электрона 24 кэВ шпоры содержат в среднем 4 близко расположенные пары с расстоянием между катионами порядка 1 нм. Экспериментально определенная доля спин-коррелированных ион-радикальных пар при рентгеновском облучении с энергией 40 кВ оказывается меньше 100% из-за перекрестной рекомбинации в шпоре и составляет около 20%, в зависимости от используемого растворителя [68].

Как отмечалось во Введении, хорошо известна магниточувствительность процесса рекомбинации геминальной спин-коррелированной ион-радикальной пары, выражающаяся в зависимости выхода синглетно возбужденных молекул от приложенного магнитного поля. Однако времени жизни первичной ион-радикальной пары недостаточно, чтобы сверхтонкие взаимодействия или внешнее магнитное поле оказало заметное воздействие на спиновую динамику. Чтобы увеличить время жизни пары и тем самым получить больший контроль над системой, в раствор добавляют акцепторы заряда [69]. Вещества с большим сродством к электрону (например, гексафторбензол и другие фторорганические соединения) захватывают электроны (Л.7), вещества с потенциалом ионизации ниже, чем у молекулы растворителя (различные амины) могут захватывать дырки (Л.6):



Некоторые вещества могут захватывать как электроны, так и дырки (*n*-терфенил, антрацен и другие полиарены). В большинстве случаев реакции (Л.6), (Л.7) являются диффузионно-контролируемыми, при этом подвижность электронов в неполярных растворах обычно примерно на два порядка превосходит подвижность дырки. Поэтому для эффективного захвата электрона и дырки обычно используются концентрации акцептора А порядка 10^{-4} М и концентрации донора D порядка 10^{-2} М. Захват электрона на молекулу акцептора по реакции (Л.7) увеличивает характерное время жизни ион-радикальной пары до десятков наносекунд.

Аналогично реакции (Л.3), рекомбинация вторичных ион-радикальных пар $A^{-\bullet}/D^{+\bullet}$ в неполярных растворителях происходит с практически 100%-ной эффективностью при первой встрече взаимно притягивающихся ион-радикалов, реакции (Л.8), (Л.9):



В процессе рекомбинации выделяется достаточно энергии для образования электронно-возбужденных молекул A^* или D^* как в синглетном, так и триплетном состоянии. Обычно экспериментально регистрируется только флуоресценция из синглетно-возбужденных состояний молекул, поскольку такой процесс является разрешенным по спину и поэтому достаточно быстрым. Переход в основное состояние из триплетно-возбужденного состояния (фосфоресценция) происходит гораздо медленнее и в жидких неполярных растворах обычно не регистрируется, так как не может конкурировать с релаксационными процессами.

Данного набора ключевых реакций достаточно для описания процессов в условиях стационарного облучения образца с относительно небольшой мощностью дозы рентгеновского излучения [1]. Полную схему радиационно-

химических процессов можно найти в работах [70-73]. Оценочная стационарная концентрация ион-радикальных пар в растворе для используемой мощности дозы рентгеновского излучения (около 85 кРад/час) составляет около 100 равномерно распределенных пар в образце объемом 1 мл. Примерно такое же число ион-радикальных пар было получено в работе [74] в сходных экспериментальных условиях при действии рентгеновского излучения энергией 30 кэВ на изооктан.

Стационарное число ион-радикальных пар определяется балансом между генерацией и рекомбинацией, при этом достаточно короткое время рекомбинации пары приводит к небольшому стационарному числу пар в образце. Концентрации более долгоживущих частиц, например, электронно-возбужденных триплетных состояний, могут достигать 10^7 частиц в образце, или 10^{-14} М, но даже при такой концентрации в стационарных экспериментах можно не учитывать процессы выше первого порядка по отношению к активной частице, например, триплет-триплетную аннигиляцию.

Рентгеновское облучение неполярных растворов крайне редко использовалось для изучения образования эксиплексов. Исследовались только наиболее известные и изученные при оптическом возбуждении системы, такие как эксимеры пирена. В работе [75] описана возможность образования катион-радикалов димеров ароматических молекул (антрацена, нафталина, пирена) при рентгеновском облучении неполярных растворов. Согласно цитируемой работе, на первой стадии происходит ионизация молекул растворителя согласно реакции (Л.2) с образованием первичных геминальных пар $S^{+\bullet}/e^-$, большинство из них рекомбинируют по реакции (Л.3) за несколько пикосекунд. Оставшаяся часть стабилизируется путем захвата электрона на молекулу акцептора с образованием $A^{\bullet-}$ (Л.10), возможен также захват дырки согласно реакции (Л.11) с образованием $A^{+\bullet}$:



Таким образом, в растворе формируются вторичные геминальные пары пар $S^{+\bullet}/A^{-\bullet}$, которые после рекомбинации могут образовывать способные к люминесценции электронно-возбужденные молекулы акцептора (Л.12):



Кроме того, в результате рекомбинации между различными образовавшимися в растворе катион- и анион-радикалами возможно образование как возбужденной молекулы A , так и эксимера A_2^* :



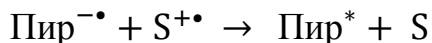
В этих условиях эксимер также образуется путем диффузионно-контролируемой реакции A^* с A , аналогичной описанной выше реакции образования эксиплексов или эксимеров при оптическом возбуждении:



Формирование димерных катион-радикалов и эксимеров подтверждалось путем сравнения кинетических данных для бифенила (который не образует димерные катион-радикалы и эксимеры) и пирена при варьируемой температуре в растворителях разной вязкости. Во всех случаях наблюдались более затянутые кинетики в случае пирена, что авторы интерпретировали как влияние температуры и вязкости на равновесие в реакции (Л.13) и образование более крупных агрегатов – A_2^* .

Образование эксимеров при рентгеновском облучении неполярных растворов пирена (Пир) было исследовано в работе [76]. Доказательством возможности образования эксимеров через стадию рекомбинации в этой системе служило то, что при добавлении гексафторбензола (ГФБ) наблюдалось уменьшение интенсивности полосы люминесценции эксимера. Это объясняется тем, что ГФБ является сильным акцептором электронов, в

результате чего вместо пары $\text{Пир}^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$ образуется пара $\text{Пир}^{+\bullet}/\text{ГФБ}^{-\bullet}$ (захватывает электроны преимущественно ГФБ), а поскольку пара $\text{Пир}^{+\bullet}/\text{ГФБ}^{-\bullet}$ после рекомбинации приводит только к возбужденным молекулам Пир^* , то интенсивность полосы люминесценции эксимера существенно уменьшается. Для образования эксимеров пирена в работе [76] был предложен следующий механизм:



Аналогично работе [75], возможна объемная диффузионно-контролируемая реакция между Пир^* и Пир , кроме того, появляется дополнительный канал образования эксимеров через стадию рекомбинации ион-радикальной пары $\text{Пир}^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$.

В работе [77] изучено тушение люминесценции мономера и эксимера пирена в сквалане (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан, Скв) молекулой фреона-113 (CF_3-CCl_3) при рентгеновском облучении. Зависимость люминесценции эксимера и мономера от концентрации тушителя в координатах Штерна-Фольмера не описывается прямой линией и имеет характерный изгиб при малых концентрациях тушителя (около $5 \cdot 10^{-3}$ М). При этом люминесценция эксимера тушится сильнее, чем мономера. Используя для анализа схему процессов, описанную в работе [76], авторы показали, что ион-радикальная пара $\text{Скв}^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$ при рекомбинации образует только мономер, а пары $\text{Пир}^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$, $\text{Пир}_2^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$ и подобные им преимущественно приводят к эксимеру.

В ряде работ с помощью импульсного радиолиза были получены эксиплексы в различных полимерных системах, а также в типичных донорно-акцепторных системах, таких как антрацен – ДМА и нафталин – ДМА в циклогексане [4]. В работе [78] эпоксидная смола облучалась пучком

электронов энергией 35 МэВ импульсами длиной 10 пс или 2 нс. Исследованный тип смолы основан на диглицидиловом эфире бисфенола А и содержит достаточно большое количество алифатических аминов, например, 4,4'-диаминодифенилметана, в качестве отвердителя. Авторами работы было показано, что после облучения образца дозой 0,5 Мрад в спектре люминесценции появляется новая длинноволновая полоса внутримолекулярного эксиплекса в районе 420 нм. Авторы считают, что в смоле происходит взаимодействие бензольного кольца с близкорасположенной молекулой алифатического амина, причем один из этих фрагментов изначально находится в электронно-возбужденном состоянии. В работе [79] в аналогичных экспериментальных условиях импульсного радиолиза были получены внутримолекулярные эксимеры в полистироле и поли- α -метилстироле в циклогексановых растворах.

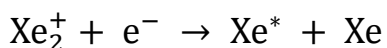
В работах [80-82] изучалась термолюминесценция *транс*-стильбена, дифенилацетилена, *n*-терфенила, нафталина и других ароматических углеводородов (М), наблюдаемая при нагревании охлажденных до 77 К γ -облученных (дозой около 10 кРад) застеклованных образцов в матрицах *o*-терфенила, кумола и сквалана, из которых был предварительно удален кислород. Эмиссия в данном случае возникает в результате рекомбинации образующихся под воздействием γ -облучения ион-радикалов, подвижность которых возрастает при постепенном нагревании образца. Спектры люминесценции обычно состоит из полос флуоресценции и фосфоресценции растворенных молекул, а также образованных из них радикалов (например, бензильный радикал после облучения толуола). Методика проведения такого эксперимента подробно описана в обзорной работе [83].

В спектрах термолюминесценции описанных выше образцов наблюдалось появление новой длинноволновой полосы люминесценции, что авторы объяснили образованием эксимеров в результате рекомбинации ион-радикальной пары $M_2^{+\bullet}/M^{-\bullet}$ согласно реакции (Л.18) [80, 81];



Формирование димерного катион-радикала $M_2^{+\bullet}$ при концентрациях вещества M выше $10^{-2} M$ было зафиксировано для нафталина по появлению характерной полосы в спектре поглощения [84]. Низкие температуры и высокая вязкость (порядка $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$) предотвращают диссоциацию частицы $M_2^{+\bullet}$, а также образование молекулярного димера M_2 . В частице $M_2^{+\bullet}$ две молекулы уже связаны друг с другом, поэтому в описанной выше экспериментальной методике возможно формирование слабосвязанных эксимеров, таких как *транс*-стильбен и дифенилацетилен, образование которых невозможно зафиксировать при использовании других методов.

В работе [85] при импульсном радиолизе сверхкритического ксенона, выбранного как типичный пример неполярной жидкости для изучения ионных реакций, наблюдалось сильное промежуточное поглощение эксимеров ксенона. Для образования эксимеров в этих экспериментальных условиях был предложен следующий механизм:



Ранее в работе [86], в которой жидкий ксенон при температуре 183 K и давлении $2,5 \text{ атм}$ облучался электронным пучком от источника на основе ^{207}Bi , было установлено, что люминесценция тушится приложенным электрическим полем. На основании этого факта был сделан вывод, что образованию эксимеров ксенона должна предшествовать стадия рекомбинации ионов. Образование эксимеров было зарегистрировано и для других благородных газов (аргон, криптон) при использовании для возбуждения синхротронного облучения [87].

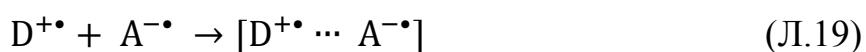
1.4 Электрогенерируемая хемилюминесценция

Стандартные методики проведения экспериментов, а также большое количество исследований по электрогенерируемой хемилюминесценции описано в книгах [88, 89].

Аналогичные процессы рекомбинационной люминесценции протекают в случае электрогенерируемой хемилюминесценции (ЭГХ). Преимуществом ЭГХ является то, что с помощью этого метода можно генерировать электронно-возбужденные состояния, которые не могут быть напрямую населены с помощью оптического возбуждения. Например, в системе бензофенон/дибензо-*n*-диоксин в ацетонитриле были получены электронно-возбужденные триплетные состояния бензофенона [90]. Описаны триплетные состояния 10-метилфенотиазина (10МФ) в *N,N*-диметилформамиде и ацетонитриле, полученные в результате рекомбинации $10\text{МФ}^{+\bullet}$ с анион-радикалами ряда партнеров (9,10-диметилантрацен, нафталин и др.) [91-93]. Кроме того, с помощью ЭГХ можно получить триплетные состояния 9,10-дифенилантрацена и рубрена [94-96], которые невозможно получить из фотовозбужденных синглетных состояний, поскольку квантовый выход флуоресценции этих молекул практически равен единице.

С помощью ЭГХ возможно генерировать различные возбужденные комплексы (эксиплексы и эксимеры), которые не доступны напрямую для оптического возбуждения. В работах [97, 98] изучалось образование эксиплексов в системах различных акцепторов (антрацен, бензофенон и другие) с три-*n*-толиламином в тетрагидрофуране и ацетонитриле. В работе [5] изучалось образование эксиплексов в системе *n*-терфенил – три-*n*-толиламин в тетрагидрофуране и системе 2,5-дифенилоксазол – три-*n*-толиламин в ацетонитриле и тетрагидрофуране, в которой также было зафиксировано образование эксимеров.

В типичных работах по ЭГХ [89, 99] подходящие молекулы электронных доноров и акцепторов (D, A) окисляются и восстанавливаются в одноэлектронных процессах на соответствующих электродах. После этого противоположно заряженные ион-радикалы при встрече образуют в пространстве между электродами столкновительный комплекс (Л.19), который является предшественником всех возбужденных состояний в ЭГХ:



Обычно столкновительный комплекс лежит ниже по энергии, чем локальные возбужденные синглетные состояния молекул, составляющих ион-радикальную пару. С энергетической точки зрения в результате рекомбинации могут образовываться только триплетно-возбужденные состояния одного из партнеров (Л.20, Л.21) или эксиплекс, находящийся в равновесии с комплексом (Л.22):



Также комплекс может безызлучательно релаксировать в основные состояния молекул, составляющих ион-радикальную пару (Л.23):



Концентрация триплетов, полученных по реакциям (Л.20), (Л.21), может быть достаточно большой, поскольку на электродах практически все молекулы переходят в противоположно заряженные ионы. В результате этого реакция триплет-триплетной аннигиляции может вносить заметный вклад в образование возбужденных состояний и приводить к синглетно-возбужденным молекулам донора или акцептора [100] (Л.24):



Эмиссия непосредственно триплетно-возбужденных состояний в ЭГХ обычно не наблюдается из-за достаточно большого времени жизни триплетного и быстрого тушения в условиях ЭГХ эксперимента (раствор при комнатной температуре) [90]. В качестве примера регистрации триплетной эмиссии в ЭГХ можно привести систему на основе комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, где bpy – 2,2'-дипиридил [101]. В этом случае время жизни триплетного состояния сокращено присутствием тяжелого атома рутения, что позволяет напрямую зарегистрировать фосфоресценцию из триплетно-возбужденного состояния. Кроме этого, похожая система на основе водных растворов комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MV}^{2+}-\text{bpy})]^{4+}$ (где лиганд $(\text{MV}^{2+}-\text{bpy})$ – это 4-(2-(1'-метил-4-

4'-бипиридиinium-1-ил)-пропил)-4'-метил-2,2'-бипиридил) использовалась в работе [102]. В данном случае после рекомбинации наблюдалась эмиссия из состояния, которое невозможно заселить с помощью стандартного оптического возбуждения.

Образовавшееся по реакции (Л.24) синглетно-возбужденное состояние может привести к эксиплексу в результате объемной реакции с молекулой донора (Л.25):



Эта реакция аналогична образованию эксиплексов при прямом оптическом возбуждении. Кроме того, образование эксиплексов или эксимеров возможно непосредственно после триплет-триплетной аннигиляции согласно реакциям (Л.26), (Л.27):



Возможность такого рода образования возбужденных комплексов в ЭГХ подробно описана в работах [98, 103-108] для различных донорно-акцепторных систем в слабополярных растворителях.

Интенсивность эмиссии эксиплекса по сравнению с эмиссией синглетных состояний донора или акцептора в случае ЭГХ генерации возбужденных состояний оказывается выше, чем в случае оптического возбуждения того же образца. Это объясняется тем, что все возбужденные состояния в случае ЭГХ получаются из одного и того же предшественника, столкновительного комплекса $[D^{+\bullet} \cdots A^{-\bullet}]$ [6]. В отличие от этого, при оптическом возбуждении молекула акцептора A^* может высветить квант света без столкновения с молекулой донора.

Поскольку в электрогенерированной хемилюминесценции ключевой стадией образования эксиплексов является рекомбинация, в этом методе нет ограничений на время жизни возбужденного состояния молекулы акцептора. Длительное время жизни молекулы акцептора необходимо только для осуществления объемной реакции (Л.25). Этот факт продемонстрирован

экспериментально, например, в случае ЭГХ генерации возбужденных молекул известно образование эксиплексов из молекул с быстрой деактивацией, таких как *n*-терфенил [5], а также образование эксимерного анион-радикала бензофенона [БФ – БФ]^{*-•} [6], образование которого в обычных условиях оптической генерации невозможно. Образование данного анион-радикала подтверждено работой [109], в которой наблюдалась схожая эмиссия на длине волны 577 нм при высокоинтенсивном облучении (использовались лазерные импульсы длительностью 10 нс мощностью 100 кВт) раствора бензофенона в 2-метил-тетрагидрофуране.

С другой стороны, в случае ЭГХ генерации возбужденных состояний полученные электрохимически ион-радикалы должны попасть в область между электродами для того, чтобы встретиться со своим противоионом. Для уменьшения расстояния между электродами в настоящий момент используют микроэлектроды, но даже в этом случае для стабилизации ион-радикалов донора и акцептора необходимо использовать поддерживающий электролит (обычно гексафторфосфат тетрабутиламмония или подобные ему соли [6]), а также растворители с диэлектрической проницаемостью не ниже 7. Типичными растворителями являются диметоксиэтан, тетрагидрофуран ($\epsilon \approx 7,5$) или более полярный ацетонитрил. Кроме того, хотя бы один компонент из пары донор-акцептор должен давать достаточно стабильный ион-радикал. Например, по этой причине в работе [6] вместо стандартного донора *N,N*-диметиланилина используется 4,*N,N*-триметиланилин, который дает более устойчивый катион-радикал.

Довольно часто в экспериментах по ЭГХ используются комплексные соединения различных редкоземельных металлов. Например, в работе [110] хелатные комплексные соединения типа EuL_3 с различными лигандами, где L – анионы 1,3-дикетонов (1,3-дифенил-1,3-пропандиона или 1,3-динафтил-1,3-пропандиона), используются для переноса энергии с эксиплексов, образующихся в паре бензофенон – три-*n*-толиламином в ацетонитриле.

В результате этого в спектре люминесценции наблюдается характерная разрешенная эмиссия иона Eu^{3+} .

Также стоит отметить, что в некоторых специально подобранных системах энергии, выделяющейся при рекомбинации, хватает только на образование эксиплексов, например, в системе бензофенон – три-*n*-толиламин, исследованной в работе [97]. В данном случае энергии недостаточно даже для образования триплетно-возбужденного состояния бензофенона (необходимо около 3 эВ).

В некоторых случаях ион радикалы в ЭГХ генерируются химическими методами, например, анион-радикалы можно получить восстановлением акцепторов щелочными металлами, а в качестве катион-радикала можно использовать легко получаемый в окислительных процессах катион-радикал N,N,N',N' -тетраметил-*n*-фенилендиамина $\text{ТМПД}^{+\bullet}$, имеющий тривиальное название Würster blue [98, 105, 107].

1.5 Магнитные эффекты

Воздействие внешнего магнитного поля на образец приводит к изменениям в процессе рекомбинации ион-радикальной пары. Зависимость выхода реакции от приложенного внешнего магнитного поля называют магнитным эффектом. Обычно магнитные эффекты проявляются в реакциях с участием парамагнитных частиц, например, радикалов, бирадикалов и т.п. При этом магнитные взаимодействия могут детектируемо повлиять на протекание химических реакций, например, когда молекулярная система, двигаясь по координате реакции, проходит через вырожденные состояния электронных термов. Впервые магнитный эффект в химической реакции в растворе наблюдали в работе [111], в которой было показано, что соотношение продуктов реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием в *n*-гексане зависит от внешнего магнитного поля.

Чтобы система с участием радикалов была магниточувствительной, необходимо наличие в растворе спин-коррелированных ион-радикальных

пар. Спин-коррелированные пары могут образовываться как из одной общей молекулы (так называемые геминальные пары), так и, при выполнении некоторых условий, из объемных радикальных пар. В случае образования геминальной ион-радикальной пары мультиплетность не успевает измениться за время распада молекулы, пара рождается в том же спиновом состоянии, в котором находилась материнская молекула. При радиационной генерации магнитные эффекты наблюдаются только для геминальной рекомбинации, оказываясь не чувствительными к долговременной, на временах порядка микросекунд, рекомбинации в объеме радикалов из разных пар [112]. При этом часто удобно и достаточно наблюдать только стационарные магнитные эффекты.

Радикальные пары, образующие под действием рентгеновского излучения и формирующиеся по описанной в Пункте 1.3 схеме, могут находиться в синглетном 1S и в триплетном 3T спиновом состоянии. Рекомбинация радикальных пар в синглетном состоянии приводит к образованию электронно-возбужденной молекулы, которая испускает квант света. Продукты триплетной рекомбинации в жидкостях обычно дезактивируются безызлучательно [1]. За время жизни ион-радикальной пары внешнее магнитное поле может изменить спиновое состояние пары и тем самым вероятность ее рекомбинации. Синглет-триплетная эволюция в паре происходит под влиянием изотропного сверхтонкого взаимодействия и внешнего магнитного поля. В условиях радиационного эксперимента партнеры в радикальной паре не подходят друг к другу на расстояния ближе чем 2 нм, поэтому электронным обменным (убывает экспоненциально, $\sim J_0 e^{-\alpha r}$) и диполь-дипольным ($\sim 1/r^3$) взаимодействиями между партнерами можно пренебречь. Анизотропное сверхтонкое взаимодействие в невязкой жидкости также усредняется до нуля.

В типичной донорно-акцепторной системе в неполярном растворителе, например, пирен – *N,N*-диметиланилин в *n*-гексане, главным механизмом формирования магнитного эффекта является модуляция спиновой эволюции

пары изотропным сверхтонким взаимодействиям. Характерное время этого процесса сопоставимо со временем рекомбинации [113]. В достаточно высоких полях средняя населенность синглетного состояния для сформировавшейся в синглетном состоянии пары оказывается выше населенности в нулевом поле, поскольку уменьшается число доступных для синглет-триплетного смешивания состояний. Предельные значения средней населенности для синглетного состояния составляют $1/2$ в сильном магнитном поле и $1/4$ в нулевом магнитном поле, поскольку в данных случаях доступны для смешивания соответственно два и четыре состояния.

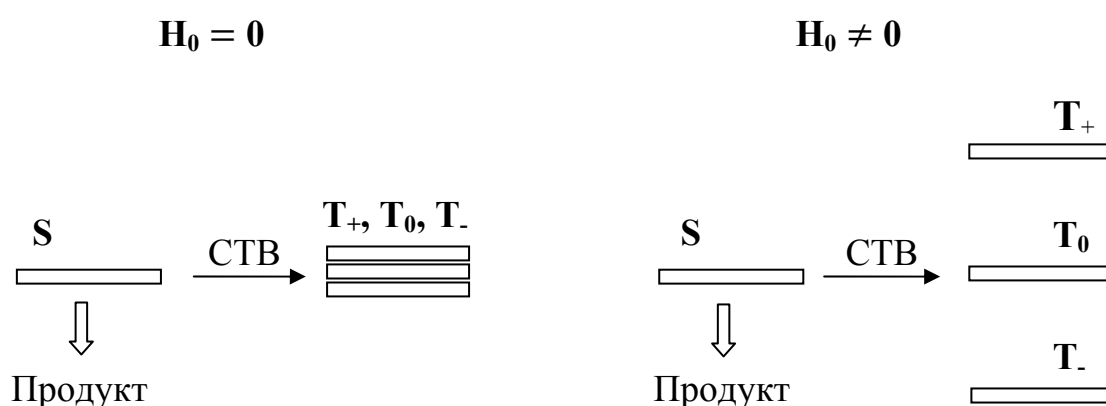


Рисунок 2. Схема уровней ион-радикальной пары во внешнем магнитном поле и без него. В высоких магнитных полях уменьшается число доступных для синглет-триплетного смешивания состояний, поэтому средняя населенность синглетного состояния оказывается выше населенности в нулевом поле.

Таким образом, влияние внешнего постоянного магнитного поля на населенность синглетного состояния радикальной пары приводит к изменению интенсивности рекомбинационной флуоресценции или любой другой экспериментально регистрируемой величины. Примеры такого рода магнитных эффектов можно найти в обзорных работах [2, 10].

1.5.1 Оптическая генерация эксиплексов

Магнитные эффекты на люминесценции эксиплексов при их оптической генерации в полярных и слабополярных растворителях хорошо известны и описаны, например, в обзоре [10]. В этом случае преимущественно

используются донорно-акцепторные системы на основе пирена или антрацена с ароматическими аминами (обычно ДМА или ДЭА). В качестве донора также может быть использована молекула пирена, например, в донорно-акцепторной системе пирен – 1,4-дицианобензол [114]. Схема процессов [115], происходящих после переноса электрона при оптическом возбуждении синглетного состояния молекулы акцептора в полярных растворителях, приведена на Рисунке 3.

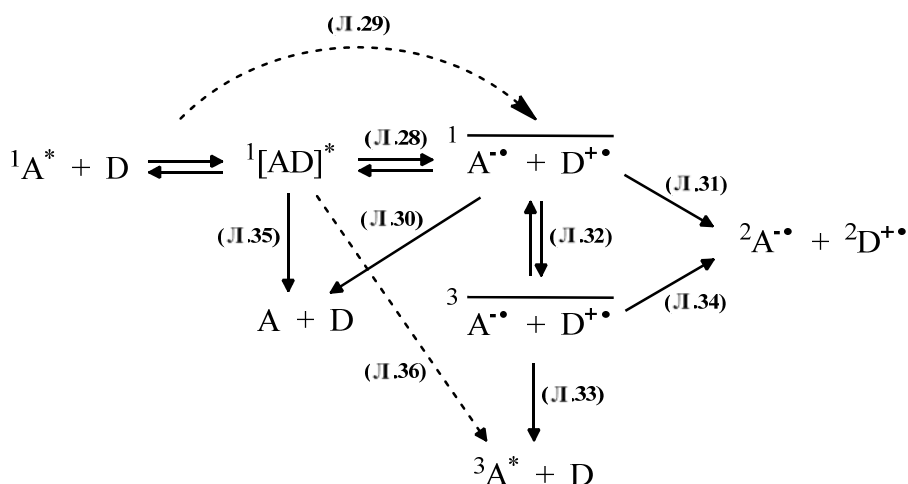


Рисунок 3. Схема процессов, протекающих после переноса электрона от донора D к акцептору A при оптическом возбуждении синглетного состояния молекулы акцептора ${}^1A^*$ в полярных растворителях.

Перенос электрона в таких донорно-акцепторных системах протекает через промежуточное образование синглетно-возбужденного эксиплекса ${}^1[AD]^*$, который может обратимо диссоциировать на синглетную ион-радикальную пару согласно реакции (Л.28). В сильно полярных растворителях ион-радикальная пара может получаться непосредственно после переноса электрона по реакции (Л.29). Образовавшаяся геминальная пара может рекомбинировать в основное состояние (Л.30), выйти в объем с образованием свободных радикалов (Л.31), или под воздействием сверхтонкого взаимодействия перейти в соответствующую триплетную ион-радикальную пару (Л.32). Триплетная пара либо рекомбинирует с образованием триплетно-возбужденной молекулы акцептора (Л.33), либо приводит к свободным радикалам (Л.34). Если диссоциация эксиплекса

происходит не очень быстро, возможны также другие каналы дезактивации. Флуоресценция и внутренняя конверсия эксиплекса приводят к основному состоянию акцептора (Л.35), а интеркомбинационная конверсия – к триплетно-возбужденному (Л.36).

Влияние внешнего магнитного поля на реакцию переноса электрона стандартно описывается в рамках так называемой модели радикальных пар [116, 117] и заключается в изменении скорости синглет-триплетных переходов ион-радикальной пары (Л.32), что оказывает влияние на каналы образования свободных радикалов (Л.31), (Л.34), триплетно-возбужденных молекул акцептора (Л.33) и флуоресценцию эксиплекса (Л.35). Подавление синглет-триплетных переходов во внешнем магнитном поле приводит к увеличению интенсивности люминесценции эксиплекса, которое обычно составляет от 1 до 20% при $B_{1/2} < 40$ мТл и зависит от полярности растворителя, поскольку величина диэлектрической проницаемости балансирует необходимое для спиновой эволюции разделение ион-радикальной пары и возможность повторной встречи пары, а также конкретной изучаемой системы. Например, как было показано в работе [118], в системе пирен – ДМА максимальная величина магнитного эффекта в магнитном поле 10 мТл, равная примерно 3%, достигается при $\epsilon \sim 26$, что соответствует энергии активации образования эксиплекса из синглетной ион-радикальной пары, равной 0,2 эВ.

В работе [119] приведен подробный экспериментальный и теоретический анализ зависимости величины магнитных эффектов от термодинамических параметров реакции переноса электрона в типичных системах, в которых возможно образование эксиплексов при оптическом возбуждении в смеси пропилацетата и бутиронитрила ($\epsilon_{см} = 13,2$). Авторами были исследованы 17 различных донорно-акцепторных систем, включающих в себя в качестве акцептора молекулы ароматических полициклических соединений (пирен, перилен, антрацен и др.), в качестве донора – молекулы аминов (ДМА, ДЭА), а также инвертированные по отношению к захвату

заряда системы, состоящие из 1,3-дицианобензола (ДЦБ) и различных ароматических полициклических соединений. Во внешнем магнитном поле 150 мТл для всех донорно-акцепторных систем, кроме пары перилен – ДЦБ, в полосе эмиссии эксиплекса наблюдался магнитный эффект (χ_z) величиной от 1 до 20%, что согласуется с уменьшением эффективности синглет-триплетных переходов в магнитном поле. Примерно в половине исследованных систем собственная эмиссия люминофора также оказалась магниточувствительной (χ_f), при этом во всех случаях величина χ_f была меньше, чем χ_z . Возможность наблюдения магнитного эффекта, а также его величина, коррелируют с изменением свободной энергии Гиббса реакции прямого переноса электрона с донора на возбужденную молекулу акцептора ΔG_1 . Магнитный эффект в полосе эмиссии эксиплекса получен в системах с $\Delta G_1 < -0,1$ эВ, при этом χ_z растет с увеличением $|\Delta G_1|$. Магнитный эффект в полосе собственной эмиссии люминофора наблюдается только если в исследуемой системе полоса эмиссии эксиплекса магниточувствительна и $\Delta G_1 > -0,36$ эВ. Фактически это означает, что в системе должен быть возможен обратимый переход между локально возбужденным состоянием молекулы акцептора и эксиплексом, находящимся в равновесии с ион-радикальной парой.

В работе [120] приведено систематическое количественное описание времяразрешенных магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса в системе 9,10-диметилантрацен – ДМА в смеси пропилацетата с бутиронитрилом (ϵ меняется от 6 до 24) при оптическом возбуждении в магнитном поле 150 мТл. Для описания зависимости магнитного эффекта от времени, а также его абсолютной величины, авторами была предложена модель, в которой первичным продуктом тушения молекулой донора возбужденного состояния молекулы акцептора может являться как эксиплекс, так и ион-радикальная пара, к образованию которой также может привести обратимая диссоциация первично образующегося эксиплекса. В рамках данной модели удается получить количественно согласующиеся с

экспериментом описание времяразрешенных магнитных эффектов, а также показать, что образование эксиплекса в результате тушения возбужденной молекулы акцептора остается значимым даже при использовании достаточно полярных растворителей.

Значительный вклад в изучение магниточувствительности эмиссии фотогенерируемых эксиплексов внесли работы отечественных ученых: Н. Х. Петрова [121-123] по влиянию реакций электронного обмена на магнитные эффекты, П. П. Левина [124-126] по изучению магнитных эффектов в системах с триплетными эксиплексами, Н. Л. Лаврика [127-130] по изучению магнитных эффектов на задержанной люминесценции эксиплексов. В работах С. Г. Федоренко и М. В. Петровой приведены теоретические описания кинетик формирования и гибели эксиплекса в реакциях переноса электрона [131, 132].

В работе [122] исследовалась система пирен – 1-аза-15-краун-5 (АК) в смеси диметилсульфоксида (ДМСО, объемная доля 25%) с толуолом или ацетонитрила (объемная доля 35%) с бензолом. Авторами было показано, что поле полунасыщения $B_{1/2}$ величины магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса составляет от 4,1 до 5,2 мТл в зависимости от растворителя и не зависит от концентрации АК в растворе, в отличие от типичных систем на основе пирена и ДМА. В данном случае время оседлости в реакции вырожденного электронного обмена между молекулой АК и катион-радикалом $AK^{+\bullet}$ оказывается намного больше времени жизни ион-радикальной пары, при этом, как показано в работе [133], для системы пирен – ДМА реакция электронного обмена возможна.

В работе [121] исследовалось влияние внутримолекулярного электронного обмена на величину магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса в смеси 1,4-дицианобензола с 1, *n*-бис(*N*-карбозалил)-алканами ($n = 3, 4$) при оптическом возбуждении в смеси ДМСО (объемная доля 18%) с тетрагидрофураном. В данном случае поле полунасыщения $B_{1/2} \sim 2,6$ мТл не изменяется при переходе от пропана ($n = 3$) к бутану ($n = 4$), при этом

величина магнитного эффекта при использовании 1,3-бис(*N*-карбозалил)-пропана равна 0,5%, что примерно в 5 раз меньше, чем для смеси 1,4-дицианобензола с 1,4-бис(*N*-карбозалил)-бутаном, для которого магнитный эффект равен 2,8%. Данные результаты авторы объясняют значительным увеличением скорости внутримолекулярного электронного обмена при $n = 3$.

В работе [125] описаны магнитные эффекты, полученные на кинетиках промежуточного поглощения на длине волны 650 нм для смесей различных производных 1,4-бензохинона и трифениламина в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле ($C_2H_2Cl_4$, $\epsilon = 8,50$), в которых возможно образование триплетных эксиплексов. В данном случае распад триплетного эксиплекса может происходить по двум каналам: на малых временах путем обратного переноса электрона внутри ион-радикальной пары или эксиплекса ($k_{ЭТ}$), на больших временах – выходом ион-радикалов хинона и амина в объем ($k_{дис}$). Экспериментально определяя параметр $\phi = k_{дис} / (k_{дис} + k_{ЭТ})$, который равен отношению величины оптического поглощения свободных радикалов на больших временах и поглощения триплетного эксиплекса непосредственно после импульса, авторы установили, что в магнитном поле $B_{1/2} \sim 3-7$ мТл происходит ингибирование обратного переноса электрона, то есть рост ϕ . По мнению авторов, механизм формирования магнитного эффекта заключается в том, что распад триплетного эксиплекса происходит через образование разделенной растворителем ион-радикальной пары, в которой под воздействием сверхтонкого взаимодействия могут происходить синглет-триплетные переходы, приводящие к образованию синглетной ион-радикальной пары и, вследствие этого, к уменьшению поглощения триплетных эксиплексов.

В работах [127, 130] изучалось влияние магнитного поля на задержанную флуоресценцию в системе пирен – ДЭА в метаноле. При временах задержки > 1 мс спектр флуоресценции исследуемой смеси практически полностью совпадает со спектром эмиссии эксиплекса, причем

его интенсивность уменьшается во внешнем магнитном поле 20 мТл. Авторы указывают, что источником задержанной флуоресценции является эксиплекс, который образуется в результате триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) двух триплетно-возбужденных молекул эксиплекса или эксиплекса и молекулы пирена. В обоих случаях в результате ТТА образуется синглетно-возбужденный эксиплекс, который и приводит к детектируемой задержанной флуоресценции. Во внешнем магнитном поле происходит уменьшение эффективности синглет-триплетных переходов ион-радикальной пары (Л.32), что приводит к уменьшению количества триплетно-возбужденных состояний в растворе и, вследствие этого, падению интенсивности задержанной флуоресценции. Кроме того, в работе [129] в этой же донорно-акцепторной системе была исследована зависимость величины магнитного эффекта задержанной флуоресценции от времени задержки, а также концентрации компонентов смеси.

Для изучения процесса переноса электрона часто используются связанные донорно-акцепторные системы, в которых возможно образование внутримолекулярных эксиплексов. Например, в работе [134] были исследованы люминесцентные свойства связанных донорно-акцепторных систем на основе бензоксазолов в растворителях различной полярности. Было показано, что отношение интенсивности флуоресценции эксиплекса и локального возбужденного состояния достигает максимума при $\epsilon \sim 6$, что может быть описано на основе теории Маркуса [135]. Кроме того, авторами было показано, что при использовании краун-эфиров в качестве донорной группы молекулы добавление солей бария или лития в раствор приводит к значительному увеличению интенсивности эмиссии исходного соединения. Таким образом, соединения типа 2-(4-{2-[1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадек-13-ил)-фенил]-этил}-фенил)-бензоксазола могут быть использованы в качестве флуоресцентных индикаторов присутствия неорганических катионов металлов.

Магнитные эффекты до 50% в полосе люминесценции эксиплексов в полярных растворах наблюдаются при использовании связанных подвижным молекулярным мостиком молекул донора и акцептора [136, 137]. Увеличение величины магнитного эффекта по сравнению со случаем несвязанных донорно-акцепторных систем связано с высокой вероятностью повторных столкновений, что приводит к практически 100% рекомбинации пары. Магнитный эффект зависит от длины цепи мостика и обычно наблюдается при длине цепи более 10 $-\text{CH}_2-$ фрагментов для внутримолекулярных систем на основе пирена и ДМА [137] или фенантрена и ДМА [138]. В случае образования внутримолекулярной ион-радикальной пары стерические ограничения метиленовой цепи препятствуют разделению радикалов, что приводит к невырожденным из-за обменного взаимодействия синглет-триплетным уровням радикальной пары. В результате внешнее магнитное поле не оказывает влияния на скорость синглет-триплетных переходов внутри пары при недостаточно длинном мостике. Отрицательный магнитный эффект на начальном участке полевой зависимости люминесценции при промежуточных длинах мостика (8-10 звеньев) связан с пересечением уровней S и T_1 в магнитном поле, удовлетворяющем условию $2J = g\mu_B$ [136].

Магнитные эффекты на люминесценции донорно-акцепторных систем изучались также в мицеллярных растворах. В этом случае вероятность диффузионных повторных встреч ионов внутри пары увеличивается, что приводит к росту доли рекомбинирующих ион-радикальных пар, по сравнению с гомогенными растворами. В работе [139] изучалось влияние магнитного поля на систему пирен – ДМА в мицеллах лаурилсульфата натрия. Полевая зависимость вероятности ион-радикальной пары избежать рекомбинации согласуется со стандартной теорией синглет-триплетного смешивания, описанной в обзоре [10].

1.5.2 Радиационная генерация эксиплексов

Магнитные эффекты в системах, в которых возможно образование эксиплексов под ионизирующим облучением, ранее были получены в системе пирен – *N,N*-диэтиланилин в метаноле [140]. Для формирования возбужденных молекул в растворе использовалось рентгеновское облучение образцов. При записи кинетики люминесценции в полосе эксиплекса (использовались оптические фильтры) наблюдался небольшой, около 1%, магнитный эффект.

Для образования эксиплексов были предложены два пути: через стадию рекомбинации (Л.37):

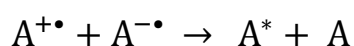
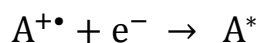


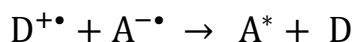
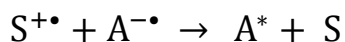
или через объемную диффузионно-контролируемую реакцию возбужденной молекулы с партнером (Л.38):



где *A* – пирен, *D* – *N,N*-диэтиланилин, $[A^{\bullet-}D^{\bullet+}]$ – эксиплекс. В работе предполагалось, что образование частиц A^* , $A^{\bullet-}$, $D^{\bullet+}$ при рентгеновском облучении образца в метаноле происходит аналогично неполярным растворителям, схема процессов для которых описана в Пункте 1.3.

На основании кинетических данных и наличия магнитного эффекта в полосе люминесценции эксиплекса был сделан вывод, что в данном случае эксиплексы образуются преимущественно через реакцию (Л.38). Наличие магнитного эффекта в полосе эксиплекса объясняется увеличением концентрации возбужденных молекул пирена (A^*) при постоянном внешнем магнитном поле по сравнению с экспериментами без магнитного поля [141, 142]. Это объясняется тем, что возбужденные молекулы A^* образуются через рекомбинацию ион-радикальных пар согласно следующей схеме:





В случае неполярных растворителей магнитные эффекты были исследованы только в растворах пирена, в которых возможно образование эксимеров после рекомбинации ион-радикальной пары $\text{Пир}^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$. В работе [143] изучалось влияние внешнего магнитного поля на люминесценцию раствора пирена в *n*-декане и сквалане при различных температурах. При использовании более вязкого сквалана величина магнитного эффекта выходит на насыщение при большей величине магнитного поля по сравнению с *n*-декановыми растворами. Кроме этого, величина $V_{1/2}$ уменьшается при росте температуры, что указывает на вклад релаксационного механизма формирования магнитного эффекта. В случае *n*-декана магнитный эффект возникает только в результате сверхтонкого взаимодействия, поскольку $V_{1/2}$ не зависит от температуры. В данной работе также приведены простейшие теоретические модели, которые позволяют учитывать как сверхтонкий, так и релаксационный механизм формирования магнитного эффекта.

В работе [144] для облучаемого рентгеном допированного пиреном полиэтилена (ПЭ) исследовалась зависимость амплитуды и полуширины спектра оптически детектируемого ЭПР, а также величины магнитного эффекта, от температуры и концентрации допанта. Авторами было показано, что источником люминесценции в данной системе служит рекомбинация образующихся в результате рентгеновского облучения различных ион-радикальных пар. При низких концентрациях пирена в смеси ($< 0,3\%$) основной вклад в люминесценцию дает рекомбинация пары $\text{ПЭ}^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$, в то время как при росте концентрации до 3% и росте температуры молекула пирена начинает эффективно перехватывать положительный заряд с $\text{ПЭ}^{+\bullet}$. В результате этого становится возможным образование ион-радикальной пары $\text{Пир}^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$, а также пары $\text{Пир}_2^{+\bullet}/\text{Пир}^{-\bullet}$. Как считают авторы,

образование последней и приводит к появлению в спектре люминесценции исследуемой системы эмиссии эксимера, который образуется в результате рекомбинации. Величина магнитного эффекта на интегральной радиационно-генерируемой люминесценции данной системы составляет около 3% и монотонно растет до 6% при увеличении температуры от 250 до 330 К. Данный эффект авторы объясняют тем, что с ростом температуры время рекомбинации уменьшается быстрее, чем время спин-решеточной релаксации T_1 , при этом для данного диапазона температур время рекомбинации превышает время, необходимое для эффективных синглет-триплетных переходов в нулевом магнитном поле (около 50 нс для констант сверхтонкого взаимодействия, равных 1 мТл). Аналогичные результаты были получены теми же авторами для допированного пиреном этилен-пропиленового каучука [144, 145].

1.5.3 Электрогенерируемые эксиплексы

Влияние стационарного внешнего магнитного поля на интенсивность электрогенерированной хемилюминесценции напрямую связано с наличием в механизме, описанном в Пункте 1.4, стадии триплет-триплетной аннигиляции. Магниточувствительность флуоресценции при ЭГХ генерации возбужденных состояний объясняется аналогично классическим работам по магнитным эффектам на фотопроводимости и задержанной флуоресценции в твердых телах, которые кратко описаны ниже. В качестве обзорных работ по этой теме можно предложить работы [10, 146].

1.5.3.1 Фотопроводимость и задержанная флуоресценция

При освещении кристаллов конденсированных ароматических углеводородов возникает фотопроводимость, которая в зависимости от условий может иметь поверхностный или объемный характер. На величину фототока оказывает влияние внешнее магнитное поле, при этом величина фототока может как увеличиваться, так и уменьшаться.

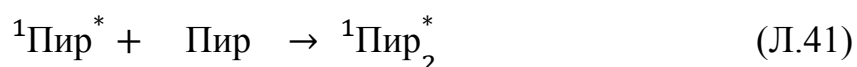
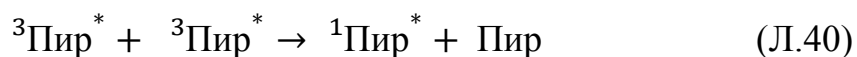
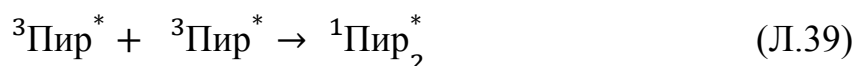
Положительный магнитный эффект впервые был обнаружен в работе [147] при исследовании объемной и поверхностной фотопроводимости тонких пленок тетрацена и антрацена, в которых при наложении постоянного магнитного поля происходит стационарное увеличение фототока. Аналогичный эффект наблюдается и на поверхностной фотопроводимости кристаллов антрацена. Величина положительного эффекта составляет 1-4% в полях порядка 0,2 Тл и не зависит от ориентации магнитного поля и образца, интенсивности возбуждающего света и напряжения на электродах [146, 148, 149]. Для объяснения положительного магнитного эффекта используется модель, изложенная в работе [150] и основанная на влиянии магнитного поля на время жизни пары взаимодействующих зарядов, так называемого экситона с переносом заряда. Изменение времени жизни такой пары в магнитном поле приводит к изменению вероятности их диссоциации и, как следствие, скорости образования свободных носителей заряда. Кроме того, к увеличению фототока может привести взаимодействие триплетного экситона с парамагнитной примесью, описанное в работе [151], триплет-триплетная аннигиляция и другие процессы.

В случае объемной фотопроводимости монокристаллов наблюдается уменьшение фототока при наложении внешнего магнитного поля. В антраcene величина магнитного эффекта может достигать -15% в полях 0,2 Тл, величина магнитного эффекта сильно зависит от ориентации магнитного поля относительно кристалла и насыщается в больших магнитных полях по сравнению с положительным магнитным эффектом [152, 153]. В данном случае отрицательный магнитный эффект обусловлен уменьшением в магнитном поле константы скорости взаимодействия триплетных молекулярных экситонов с захваченными зарядами [151, 154].

Внешнее магнитное поле оказывает влияние и на задержанную флуоресценцию. Это связано с тем, что различные парамагнитные частицы являются эффективными тушителями возбужденных состояний. Так, в

работе [151] триплетные экситоны антрацена тушились парамагнитными частицами, например, свободными радикалами, возникающими в кристалле после его рентгеновского облучения дозой от 1 до $4 \cdot 10^3$ Р. При максимальной используемой дозе время жизни триплетного экситона укорачивалось с 22,0 мсек до 1,5 мсек после облучения. В свою очередь, тушение триплетных экситонов радикалами ингибируется внешним магнитным полем [151], что приводит к магнитным эффектам. Экспериментально в этой работе измерялась зависимость интенсивности задержанной флуоресценции, вызванной триплет-триплетной аннигиляцией, от внешнего магнитного поля величиной до 0,2 Тл при комнатной температуре. Для возбуждения использовался He-Ne лазер, длина волны 6328 Å. Величина магнитного эффекта составляла от 2 до 8% в зависимости от ориентации кристалла относительно приложенного магнитного поля.

Для пирена (Пир) и некоторых других ароматических соединений задержанная флуоресценция может одновременно наблюдаться как от мономера, так и от эксимера. При этом эксимер может образоваться либо сразу после триплет-триплетной аннигиляции согласно реакции (Л.39), либо путем последовательных реакций (Л.40) и (Л.41):



Этот вопрос был подробно изучен в работах [155, 156] для случая оптического возбуждения 1,2-бензантрацена, 3,4-бензопирена, пирена, фенантрена в различных растворителях и при различных температурах. Увеличение интенсивности задержанной флуоресценции на 4% в поле 40 мТл уменьшается для мономера и остается без изменений для эксимера при дальнейшем увеличении магнитного поля. Отличия магнитных эффектов на мономерной и эксимерной флуоресценции наблюдалась только при температурах ниже 200 К для стеклюющихся растворителей, таких как этанол

и 2-метилтетрагидрофуран. Авторы объясняют этот эффект некоторыми конформационными ограничениями триплет-триплетной пары, приводящими преимущественно к прямому образованию эксимеров по реакции (Л.39).

В работах [157, 158] приведено теоретическое описание влияния магнитного поля на задержанную флуоресценцию ароматических углеводородов в растворах. В рамках предложенной модели разные ориентации триплетов приводят к разным продуктам триплет-триплетной аннигиляции, в частности, эксимеры преимущественно образуются из сэндвичевой структуры. Полученные по этой модели качественные и количественные оценки хорошо согласуются с экспериментом.

1.5.3.2 Электрогенерируемая хемилюминесценция

Механизм магниточувствительности задержанной люминесценции может быть использован для объяснения магнитных эффектов в электрогенерируемой хемилюминесценции. В ЭГХ все возбужденные состояния генерируются в области, в которой сосредоточены ион-радикалы, поэтому скорость тушения этими частицами будет основным фактором, контролирующим интенсивность люминесценции, возникающей в результате любого механизма с участием промежуточных триплетных соединений [95]. Электронно-возбужденные синглетные состояния в этом случае будут менее подвержены тушению, так как их время жизни обычно достаточно короткое. Поэтому магнитные эффекты обычно наблюдаются для энергодефицитных смешанных систем, в которых в результате рекомбинации ион-радикальных пар возможно образование только триплетных возбужденных состояний.

В работах [94, 95] изучалось влияние внешнего магнитного поля величиной порядка 0,5 Тл на электрогенерируемую хемилюминесценцию большого числа различных донорно-акцепторных систем, сходных с типичными образующими эксиплексы системами. В качестве акцепторов использовались рубрен, антрацен, 9,10-дифенилантрацен (ДФА), 1,3,6,8-тетрафенилпирен, бензофенон, донором был N,N,N',N' -тетраметил- n -фенилендиамин (ТМПД), в качестве растворителя использовался

N,N-диметилформаид. Для сравнения использовались системы, в которых акцептором и донором выступало одно и то же соединение. Все смешанные системы были энергодефицитными [159]. Магнитный эффект в зависимости от системы менялся от 5% до 30% при $B_{1/2} \approx 0,4-0,7$ Тл. Люминесценция растворов чистых акцепторов без добавления в раствор ТМПД оказалась немагниточувствительной. На основании экспериментальных данных авторы делают вывод, что наличие магнитного эффекта в смешанных системах подтверждает образование синглетно-возбужденных молекул в результате триплет-триплетной аннигиляцией молекул $^3\text{ТМПД}^*$ и, например, $^3\text{ДФА}^*$. Положительный знак магнитного эффекта объясняется тем, что скорость тушения триплетно-возбужденных состояний парамагнитными катион-радикалами $\text{ТМПД}^{+\bullet}$ уменьшается во внешнем магнитном поле [95, 160, 161]. В результате этого концентрация триплетов увеличивается, что приводит к росту скорости триплет-триплетной аннигиляции и, как следствие, интенсивности люминесценции образца. Авторы подчеркивают, что в случае задержанной флуоресценции, в отсутствие парамагнитных частиц, магнитный эффект отрицателен как в кристаллическом антраcene [162], так и в растворах антрацена в *N,N*-диметилформамиде [163]. Теоретическое описание магнитного эффекта в случае задержанной флуоресценции молекулярных кристаллов приведено в работах [164, 165].

В работе [160] исследовалось влияние внешнего магнитного поля на системы, в которых возможно образование эксиплексов при ЭГХ генерации возбужденных состояний. В обеих изученных системах, 9-метилантрацен – три-*n*-толиламин в тетрагидрофуране и пирен – ТМПД в *N,N*-диметилформамиде, наблюдался положительный магнитный эффект от 5% до 20% в полосе люминесценции эксиплекса. Величина магнитного эффекта зависит от системы и концентрации акцептора в смеси. Аналогично предыдущим работам, положительный знак магнитного эффекта объясняется влиянием магнитного поля на скорость тушения парамагнитной частицей $\text{ТМПД}^{+\bullet}$ триплетно-возбужденных состояний.

1.6 Заключение

Таким образом, на протяжении последних шестидесяти лет образование различных возбужденных комплексов в слабополярных и неполярных растворителях активно исследовалось как в контексте поиска новых образующих эксиплексы систем и последующей характеристики этих комплексов, так и в контексте использования эксиплексов в качестве инструментов для решения задач в смежных областях (например, исследование процесса переноса электрона или спектральная настройка органических светодиодов). Несмотря на большое количество работ, посвященных возбужденным комплексам, исследование радиационно-генерируемых эксиплексов в основном ограничивалось стандартными для случая оптического возбуждения системами на основе пирена, оставляя в стороне использование особенностей радиационной генерации возбуждения для поиска новых образующих эксиплексы систем, а также их возможного использования для решения задач радиационной химии.

Исследование радиационно-генерируемых эксиплексов подразумевает детектирование спектров люминесценции различных систем в условиях рентгеновского облучения образца. В настоящий момент коммерчески доступного флуориметра, позволяющего регистрировать спектрально разрешенную магниточувствительную люминесценцию при рентгеновском облучении, не существует. Поэтому первая часть данной работы посвящена созданию такой экспериментальной установки на базе ранее разработанного в лаборатории спектрометра стационарной магниточувствительной рекомбинационной флуоресценции (МАРИ спектрометра). Далее, используя возможности созданной установки, изучено образование эксиплексов из люминофоров с варьируемым в широких пределах временем жизни возбужденного состояния и магниточувствительность их полосы эмиссии в облучаемых рентгеновским излучением алкановых растворах. Основное содержание диссертации опубликовано в работах [166-168].

Постановка задачи

1. Создать на базе разработанного в лаборатории 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.

ГЛАВА 2

Экспериментальная часть

2.1 Экспериментальная установка

В данной главе приведено опубликованное в работе [166] описание созданной на базе МАРИ спектрометра экспериментальной установки для записи спектрально разрешенной магниточувствительной люминесценции. Описаны калибровка спектральной чувствительности данной установки, типичные условия проведения экспериментов, а также методика синтеза замещенных производных дифенилацетилена.

На первом этапе работы на базе разработанной ранее в лаборатории установки для записи стационарных магнитных эффектов (так называемых МАРИ-спектров) [169] была создана экспериментальная установка, позволяющая регистрировать спектрально разрешенную магниточувствительную люминесценцию при рентгеновском облучении или оптическом возбуждении. Для этого была изготовлена оптическая система для сбора света с боковой поверхности ампулы, фокусировки и передачи света в монохроматор и далее на ФЭУ. В оптической системе имеется две линзы: первая, в фокусе которой стоит образец, создает практически параллельный пучок света, а вторая, расположенная перед монохроматором таким образом, что входная щель оказывается в ее фокусе, направляет свет в монохроматор. С выходной щели монохроматора сигнал направляется на ФЭУ. Обе линзы помещены в кожухи с резьбой и могут быть отъюстированы. Схема оптической части установки приведена на Рисунке 4.

Для записи спектров люминесценции используется решеточный монохроматор МДР-206 с фокусным расстоянием объектива 180 мм,

регулируемой от 0 до 4 мм входной и выходной щелями, решеткой $1200 \text{ штр} \cdot \text{мм}^{-1}$ с обратной линейной дисперсией $4,3 \text{ нм} \cdot \text{мм}^{-1}$. Регистрация сигнала производится ФЭУ-100, поскольку из всех доступных ФЭУ он имел лучшую спектральную чувствительность в интересующей нас красной и ультрафиолетовой области, покрывая диапазон от 170 до 830 нм.

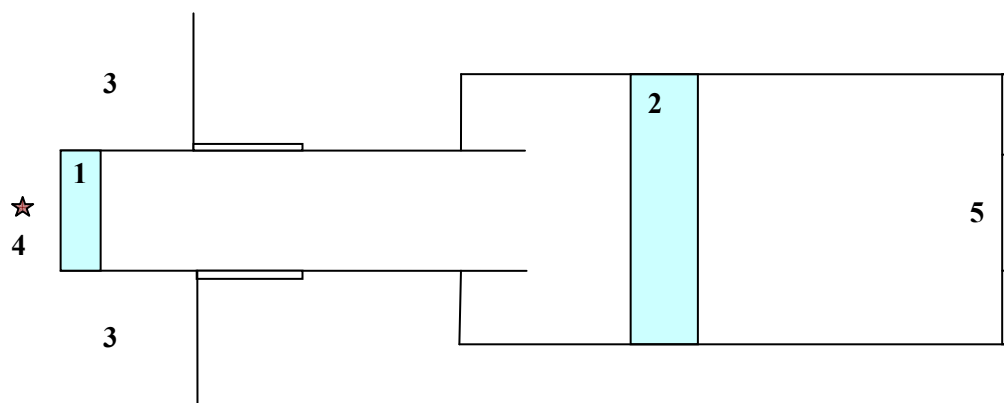


Рисунок 4. Схематическое изображение оптической системы созданной экспериментальной установки для записи спектрально разрешенной магниточувствительной люминесценции. Цифрами обозначено: (1) короткофокусная линза, (2) длиннофокусная линза, (3) магнит МАРИ спектрометра, (4) образец, (5) монохроматор МДР-206.

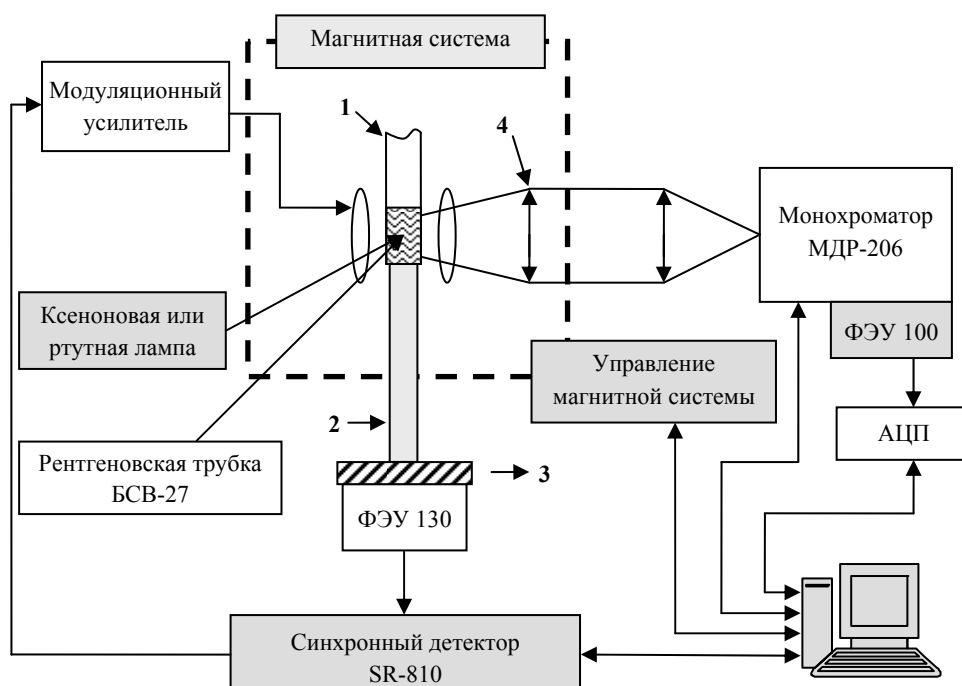


Рисунок 5. Схематическое изображение МАРИ спектрометра с возможностью записи спектров люминесценции при оптическом возбуждении или рентгеновском облучении растворов. Цифрами показано: (1) ампула с образцом, (2) кварцевый световод, (3) оптический фильтр, (4) оптическая система, состоящая из двух линз.

Для генерации ион-радикальных пар используется рентгеновская трубка БСВ-27 с молибденовым анодом. Для оптического возбуждения в тех же экспериментальных условиях используется ртутная лампа высокого давления ДРШ-500 (ток пуска около 7-8 А, рабочий ток 4,5 А) или ксеноновая лампа OSRAM 150W/4 (150 Вт, рабочий ток 6,5 А), свет от которых заводится в двойной монохроматор ДМР-4 и, пройдя через него, попадает в гибкий световод, конец которого вводится в установку вместо рентгеновской трубки. На Рисунке 5 схематически приведена полная схема описанной установки.

2.2 Выбор материала для ампулы

Далее была решена задача выбора материала для ампулы, в которую помещается жидкий образец. Как показали первые эксперименты, стандартные ампулы из кварца люминесцируют под рентгеновским облучением, характерный спектр такой люминесценции представлен на Рисунке 6. В качестве материала ампулы были опробованы различные виды стекла и кварца, а именно, оптический кварц, супрасил, пирекс и другие, типичные полученные спектры согласуются с литературными данными [170] и приведены на Рисунке 6. Видно, что все эти материалы под рентгеновским облучением имеют достаточно интенсивную и широкую полосу люминесценции в диапазоне от 300 до 500 нм, накрывающую интересующую нас область спектра.

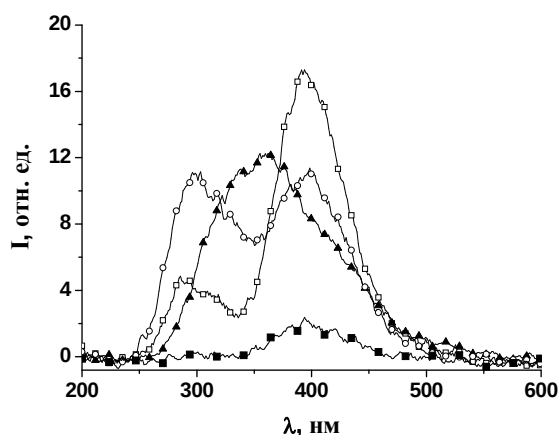


Рисунок 6. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции тонкостенных трубок из супрасила (□), пирекса (▲), оптического кварца (○) и молибденового стекла (■).

Наилучшим из имевшихся в распоряжении материалов для ампулы оказалось молибденовое стекло. Эксперименты показали, что интенсивность люминесценции под рентгеновским облучением у такого стекла намного меньше, чем у кварца. Спектр люминесценции трубки из молибденового стекла представлен на Рисунке 7А и для сравнения на Рисунке 6. Кроме того, данное стекло практически прозрачно в интересующей нас спектральной области длиннее 320 нм. Спектр оптического поглощения использованной для изготовления ампул трубки, записанный на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC, приведен на Рисунке 7Б. При записи спектра прямоугольная кювета спектрофотометра была заполнена водой, чтобы уменьшить рассеяние света трубкой, луч был обрезан по диаметру трубки.

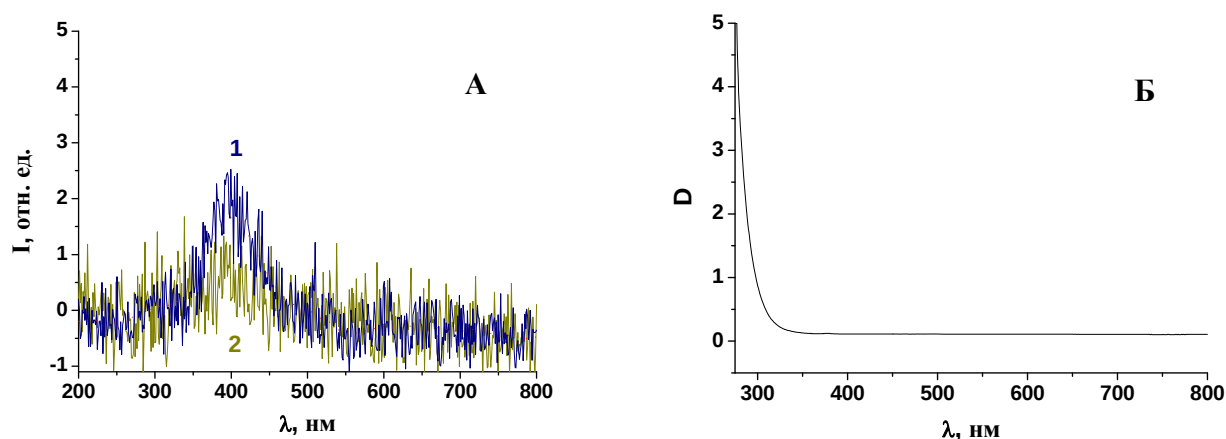


Рисунок 7. А: Спектры люминесценции ампулы из молибденового стекла под рентгеновским облучением, записанные без свинцового чехла (1), а также в свинцовом чехле (2).

Б: Спектр поглощения трубки из молибденового стекла. Кювета была заполнена водой, луч обрезан по диаметру трубки.

Для того чтобы максимально подавить паразитную люминесценцию самой ампулы, был изготовлен свинцовый чехол в виде цилиндра внешним диаметром 9 мм и внутренним диаметром под ампулу 5 мм с двумя находящимися под прямым углом друг к другу отверстиями: для рентгеновского излучения и для выходящего света. Вид чехла изображен на Рисунке 8. В таком чехле паразитная собственная люминесценция ампулы при рентгеновском облучении практически отсутствует, спектр люминесценции пустой ампулы в чехле приведен на Рисунке 7А.

При оптическом возбуждении проблемы с люминесценцией кварцевой ампулы не возникало. Во всех дальнейших экспериментах при рентгеновском облучении использовались стеклянные ампулы. При оптическом возбуждении эксперименты проводились в стеклянных либо идентичных кварцевых ампулах (при необходимости коротковолнового возбуждения с длиной волны $\lambda < 320$ нм).

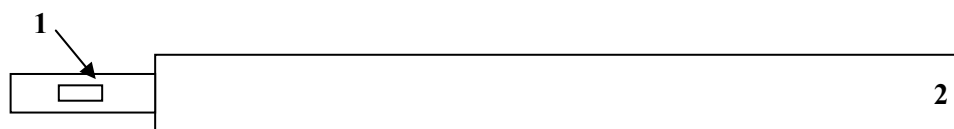


Рисунок 8. Схематическое изображение свинцового чехла. Цифрами обозначено: (1) свинцовый наконечник с отверстиями для входа рентгеновского излучения и выхода люминесценции находящегося в ампуле образца, расположенными под 90° , (2) металлическая трубка, для фиксации ампулы.

2.3 Калибровка спектральной чувствительности

Спектральную чувствительность оптической системы установки (линзы, монохроматор, ФЭУ) откалибровали с помощью двух различных методик.

Согласно первой методике, были записаны спектры люминесценции при оптическом возбуждении (для возбуждения использовалась соответствующая линия ртутной лампы) ряда люминофоров в кварцевой ампуле, которые сравнивались с эталонными спектрами тех же растворов, записанными на калиброванном спектрофлуориметре FLS-920P (Edinburgh Instruments). В качестве калибровочных люминофоров использовались *N,N*-диметиланилин, хининсульфат, уранин и 1,2-дифенилиндол, покрывающие большую часть спектрального диапазона (от 300 до 700 нм). Полученные спектры, после нормировки на свои максимумы, представлены на Рисунке 9. Далее спектры люминесценции сшивались в точках пересечения в одну кривую. После деления двух сшитых кривых друг на друга была получена калибровочная кривая, изображенная на Рисунке 10А.

Согласно второй методике, калибровочная кривая была получена путем записи спектра люминесценции лампы накаливания с известной

температурой нити, равной 3000 К, и деления его на расчетный спектр для абсолютно черного тела данной температуры. В качестве эталонного источника излучения использовалась температурная лампа ТРШ2850-3000 от установки для изучения спектров люминесценции СДЛ-2 (ЛОМО). Полученные спектры приведены на Рисунке 10Б. Калибровочная кривая в области от 300 до 600 нм получилась практически идентичной кривой, полученной согласно первой методике.

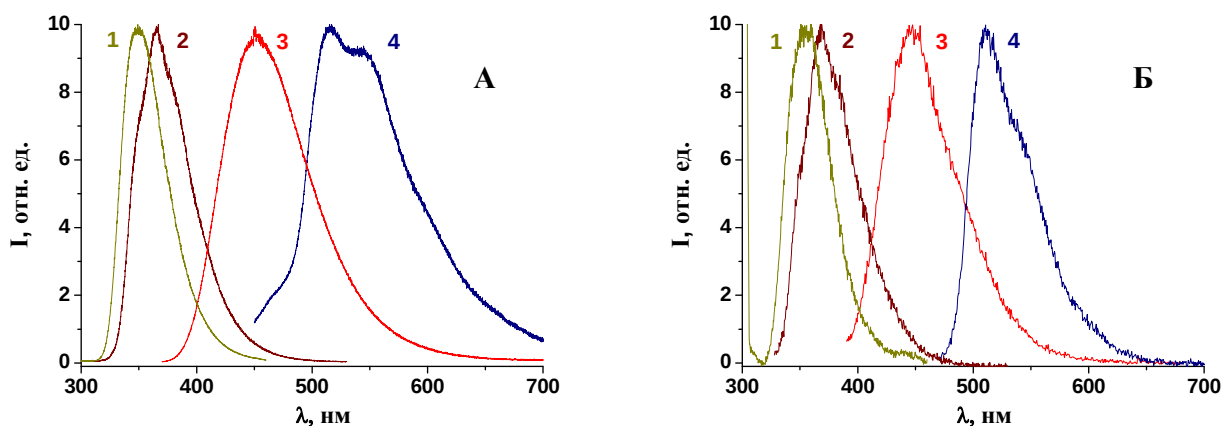


Рисунок 9. Нормированные на свои максимумы спектры люминесценции выбранных люминофоров: ДМА (1), 1,2-дифенилиндола (2), хининсульфата (3), уранина (4). Спектры записаны на калиброванном спектрофлуориметре FLS-920P (А) и на калибруемой установке (Б).

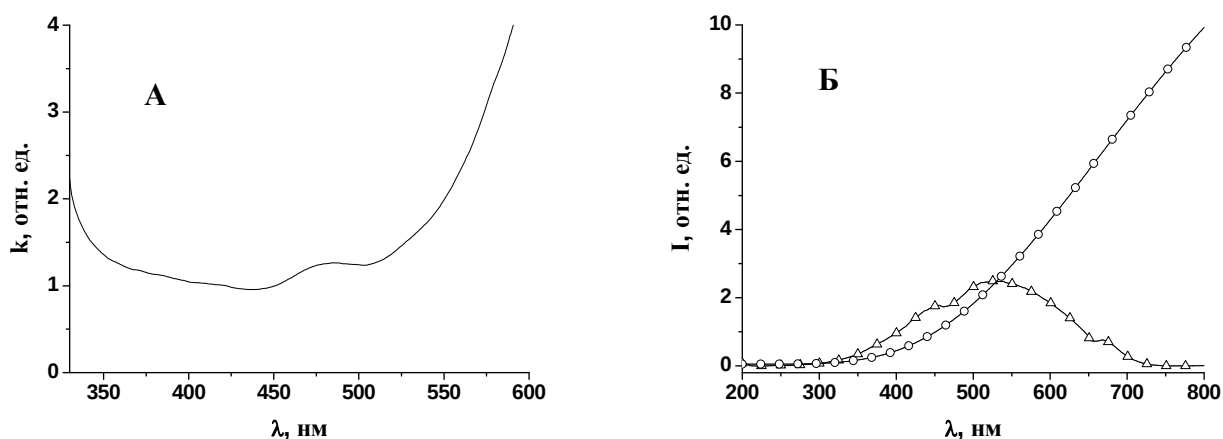


Рисунок 10. А: Калибровочная кривая спектральной чувствительности установки.

Б: Спектр люминесценции лампы накаливания с известной температурой нити (Δ), записанный на экспериментальной установке. Расчетный спектр люминесценции для абсолютно черного тела данной температуры ($\circ$).

2.4 Условия проведения эксперимента

В качестве растворителя в большинстве экспериментов использовались дополнительно очищенные *n*-додекан, изооктан, циклогексан, *n*-октан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-гексадекан, *n*-декан, 2,3-диметилбутан, сквалан, метилциклогексан предоставленные Н. Е. Ивановой, В. И. Боровковым и Н. В. Сергей. *N,N*-диметиланилин (99%, Aldrich) перед работой перегнали над цинковой пылью, отобрав фракцию, кипящую в диапазоне 192-193°C. Перегонку ДМА повторяли каждые полгода. Чистота ДМА была проверена с помощью хромато-масс-спектрометрии, которая показала наличие незначительных примесей (менее одного процента) *N*-метиланилина и *N,N*-диметил-*m*-аминоанилина. Антрацен (> 99%), нафталин (99%), дифенилацетилен (98%), дифенил (> 99%), *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин (99%) *n*-терфенил (Aldrich, > 99,5%) использовали без дополнительной очистки.

Запись спектров люминесценции производилась на описанной в Пункте 2.1 экспериментальной установке при следующих параметрах: рентгеновская трубка 40 кВ, 20 мА; щели регистрирующего монохроматора 2,2 мм/2,2 мм; рабочее напряжение на ФЭУ 2200 В. Рентгеновское облучение с мощностью дозы около 85 кРад·час⁻¹ (при напряжении 40 кВ) генерирует примерно 100 ион-радикальных пар, равномерно распределенных в образце объемом 1 мл. Примерно такое же количество ион-радикальных пар было получено экспериментально в работе [74] в сходных экспериментальных условиях для раствора изооктана, облучаемого рентгеновским облучением при напряжении энергией 30 кэВ.

В случае оптического возбуждения: щели регистрирующего монохроматора 0,7 мм/0,7 мм; $\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм или 290 нм при возбуждении ртутной лампой; рабочее напряжение на ФЭУ 2200 В; мощность возбуждающего света менее 10¹⁵ квантов·с⁻¹. При использовании ксеноновой лампы длина волны возбуждения для каждого образца выбиралась так, чтобы

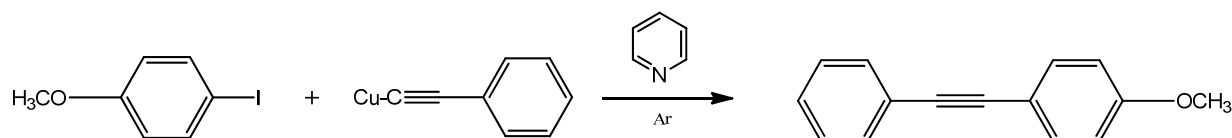
оптическая плотность на этой длине волны не превышала 0,15. Воздух из образцов был откачан, используя циклы последовательной заморозки, откачки и разморозки. Все спектры были записаны в одинаковых круглых тонкостенных ампулах внешним диаметром 5 мм из молибденового стекла или кварца (при необходимости коротковолнового возбуждения). В случае использования летучих растворителей (*n*-гексан, циклогексан и т.д.) экспериментальные спектры люминесценции записывались в идентичных запаянных цилиндрических ампулах из молибденового стекла. Объем образца составлял 250 мкл. Для дополнительного подавления паразитного сигнала ампулы помещались в свинцовый чехол. Все представленные в работе спектры радиационно-генерируемой люминесценции усреднены по 4-16 отдельным проходам, содержащим 256 точек. Интенсивность люминесценции приведена в относительных единицах, соответствующих выходному сигналу ФЭУ.

Влияние внешнего магнитного поля на радиационно-генерируемую люминесценцию эксиплексов исследовалось в основном в стационарном режиме записи спектров, что позволяет получать разрешенную по длине волны величину магнитного эффекта, а также его абсолютное значение. Представленные экспериментальные спектры регистрировались во внешнем магнитном поле равном 20 мТл или без поля. Для этого каждая точка развертки по длине волны экспериментального спектра записывалась в отсутствие внешнего магнитного поля, после чего включалось внешнее магнитное поле 20 мТл и в установившемся поле вновь проводилось измерение интенсивности люминесценции. Таким образом производилась одновременная запись спектров радиационно-генерируемой люминесценции во внешнем магнитном поле и без него, что минимизирует эффекты нестабильности работы рентгеновской трубки во времени на величину измеряемого магнитного эффекта.

2.5 Синтез замещенных дифенилацетиленов

В работе были синтезированы несколько дифенилацетиленов с различными заместителями в *para*-положении одного из двух бензольных колец. Синтезы проводились по стандартным методикам реакций кросс-сочетания Кастро [171] или Соногаширы [172].

Поскольку в некоторых случаях донорных заместителей реакция кросс-сочетания Соногаширы может направляться по каналу формирования дегидродимера фенилацетилена (1,4-дифенилбута-1,3-диин) [173], синтез *n*-метокситолана (1-метокси-4-фенилэтинил-бензол) проводился по реакции Кастро, согласно схеме:

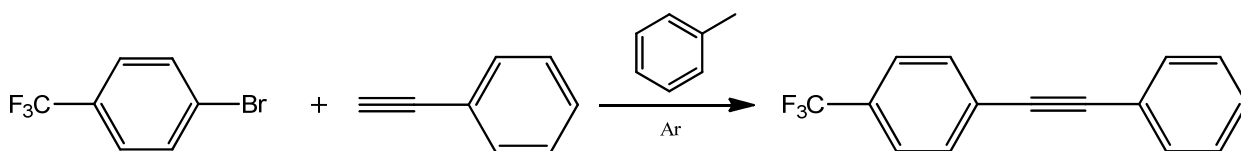


Реакция проводилась в атмосфере аргона в кипящем пиридине (115°C), время реакции составляло 6 часов. Массы исходных реагентов рассчитывались, исходя из $2 \cdot 10^{-3}$ моль исходного иодида с 20% молярным избытком фенилацетиленида меди. После завершения реакции к смеси добавили 20 мл толуола, 3-4 раза промыли концентрированным раствором NH_3 (до исчезновения фиолетовой окраски аммиачного комплекса меди (II)) и 5-6 раз дистиллированной водой (до исчезновения запаха пиридина). Полученный раствор продуктов реакции в толуоле пропустили через колонку с SiO_2 , используя в качестве элюента толуол, и упарили досуха на ротационном испарителе.

Для получения чистого *n*-метокситолана полученное твердое вещество растворили в нефрасе и снова пропустили через колонку с SiO_2 , используя в качестве элюента нефрас и контролируя разделение продуктов реакции по ТСХ. После этого элюат упарили досуха на ротационном испарителе, полученный *n*-метокситолан перекристаллизовали три раза из *n*-гексана. Полученное вещество представляет собой белые кристаллы с температурой

плавления 53-55°C, ИК спектр: 1026; 1246; 1593; 2216; 3057 см^{-1} ; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 3,84 (с, 3H); 6,88 (д, 2H); 7,32-7,37 (м, 3H); 7,49 (д, 2H); 7,52 (д, 2H). Результаты анализа согласуются с литературными данными [174, 175]. Полученные спектры ^1H ЯМР, ИК приведены в Приложении.

Синтез 1-фенилэтинил-4-трифторметилбензола проводился по реакции Соногаширы в соответствие со схемой:



Реакция проводилась в атмосфере аргона в 10 мл толуола при температуре 70°C, время реакции составило 1 час.

Массы исходных реагентов рассчитывались исходя из $2 \cdot 10^{-3}$ моль исходного галогенида с 10% молярным избытком терминального ацетилена. В качестве катализатора использовался $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ массой 5 мг, кроме того, к исходной смеси добавлялось 5 мг CuI и 1 мл триэтиламина (трехкратный молярный избыток). После завершения реакции полученный раствор в толуоле пропустили через колонку с SiO_2 , используя в качестве элюента толуол, и выпарили досуха на ротационном испарителе.

Далее полученное вещество растворили в нефрасе, пропустили через колонку с SiO_2 , элюируя нефрасом и контролируя разделение продуктов с помощью ТСХ. Упаренный досуха элюат 1-фенилэтинил-4-трифторометилбензола перекристаллизовали два раза из *n*-гексана. Вещество представляет собой белые кристаллы с температурой плавления 102-104°C, ИК спектр: 1107; 1323; 1608; 2220 см^{-1} ; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,33-7,37 (м, 3H); 7,51-7,54 (м, 2H); 7,60 (дд, 4H). Результаты анализа согласуются с литературными данными [176]. Полученные спектры ^1H ЯМР, ИК приведены в Приложении.

Таким образом, в данной главе описана созданная на базе МАРИ спектрометра установка, позволяющая регистрировать спектрально разрешенную магниточувствительную люминесценцию при рентгеновском

облучении или оптическом возбуждении в одинаковых экспериментальных условиях. С помощью двух различных методик были получены практически идентичные кривые спектральной чувствительности данной установки. Показано, что молибденовое стекло не люминесцирует при рентгеновском облучении, в то время как стандартные ампулы из кварца имеют достаточно интенсивную и широкую полосу люминесценции в интересующем нас диапазоне длин волн. Описан синтез, выделение и характеристика исследуемых в работе замещенных производных дифенилацетилена по реакциям кросс-сочетания Соногаширы и Кастро.

ГЛАВА 3

Радиационно-генерируемые эксиплексы в системах с различным временем жизни возбужденного состояния акцептора

3.1 Антрацен – ДМА

В данной главе представлены результаты изучения образования эксиплексов при рентгеновском облучении и оптическом возбуждении в одинаковых экспериментальных условиях для систем с варьируемым в широких пределах временем жизни возбужденного состояния акцептора. Основные результаты опубликованы в работах [167, 168].

Наиболее простой с точки зрения анализа полученных результатов оказалась донорно-акцепторная система антрацен – ДМА в *n*-додекане. Молекула антрацена имеет время жизни возбужденного состояния $\tau_{\text{ф}} = 5,9$ нс [177], достаточное для образования эксиплексов в объемной реакции при концентрации ДМА от $5 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-3} М и оптическом возбуждении смеси в полосе поглощения антрацена. Использование рентгеновской генерации возбужденных состояний в тех же экспериментальных условиях также приводит к образованию эксиплексов. На Рисунке 11А приведены спектры радиационно-генерируемой люминесценции для раствора антрацена и смесей антрацена и ДМА в *n*-додекане. При введении в раствор ДМА, помимо появления его собственной полосы люминесценции (линия в районе 340 нм), в спектре также появляется новая длинноволновая полоса в области 500 нм. Как видно из Рисунка 11Б, аналогичные по форме спектры с полосой эмиссии в районе 500 нм получают и при оптическом возбуждении на

345 нм, в полосе поглощения антрацена. Согласно [178], новая длинноволновая полоса люминесценции относится к эмиссии эксиплекса.

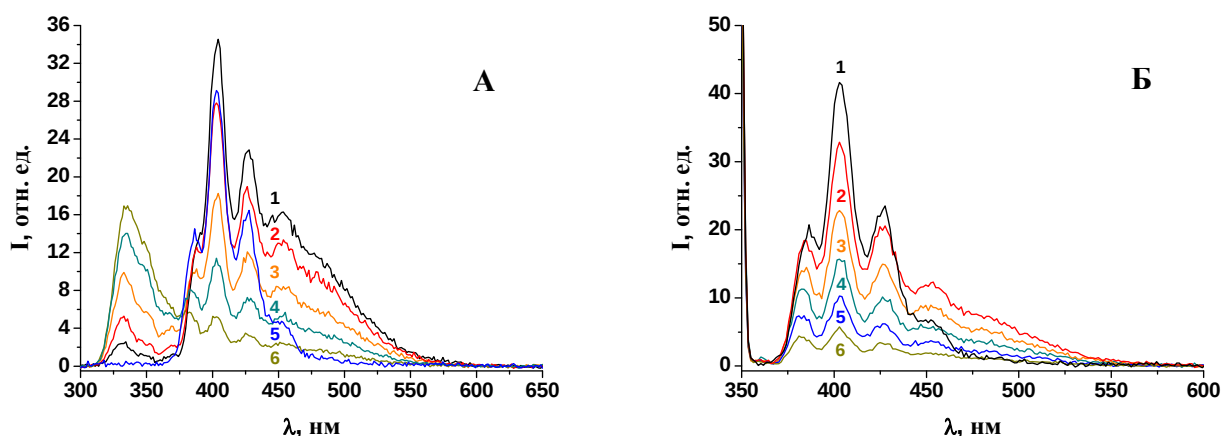


Рисунок 11. **А:** Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси антрацена и ДМА в *n*-додекане. Концентрация ДМА равна 10^{-2} М для всех спектров, концентрация антрацена: $1,25 \cdot 10^{-3}$ М (1); $8 \cdot 10^{-4}$ М (2); $4 \cdot 10^{-4}$ М (3); $2 \cdot 10^{-4}$ М (4); $7 \cdot 10^{-5}$ М (6). Для сравнения показан спектр чистого антрацена при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ М (5).

Б: Спектры люминесценции смеси антрацена и ДМА в *n*-додекане при оптическом возбуждении на 345 нм. Концентрация ДМА равна 10^{-2} М для всех спектров, концентрация антрацена: $3 \cdot 10^{-4}$ М (2); $2 \cdot 10^{-4}$ М (3); $1 \cdot 10^{-4}$ М (4); $6 \cdot 10^{-5}$ М (5); $3 \cdot 10^{-5}$ М (6). Для сравнения показан спектр чистого антрацена при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ М (1).

При увеличении концентрации одного из компонентов смеси наблюдается увеличение интенсивности принадлежащей ему полосы и полосы эксиплекса, как при рентгеновском облучении, так и при оптическом возбуждении образцов. Чтобы сравнить эффективность образования эксиплексов при двух используемых способах генерации возбуждения, серии экспериментальных спектров с варьируемой концентрацией антрацена обрабатывали следующим образом. Спектры смеси были разложены на представляемые Гауссовыми функциями спектры отдельных компонент смеси (антрацен, ДМА и эксиплекс) с помощью процедуры глобального фитинга *FindFit* в среде Wolfram Mathematica 7. Поскольку форма спектра люминесценции корректно может быть описана комбинацией Гауссовых функций в энергетических единицах, разложение производилось в волновых числах. Для сравнения процедура была проделана и в длинах волн. В качестве начальных параметров использовались полученные отдельно

экспериментальные спектры люминесценции отдельных компонентов смеси, которые были представлены в виде минимального набора Гауссовых функций с фиксированными положением, шириной и относительной амплитудой пиков. Форма линии эмиссии эксиплекса описывалась одной Гауссовой функцией, более точное описание, учитывающее колебательную подструктуру, приведено в работах [179, 180]. Пример разложенного на отдельные компоненты экспериментального спектра приведен на Рисунке 12. Далее были построены зависимости $I_{\text{экс}}$ от $I_{\text{ант}}$, где условные интенсивности люминесценции антрацена $I_{\text{ант}}$ и эксиплекса $I_{\text{экс}}$ измерялись в максимумах полученных разложением полос, 400 нм ($\approx 24800 \text{ см}^{-1}$) для антрацена и 465 нм ($\approx 21400 \text{ см}^{-1}$) для эксиплекса. В таких координатах каждому спектру, т.е. каждому составу смеси, соответствует одна точка.

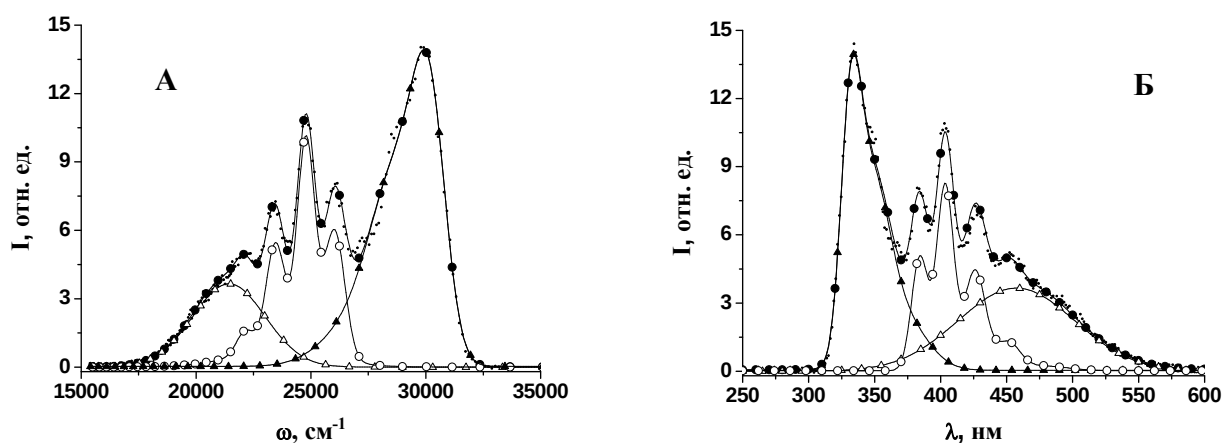


Рисунок 12. Сравнение разложения спектра радиационно-генерируемой люминесценции раствора $2 \cdot 10^{-4}$ М антрацена и 10^{-2} М ДМА в *n*-додекане на спектры люминесценции отдельных компонентов смеси (антрацен, ДМА, эксиплекс), выполненное в волновых числах (А) и длинах волн (Б). Кривыми на рисунке показаны спектры: $\circ$ - антрацен, $\blacktriangle$ - ДМА, $\triangle$ - эксиплекс, $\bullet$ - смесь. Точками показан раскладываемый на компоненты экспериментальный спектр.

Полученные при разложении экспериментальных спектров в волновых числах и длинах волн зависимости $I_{\text{экс}}$ от $I_{\text{ант}}$ для оптического возбуждения и рентгеновского облучения приведены на Рисунке 13. Анализ показывает, что такие зависимости оказываются линейными, а тангенс угла наклона прямых при рентгеновском облучении оказывается больше, чем при оптическом. Стоит отметить, что разложение в длинах волн и волновых числах приводит

к качественно одинаковым результатам, при этом количественное значение тангенса угла наклона для разложения в длинах волн оказывается немного выше, чем для волновых чисел. Как видно из Рисунка 12, это связано с большей полушириной Гауссовой функции, описывающей эмиссию эксиплекса, полученной при разложении, выполненном в длинах волн. Вследствие этого спектры эмиссии антрацена и эксиплекса сильнее перекрываются, что приводит к искаженным значениям интенсивностей эмиссии антрацена и эксиплекса. Использование данных координат позволяет провести внутреннюю калибровку числа генерированных возбужденных молекул, что особенно важно для случая рентгеновского облучения, в случае которого данная оценка представляет собой весьма сложную теоретическую задачу. Другими словами, при той же интенсивности собственной люминесценции антрацена при рентгеновском облучении в смеси образуется примерно вдвое больше эксиплексов, чем при оптическом возбуждении, что говорит о появлении дополнительного канала образования эксиплекса через стадию рекомбинации ион-радикальной пары.

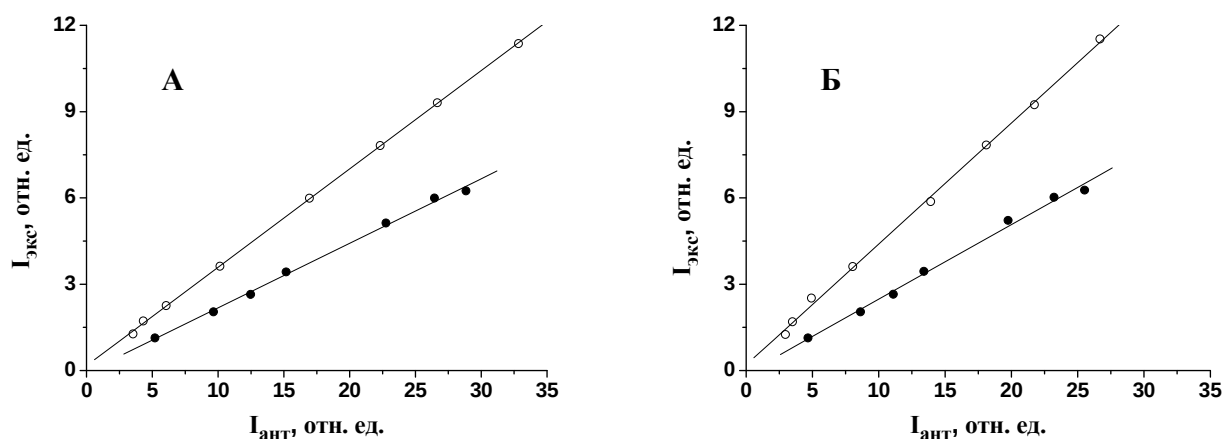


Рисунок 13 Экспериментальные зависимости интенсивности люминесценции эксиплекса (465 нм, 21400 см^{-1}) от интенсивности люминесценции антрацена (400 нм, 24800 см^{-1}), а также аппроксимация этих зависимостей линейной функцией. **А:** Разложение экспериментальных спектров в волновых числах: $\circ$ – рентгеновское облучение образца, $y = 0,01 + 0,38 \cdot x$; $\bullet$ - оптическое возбуждение образца на длине волны 345 нм, $y = -0,01 + 0,21 \cdot x$. **Б:** Разложение в длинах волн: $\circ$ – рентгеновское облучение образца, $y = 0,02 + 0,45 \cdot x$; $\bullet$ – оптическое возбуждение образца на длине волны 345 нм, $y = -0,01 + 0,26 \cdot x$.

Одним из преимуществ радиационной генерации возбуждения является то, что она позволяет работать при концентрациях растворенного вещества более 10^{-2} М, в условиях, когда оптическая плотность раствора намного больше единицы. При этом, поскольку рентгеновское облучение очень слабо поглощается образцом, возбужденные состояния генерируются практически равномерно по всему объему образца. Пример спектров люминесценции при постепенном увеличении концентрации ДМА в области очень больших концентраций ДМА в смеси, вплоть до раствора антрацена в чистом ДМА, приведены на Рисунке 14. Как видно из рисунка, при таких концентрациях донора удается практически полностью перевести электронно-возбужденные молекулы в эксиплексы. Кроме того, при увеличении концентрации ДМА становится заметным постепенное смещение приписываемой эксиплексу полосы эмиссии в более красную область и уменьшение ее интенсивности, что, возможно, связано с формированием более крупных комплексов. Эти эксперименты демонстрируют возможность применения радиационно-индуцированной люминесценции для изучения свойств концентрированных систем, например, для оптимизации люминесцентных характеристик полимерных систем, используемых в перспективных устройствах органической оптоэлектроники.

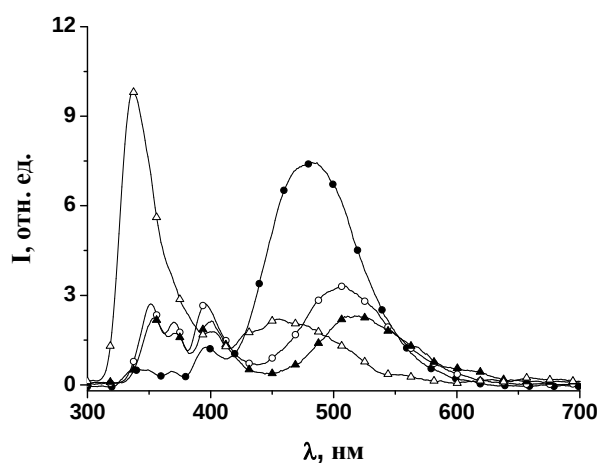


Рисунок 14. Спектры люминесценции смеси ДМА с антраценом в *n*-додекане при высоких концентрациях ДМА и практически постоянной концентрации антрацена. На рисунке показаны смеси: Δ - $2,5 \cdot 10^{-4}$ М антрацен, $5 \cdot 10^{-2}$ М ДМА, $\bullet$ – $4,4 \cdot 10^{-3}$ М антрацен, 0,98 М ДМА, $\circ$ - $2,6 \cdot 10^{-3}$ М антрацен, 4,65 М ДМА, $\blacktriangle$ - $2 \cdot 10^{-3}$ М антрацена в чистом ДМА.

3.2 Нафталин – ДМА

Следующей исследованной при рентгеновском облучении донорно-акцепторной системой, в которой возможно образование эксиплексов при оптическом возбуждении, является система нафталин – ДМА. На Рисунке 15А приведены типичные спектры радиационно-генерируемой люминесценции для растворов нафталина, а также смеси нафталина и ДМА, в *n*-додекане. При добавлении ДМА в раствор в спектре появляется его собственная полоса эмиссии, практически совпадающая с эмиссией нафталина, а также новая сдвинутая в длинноволновую область полоса эмиссии эксиплекса с максимумом в районе 400 нм [166].

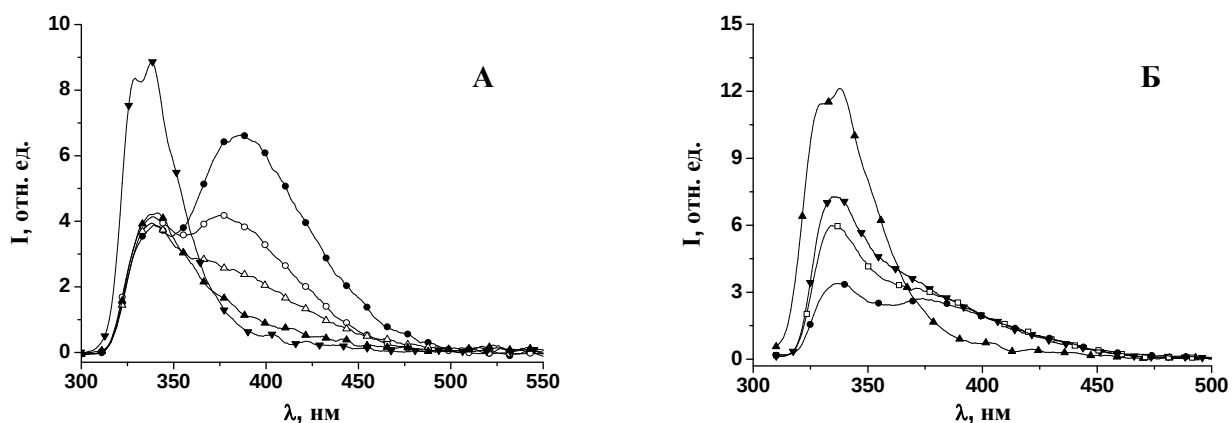


Рисунок 15. А: Спектры радиационно-генерируемой люминесценции для растворов нафталина и ДМА в *n*-додекане. Концентрация ДМА 10^{-2} М для всех спектров, концентрация нафталина: $\bullet$ – $6,4 \cdot 10^{-3}$ М, $\circ$ – $3,2 \cdot 10^{-3}$ М, Δ – $1,3 \cdot 10^{-3}$ М, $\blacktriangle$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М. Для сравнения спектр чистого нафталина с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М показан ∇ .

Б: Спектры люминесценции растворов нафталина и ДМА в *n*-додекане при оптическом возбуждении на 290 нм. Концентрация ДМА 10^{-2} М для всех спектров, нафталина: $\blacktriangledown$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М, $\square$ – $4 \cdot 10^{-3}$ М, $\bullet$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М. Спектр чистого нафталина с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М показан $\blacktriangle$.

На Рисунке 15Б приведены спектры люминесценции этой же системы при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм, в полосе поглощения нафталина. Для сравнения эффективности образования эксиплексов при двух используемых методах генерации возбужденных состояний на Рисунке 16А приведена пара спектров люминесценции от одного и того же образца в

условиях оптического возбуждения или рентгеновского облучения, записанных в одинаковых экспериментальных условиях и нормированных на интенсивность общей собственной люминесценции нафталина и ДМА на длине волны 340 нм. Как видно из Рисунка 16А, в случае рентгеновского облучения относительная интенсивность эмиссии эксиплекса значительно выше, чем при оптическом возбуждении. Подобный эффект увеличения интенсивности люминесценции эксиплексов по сравнению с интенсивностью собственной люминесценцией компонентов смеси наблюдается и в случае ЭГХ генерации, подробно описанной в Обзоре литературы [6].

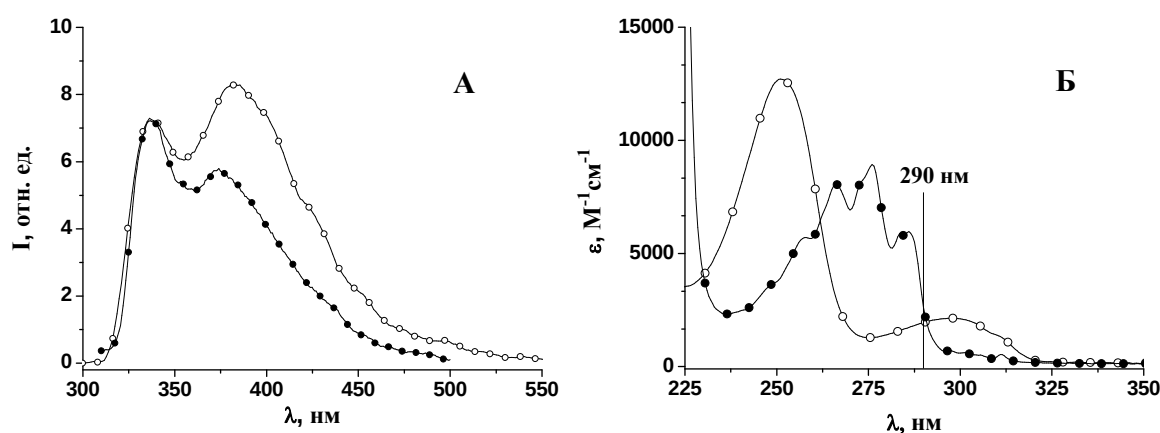


Рисунок 16. А: Спектры люминесценции раствора нафталина и ДМА в *n*-додекане при оптическом возбуждении на 290 нм (●) и рентгеновском облучении (○) в одинаковых экспериментальных условиях. Концентрация ДМА 10^{-2} М, концентрация нафталина $5 \cdot 10^{-3}$ М для обоих спектров. Спектры нормированы на интенсивность люминесценции при 340 нм.

Б: Спектры оптического поглощения в *n*-додекане: ○ - $4 \cdot 10^{-4}$ М ДМА, ● - $1 \cdot 10^{-4}$ М нафталин.

В данной донорно-акцепторной системе время жизни возбужденного состояния нафталина ($\tau_{\text{ф}} = 96$ нс [25]) достаточно для образования эксиплексов в обычной объемной реакции между ДМА и возбужденной молекулой нафталина в диапазоне концентраций ДМА от $5 \cdot 10^{-2}$ М до 10^{-3} М. Нафталин и ДМА имеют перекрывающиеся спектры поглощения и сравнимые коэффициенты экстинкции на длине волны 290 нм ($3200 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $2200 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно [25], спектры оптического поглощения показаны на Рисунке 16Б). В связи с этим, в отличие от смеси антрацена с ДМА, при возбуждении на 290 нм возможно образование возбужденных

состояний как нафталина, так и ДМА, при этом использование концентрации нафталина порядка 10^{-4} М в этой системе оказывается невозможно, поскольку в этом случае будет происходить преимущественная генерация возбужденных состояний ДМА, используемая концентрация которого для эффективного образования эксиплексов составляет порядка 10^{-2} М. Таким образом, при возбуждении смеси нафталина с ДМА при используемых необходимых для эффективного образования эксиплексов концентрациях акцептора и донора порядка 10^{-3} М и 10^{-2} М, соответственно, на длине волны 290 нм происходит полное поглощение света образцом, при этом оптическая плотность раствора оказывается намного больше единицы.

Как видно из Рисунка 15, увеличение концентрации одного из компонентов в смеси приводит к росту интенсивности как собственной люминесценции нафталина и ДМА, так и росту эмиссии эксиплекса при радиационной и оптической генерации возбужденных состояний. Для того чтобы сравнить эффективность образования эксиплексов при оптическом возбуждении и рентгеновском облучении, полученные спектры люминесценции смеси при варьируемой концентрации нафталина были разложены на эмиссию отдельных компонентов (эмиссия нафталина, ДМА и эксиплекса) подобно ранее описанной процедуре для системы антрацен – ДМА. Как было показано в Пункте 3.1, разложение экспериментального спектра эмиссии как в длинах волн, так и в волновых числах приводит к качественно идентичным результатам, поэтому в данном случае разложение проводилось только в длинах волн.

Результат фитирования набором Гауссовых функций одного из экспериментальных спектров люминесценции смеси приведен на Рисунке 17А. Используя полученное разложение, была построена зависимость отношения максимума интенсивности эмиссии эксиплекса и суммы максимумов интенсивностей собственной люминесценции компонентов смеси от концентрации нафталина в диапазоне концентраций от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$ М для оптического возбуждения и рентгеновского облучения

раствора. Как и в случае системы антрацен – ДМА, данная процедура обработки экспериментальных данных позволяет провести внутреннюю калибровку числа генерированных возбужденных молекул. Интенсивность эмиссии эксиплекса $I_{\text{экс}}$ и суммарная интенсивность собственной люминесценции компонентов смеси I_{Σ} (ДМА и нафталин) определялись из разложенных на отдельные компоненты экспериментальных спектров на длине волны 400 нм для эксиплекса и 350 нм для нафталина и ДМА, соответственно.

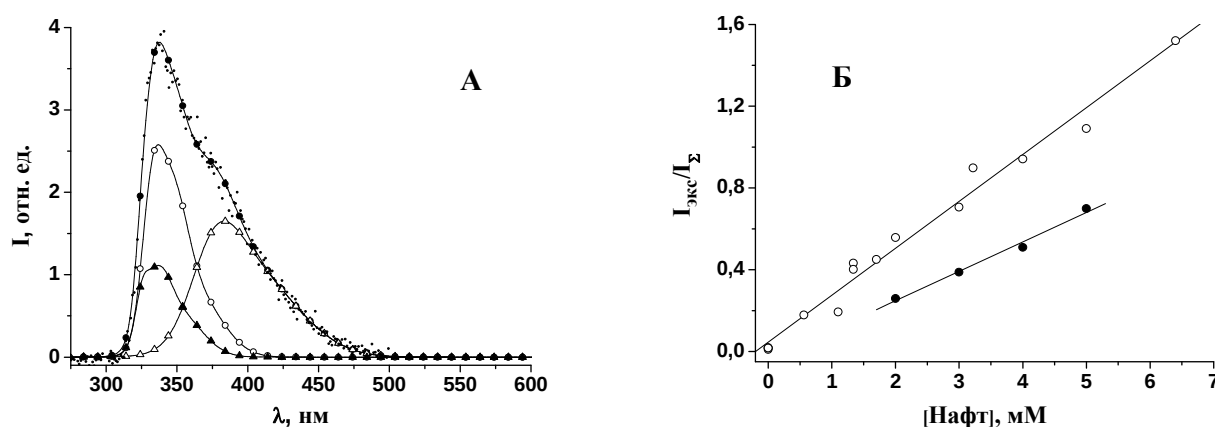


Рисунок 17. А: Разложение спектра радиационно-генерируемой люминесценции раствора $1,5 \cdot 10^{-4}$ М нафталина и 10^{-2} М ДМА в *n*-додекане на спектры люминесценции отдельных компонентов смеси (нафталин, ДМА, эксиплекс), взятых в виде комбинации Гауссовых функций. Кривыми на рисунке показаны спектры: $\circ$ - нафталин, $\blacktriangle$ - ДМА, $\triangle$ - эксиплекс, $\bullet$ – смесь. Точками показан раскладываемый на компоненты экспериментальный спектр.

Б: Экспериментальные зависимости отношения интенсивности эмиссии эксиплекса (400 нм) и собственной люминесценции нафталина и ДМА (320 нм) от концентрации нафталина в растворе, а также аппроксимация этих зависимостей линейной функцией. На рисунке показано: $\circ$ - рентгеновское облучение образца, $y = 0,02 + 0,23 \cdot x$; $\bullet$ - оптическое возбуждение на длине волны 290 нм, $y = -0,01 + 0,14 \cdot x$.

Построенная таким образом зависимость отношения $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от концентрации нафталина для оптического возбуждения приведена на Рисунке 17Б, каждая точка соответствует конкретному образцу смеси нафталина и ДМА. В используемом диапазоне концентраций нафталина такая зависимость оказывается линейной. Рассчитаем теоретическую зависимость $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от концентрации нафталина. Если измерять

интенсивности в квантах света в единицу времени, интенсивность собственной люминесценции нафталина может быть записана в виде:

$$I_{\text{Нафт}} = I_{\text{Нафт}}^{\text{погл}} \cdot \frac{\varphi_{\text{Нафт}} \cdot \tau_{\text{ф}}^{-1}}{k_{\text{д}}[\text{ДМА}] + \tau_{\text{ф}}^{-1}} \quad (3.1)$$

где $I_{\text{Нафт}}^{\text{погл}}$ – количество света, поглощенного нафталином, $\tau_{\text{ф}}$ – время жизни возбужденного состояния нафталина, равное 96 нс [25], $\varphi_{\text{Нафт}}$ – квантовый выход люминесценции нафталина, равный 0,23 [25], $k_{\text{д}}$ – константа скорости диффузионно-контролируемых реакций в *n*-додекане, равная $8,4 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [181]. Выражение для интенсивности собственной люминесценции ДМА может быть записано следующим образом:

$$I_{\text{ДМА}} = I_{\text{ДМА}}^{\text{погл}} \cdot \varphi_{\text{ДМА}} \quad (3.2)$$

где $\varphi_{\text{ДМА}}$ – квантовый выход люминесценции ДМА, равный 0,11 [25]. В этом случае объемная реакция между возбужденной молекулой ДМА и молекулой нафталина в основном состоянии не вносит значительный вклад в образование эксиплексов, поскольку время жизни возбужденного состояния ДМА, равное 2,4 нс [25], намного меньше, чем время жизни возбужденной молекулы нафталина. Кроме того, концентрация нафталина в смеси также меньше, чем концентрация ДМА. Ниже будет приведено сравнение эффективности образования эксиплексов из возбужденных молекул ДМА или нафталина, соответственно.

Квантовый выход образования эксиплексов $\varphi_{\text{экс}}$ из возбужденных молекул нафталина равен:

$$\varphi_{\text{экс}} = \frac{k_{\text{д}}[\text{ДМА}]}{k_{\text{д}}[\text{ДМА}] + \tau_{\text{ф}}^{-1}} \quad (3.3)$$

Тогда стационарное число образованных таким образом эксиплексов:

$$N_{\text{экс}} = I_{\text{Нафт}}^{\text{погл}} \cdot \varphi_{\text{экс}} \quad (3.4)$$

Наконец, интенсивность люминесценции эксиплекса пропорциональна стационарному числу эксиплексов:

$$I_{\text{экс}} = N_{\text{экс}} \cdot \gamma_{\text{экс}} = I_{\text{Нафт}}^{\text{погл}} \cdot \frac{k_{\text{д}}[\text{ДМА}]}{k_{\text{д}}[\text{ДМА}] + \tau_{\text{ф}}^{-1}} \cdot \gamma_{\text{экс}} \quad (3.5)$$

где коэффициент пропорциональности $\gamma_{\text{экс}}$ равен неизвестному квантовому выходу люминесценции эксиплекса.

Как было сказано выше, смесь нафталина и ДМА при используемых концентрациях компонентов (около 10^{-3} М для нафталина и 10^{-2} М для ДМА) и возбуждении на длине волны 290 нм является оптически плотной средой, $D \gg 1$. В этом случае доля света, поглощенная нафталином, $I_{\text{Нафт}}^{\text{погл}}$, определяется оптическими плотностями нафталина ($D_{\text{Нафт}}$) и ДМА ($D_{\text{ДМА}}$) согласно выражению (3.6) [182]:

$$I_{\text{Нафт}}^{\text{погл}} = \frac{D_{\text{ДМА}}}{D_{\text{Нафт}} + D_{\text{ДМА}}} \cdot I_{\Sigma}^{\text{погл}} \quad (3.6)$$

Аналогичное выражение можно записать и для доли света, поглощенной ДМА, $I_{\text{ДМА}}^{\text{погл}}$. Используя полученные выше выражения (3.1 – 3.6), можно получить искомое отношение $I_{\text{экс}}$ к $I_{\text{Нафт}} + I_{\text{ДМА}}$:

$$\frac{I_{\text{экс}}}{I_{\text{Нафт}} + I_{\text{ДМА}}} = \frac{\epsilon_{\text{Нафт}} \cdot [\text{Нафт}] \cdot k_d \cdot [\text{ДМА}] \cdot \gamma_{\text{экс}}}{\epsilon_{\text{Нафт}} \cdot [\text{Нафт}] \cdot \phi_{\text{Нафт}} \cdot \tau_{\text{ф}}^{-1} + \epsilon_{\text{ДМА}} \cdot [\text{ДМА}] \cdot \phi_{\text{ДМА}} \cdot (k_d \cdot [\text{ДМА}] + \tau_{\text{ф}}^{-1})} \quad (3.7)$$

где $\tau_{\text{ф}}$ – время жизни возбужденного состояния нафталина, равное 96 нс [25], $\phi_{\text{Нафт}}$ – квантовый выход люминесценции нафталина, равный 0,23 [25], k_d – диффузионная константа скорости в *n*-додекане, равная $8,4 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [181], $\phi_{\text{ДМА}}$ – квантовый выход люминесценции ДМА, равный 0,11 [25], $\epsilon_{\text{Нафт}}$ – коэффициент экстинкции нафталина на длине волны 290 нм, равный $3200 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [25], $\epsilon_{\text{ДМА}}$ – коэффициент экстинкции ДМА на этой же длине волны, равный $2200 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [25], концентрация ДМА фиксирована и равна 10^{-2} М, диапазон концентрации нафталина от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$ М, $\gamma_{\text{экс}}$ – неизвестный квантовый выход люминесценции эксиплекса. Подставляя численные параметры в выражение (3.7) получим:

$$\frac{I_{\text{экс}}}{I_{\text{Нафт}} + I_{\text{ДМА}}} \approx \frac{3 \cdot 10^{11} \cdot [\text{Нафт}] \cdot \gamma_{\text{экс}}}{8 \cdot 10^9 \cdot [\text{Нафт}] + 3 \cdot 10^8 \text{ М}} \approx \frac{10^3 \cdot [\text{Нафт}] \cdot \gamma_{\text{экс}}}{30 \cdot [\text{Нафт}] + 1 \text{ М}} = F_{\text{Нафт}} \cdot \gamma_{\text{экс}} \quad (3.8)$$

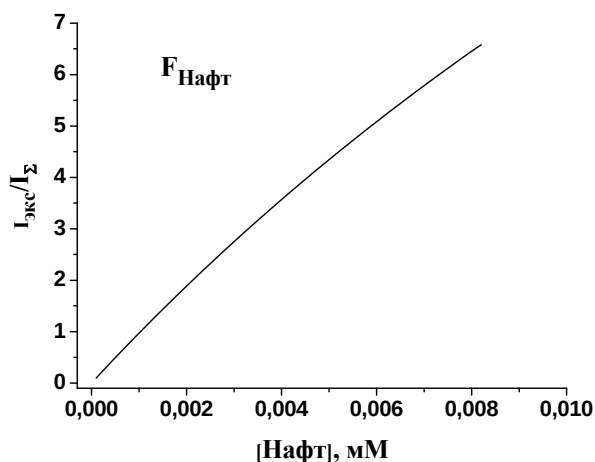


Рисунок 18. Зависимость полученной в выражении (3.8) функции $F_{\text{Нафт}}$ от концентрации нафталина. В используемом диапазоне концентраций нафталина от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$ М данная функция является практически линейной.

Зависимость функции $F_{\text{Нафт}}$ в диапазоне концентраций нафталина от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$ М, используемых в данных экспериментах, оказывается практически линейной и приведена на Рисунке 18.

Как было указано выше, при используемых концентрациях нафталина и ДМА образованием эксиплексов из возбужденных молекул ДМА можно пренебречь. В этом случае, аналогично выражениям (3.3), (3.4), можно получить квантовый выход эксиплексов и стационарное число эксиплексов, образованных из электронно-возбужденной молекулы ДМА:

$$\varphi_{\text{экс, ДМА}} = \frac{k_d[\text{Нафт}]}{k_d[\text{Нафт}] + \tau_{\text{ф, ДМА}}^{-1}} \quad (3.8)$$

$$N_{\text{экс, ДМА}} = I_{\text{ДМА}}^{\text{полг}} \cdot \varphi_{\text{экс, ДМА}} = I_{\text{ДМА}}^{\text{полг}} \cdot \frac{k_d[\text{Нафт}]}{k_d[\text{Нафт}] + \tau_{\text{ф, ДМА}}^{-1}} \quad (3.10)$$

Тогда можно сравнить эффективность образования эксиплексов из возбужденных молекул нафталина и ДМА:

$$\frac{N_{\text{экс, Нафт}}}{N_{\text{экс, ДМА}}} = \frac{\varepsilon_{\text{Нафт}} \cdot [\text{Нафт}]}{\varepsilon_{\text{ДМА}} \cdot [\text{ДМА}]} \cdot \frac{[\text{ДМА}] \cdot (k_d[\text{Нафт}] + \tau_{\text{ф, ДМА}}^{-1})}{[\text{Нафт}] \cdot (k_d[\text{Нафт}] + \tau_{\text{ф, Нафт}}^{-1})} \quad (3.11)$$

где $\tau_{\text{ф, Нафт}}$ – время жизни возбужденного состояния нафталина, равное 96 нс [25], $\tau_{\text{ф, ДМА}}$ – время жизни возбужденного состояния ДМА, равное 2,4 нс [25], k_d – диффузионная константа скорости в *n*-додекане, равная $8,4 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [181], $\varepsilon_{\text{Нафт}}$ – коэффициент экстинкции нафталина на длине

волны 290 нм, равный $3200 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [25], $\epsilon_{\text{ДМА}}$ – коэффициент экстинкции ДМА на этой же длине волны, равный $2200 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [25]. Концентрация ДМА фиксирована и равна 10^{-2} М .

Подставляя в выражение (3.11) известные параметры и наибольшую используемую концентрацию нафталина, равную $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, получаем:

$$\frac{N_{\text{экс, Нафт}}}{N_{\text{экс, ДМА}}} \approx \frac{3200}{2200} \cdot \frac{5 \cdot 10^8}{9 \cdot 10^7} \approx 8 \quad (3.12)$$

Таким образом, в наших экспериментальных условиях эксиплексами, образованными в результате реакции между возбужденной молекулой ДМА и молекулой нафталина в основном состоянии, можно пренебречь по сравнению с эксиплексами, образованными в реакции электронно-возбужденного нафталина и ДМА в основном состоянии.

Итак, приведенная на Рисунке 17Б экспериментально полученная зависимость отношения $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от концентрации нафталина для оптического возбуждения качественно совпадает с теоретическим описанием, проведенным в рамках условий высокой оптической плотности исследуемого раствора. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции системы нафталин – ДМА также были разложены на спектры отдельных компонентов смеси. Далее, аналогично оптическому возбуждению, была построена зависимость отношения интенсивности эмиссии эксиплекса на длине волны 400 нм к собственной люминесценции ДМА и нафталина на длине волны 320 нм от концентрации нафталина. Полученные экспериментальные результаты приведены на Рисунке 17Б. Как видно из рисунка, в случае рентгеновского облучения такая зависимость также оказывается линейной, при этом тангенс угла наклона для данного метода генерации возбуждения примерно в два раза выше, чем при оптическом возбуждении. Другими словами, экспериментально получено, что для одинакового числа квантов света, испущенных возбужденными молекулами, число образовавшихся эксиплексов для используемого диапазона концентраций нафталина в случае рентгеновского облучения оказывается выше, чем при оптическом

возбуждении этой же системы. Это говорит о наличии дополнительного канала образования эксиплексов через стадию рекомбинации ион-радикальной пары $\text{Нафт}^{\bullet-}/\text{ДМА}^{+\bullet}$ в случае рентгеновской генерации возбужденных состояний. При детальном теоретическом описании процессов, происходящих при рентгеновском облучении неполярных растворов, необходимо учитывать кинетику геминальной рекомбинации ион-радикальных пар, что существенно усложняет описание системы и требует отдельного теоретического рассмотрения [70, 71]. Стоит отметить, что результаты, полученные для смеси нафталина и ДМА, согласуются с результатами для системы антрацен – ДМА, описанной выше.

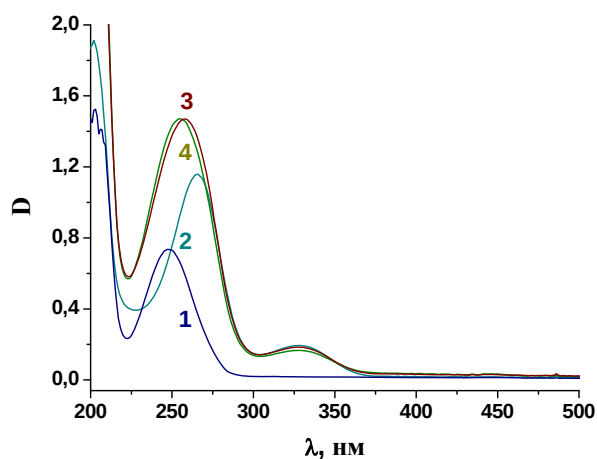


Рисунок 19. Спектры поглощения 10^{-2} М дифенила (1) и $2 \cdot 10^{-2}$ М ТМПД (2), а также смеси 10^{-2} М дифенила с $2 \cdot 10^{-2}$ М ТМПД (3) в *n*-додекане, записанные в кювете толщиной 100 мкм. Для сравнения приведена сумма спектров поглощения дифенила и ТМПД (4).

Аналогично нафталину, эксиплексы с молекулами ароматического амина при рентгеновском возбуждении образует и дифенил ($\tau_{\phi} = 16$ нс [25]), что проявляется в появлении новой длинноволновой полосы эмиссии эксиплекса. Экспериментальные спектры радиационно-генерируемой люминесценции для системы дифенил – ДМА и дифенил – ТМПД приведены в Приложении. Образование эксиплексов при оптическом возбуждении для таких систем в литературе не описано. Для проверки того, что в растворе при используемых концентрациях не образуются невозбужденные комплексы с переносом заряда, для системы дифенил – ТМПД были записаны спектры поглощения рабочей смеси в кювете толщиной 100 мкм, приведенные на

Рисунке 19. Как видно из спектров, поглощение смеси дифенила и ТМПД практически полностью совпадает с суммой спектров отдельных компонентов, то есть образования невозбужденных комплексов с переносом заряда при используемых концентрациях компонентов смеси не происходит.

3.3 Схема образования эксиплексов под рентгеновским облучением

Для описания процессов, которые происходят при облучении образца рентгеновским излучением, традиционно используют схему радиационно-генерируемых процессов, которая была подробно описана в Пункте 1.3 Обзора литературы. На Рисунке 20 приведен набор ключевых реакций, который обычно считают достаточным для описания процессов в условиях стационарного облучения образца при относительно небольшой мощности дозы рентгеновского излучения. Стоит отметить, что в условиях небольшой мощности дозы можно не учитывать процессы выше первого порядка по отношению к активной частице, например, триплет-триплетную аннигиляцию. В данном случае концентрация электронно-возбужденных триплетных состояний составляют не выше порядка 10^{-14} М.

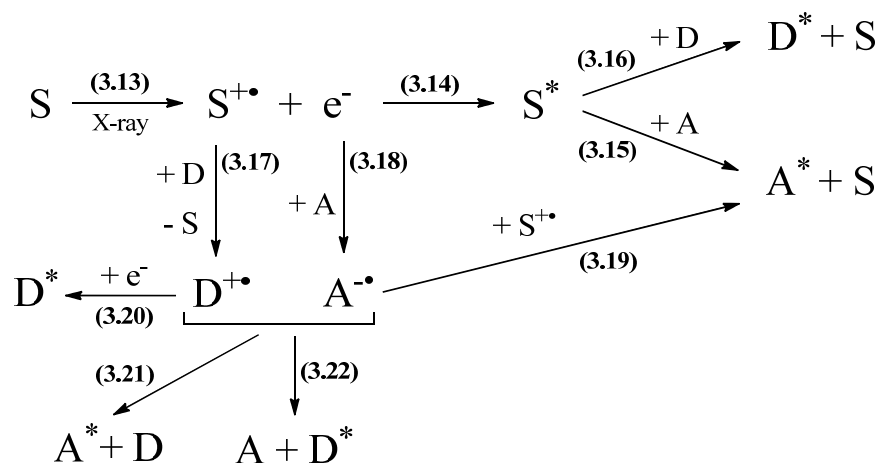
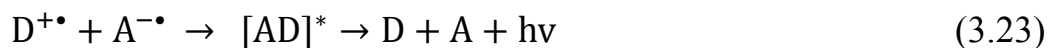
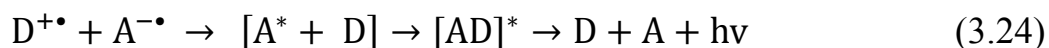


Рисунок 20. Схема процессов, происходящих при облучении образца рентгеновским излучением, где S – молекула растворителя (*n*-додекан и т.д.), D – молекула донора (ДМА), A – молекула акцептора (антрацен, нафталин и т.д.).

Проведенные эксперименты показали, что к этой схеме необходимо добавить стадии образования эксиплекса. Эксиплексы могут образовываться непосредственно в момент рекомбинации согласно реакции (3.23), поскольку возбужденная молекула и ее партнер находятся рядом друг с другом:



Кроме того, после рекомбинации ион-радикальной пары образование эксиплексов возможно путем реакции в клетке между образовавшимися в результате рекомбинации молекулами D и A* (3.24), а также путем захвата молекулы партнера из объема (3.25), аналогично объемной реакции, протекающей при оптическом возбуждении:



Образование A* при этом может происходить как по реакциям (3.14), (3.21), так и в результате рекомбинации других существующих в растворе ион-радикальных пар (3.19). Образование эксиплексов по реакции (3.25), как и в случае оптического возбуждения, требует достаточного времени жизни возбужденного состояния акцептора для объемной реакции с партнером.

Чтобы попытаться разделить процессы (3.23), (3.24) и (3.25), было решено использовать акцепторы, имеющие различающиеся времена жизни возбужденного состояния, поскольку стадия захвата при рекомбинации не должна зависеть от времени жизни возбужденного состояния акцептора. При достаточно коротких временах эксиплексы могут образовываться только через стадию рекомбинации под рентгеновским облучением и не могут образовываться вовсе при оптическом возбуждении, где возможен только диффузионно-контролируемый захват партнера из объема. В качестве акцепторов электронов были опробованы уже описанный антрацен ($\tau_{\text{ф}} = 5,9$ нс [177]) и нафталин ($\tau_{\text{ф}} = 96$ нс [25]), а также 9,10-дифенилантрацен ($\tau_{\text{ф}} = 8$ нс [25]), тетрацен ($\tau_{\text{ф}} = 23$ нс [25]), *n*-терфенил ($\tau_{\text{ф}} = 0,95$ нс [25]), дифенил ($\tau_{\text{ф}} = 16$ нс [25]), дифенилацетилен (толан, $\tau_{\text{ф}} = 8$ пс [181]),

замещенные нафталины и другие молекулы, в качестве донора во всех случаях использовался ДМА. Многие из этих соединений не растворяются в неполярных растворителях (нафтолы, тетрацен), некоторые не образуют эксиплексы (9,10-дифенилантрацен). Эксперименты показали, что путем сокращения времени жизни возбужденного состояния люминофора оказывается возможным подавить канал образования эксиплекса в объемной реакции и выделить канал образования эксиплекса на стадии рекомбинации вторичной ион-радикальной пары. Таким образом удалось зафиксировать образование радиационно-генерируемых эксиплексов в системах *n*-терфенил – ДМА и дифенилацетилен – ДМА. В случае оптического возбуждения появление в спектрах люминесценции смеси полос эмиссии эксиплекса в этих системах ранее не наблюдалось.

3.4 *n*-Терфенил – ДМА

В продолжение изучения донорно-акцепторных систем с различными времени жизни возбужденных состояний акцептора была изучена смесь *n*-терфенила и ДМА в *n*-додекане с более коротким по сравнению с антраценом и нафталином временем τ_f *n*-терфенила, равным 0,95 нс [25]. Образование эксиплексов в этой системе при оптическом возбуждении не было описано в литературе ранее, поскольку время жизни возбужденного состояния *n*-терфенила недостаточно для образования эксиплексов в объемной реакции с ДМА при разумной концентрации последнего. Однако, как показали эксперименты, в случае рентгеновского облучения смеси *n*-терфенила и ДМА образование эксиплексов возможно, поскольку в спектре радиационно-генерируемой люминесценции смеси появляется новая смещенная в длинноволновую область спектра полоса эмиссии с максимумом в районе 420 нм.

Полученные спектры при рентгеновском облучении раствора данной смеси при варьируемой концентрации *n*-терфенила приведены на Рисунке 21. Для сравнения на рисунке также приведены спектры люминесценции данной

смеси при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм. Экспериментальные спектры, полученные при оптическом возбуждении, совпадают с эмиссией либо чистого *n*-терфенила, либо чистого ДМА, в зависимости от концентраций компонентов смеси (случай оптически плотной среды, в котором доля поглощенного света определяется по выражению (3.6) Пункта 3.2), появление новой полосы эмиссии эксиплексов при оптическом возбуждении не наблюдалась. Выраженную полосу эмиссии эксиплексов в этом случае возможно получить только при достаточно высоких концентрациях ДМА в смеси, начиная с $5 \cdot 10^{-2}$ М при концентрации *n*-терфенила $6,4 \cdot 10^{-4}$ М.

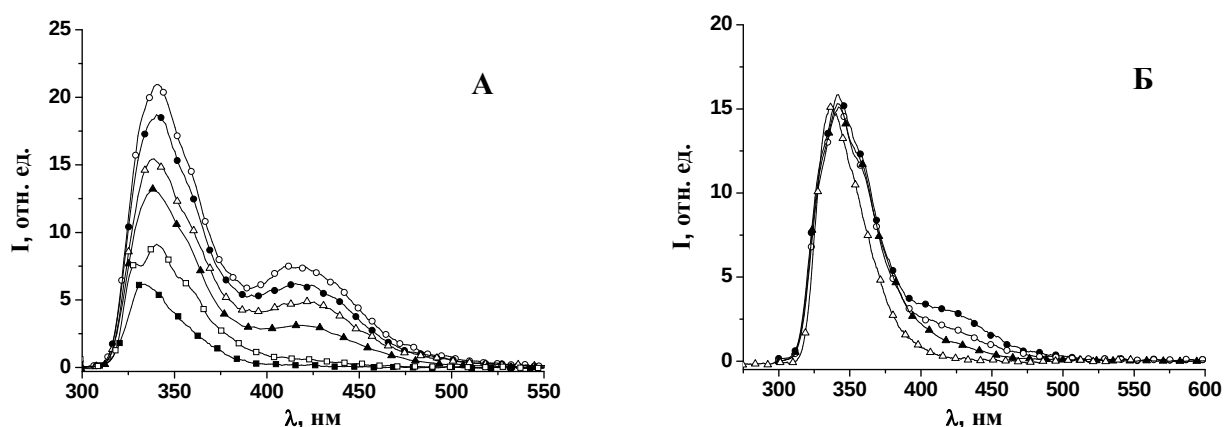


Рисунок 21. А: Спектры люминесценции смеси *n*-терфенила и ДМА в *n*-додекане при рентгеновском облучении и оптическом возбуждении на длине волны 290 нм. Рентгеновское облучение: концентрация ДМА 10^{-2} М для всех спектров, концентрация *n*-терфенила: $\circ$ - $8 \cdot 10^{-4}$ М; $\bullet$ - $6,4 \cdot 10^{-4}$ М; Δ - $4,8 \cdot 10^{-4}$ М; $\blacktriangle$ - $3,2 \cdot 10^{-4}$ М. Оптическое возбуждение: $\blacksquare$ - $8 \cdot 10^{-5}$ М *n*-терфенил, $9 \cdot 10^{-3}$ М ДМА; $\square$ - $4 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенил, $3 \cdot 10^{-3}$ М ДМА.

Б: Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси *n*-терфенила и ДМА в *n*-додекане при небольших концентрациях компонентов. Все спектры нормированы на максимум эмиссии *n*-терфенила ($\lambda = 350$ нм). Концентрации компонентов смеси: $\bullet$ - $6 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенил, 10^{-3} М ДМА; $\circ$ - $6 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенил, $8 \cdot 10^{-4}$ М ДМА. Для сравнения приведены спектры 10^{-2} М ДМА (Δ) и $9,5 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенила ($\blacktriangle$).

Следует подчеркнуть, что радиационно-генерируемые эксиплексы в данной системе образуются даже при небольшой концентрации компонентов смеси, вплоть до концентраций порядка $5 \cdot 10^{-4}$ М как для ДМА, так и для *n*-терфенила. На Рисунке 21Б приведены спектры радиационно-генерируемой

люминесценции смеси *n*-терфенила и ДМА при малых концентрациях компонентов, а также спектры эмиссии только *n*-терфенила или ДМА. В спектрах люминесценции смеси в районе 420 нм происходит заметное увеличение интенсивности эмиссии, что связано с образованием эксиплекса. Для того чтобы подчеркнуть появление новой полосы эмиссии, все экспериментальные спектры были нормированы на максимум люминесценции *n*-терфенила при 350 нм. Как было отмечено ранее, образование эксиплексов в объемной реакции между возбужденной молекулой *n*-терфенила и ДМА при разумных концентрациях ДМА невозможно, поскольку *n*-терфенил имеет достаточно короткое время жизни возбужденных состояний. Однако в случае рентгеновского облучения анион-радикал *n*-терфенила и катион-радикал ДМА в момент рекомбинации оказываются рядом друг с другом, что приводит к возможности образования эксиплекса в результате обратного переноса электрона независимо от концентраций *n*-терфенила и ДМА в смеси. Количество образующихся вторичных ион-радикальных пар зависит от концентраций компонентов в смеси, но если в системе произошло образование радикальной пары, то необратимый процесс рекомбинации с вероятностью, близкой к единице, приведет к образованию возбужденных молекул люминофоров или эксиплекса, что и наблюдается в спектре эмиссии смеси.

Таким образом, в донорно-акцепторной системе *n*-терфенил – ДМА образование эксиплексов происходит в основном через стадию рекомбинации ион-радикальной пары (3.23), (3.24), которая не зависит от времени жизни возбужденного состояния молекул акцептора электронов. Образование эксиплексов в сходной системе *n*-терфенил – три-*n*-толиламин в метилтетрагидрофуране было также описано для электрогенерируемой хемилюминесценции, в которой ключевой стадией, приводящей к возбужденным состояниям, так же как и при рентгеновском облучении, является рекомбинация ион-радикальных пар [5]. В случае прямого возбуждения светом образование эксиплексов в результате объемного

тушения возбужденных молекул *n*-терфенила ДМА по реакции (3.25) при используемых концентрациях ДМА не происходит из-за короткого времени жизни возбужденных состояний *n*-терфенила.

3.5 Дифенилацетилен – ДМА

В качестве донорно-акцепторной системы с предельно коротким временем жизни возбужденных состояний акцептора была исследована смесь дифенилацетилена (толана) и ДМА в *n*-додекане. Молекула дифенилацетилена имеет очень низкий квантовый выход флуоресценции 0,00336 [183], а также очень короткое время флуоресценции, равное 8 пс [181, 184]. В результате этого, как видно из Рисунка 22А, в условиях радиационной генерации возбуждения толан практически не люминесцирует, что существенно упрощает анализ спектров смеси дифенилацетилена с ДМА. Исследованию фотофизики дифенилацетилена посвящено большое количество экспериментальных [184-186] и расчетных квантово-химических работ [187-189]. Особенности электронного строения дифенилацетилена связаны с небольшой разницей (порядка 0,8 эВ) в энергии между нижним синглетно-возбужденным состоянием 1^1A_u (S_1) и вторым синглетно-возбужденным состоянием 1^1B_{1u} (S_2), а также с очень симметричной структурой молекулы. В результате этого переход $1^1A_u \rightarrow 1^1A_g$ оказывается симметрично и орбитально запрещен, поэтому дифенилацетилен в основном люминесцирует из короткоживущего S_2 состояния, которое при комнатной температуре быстро релаксирует в нижнее синглетно-возбужденное состояние 1^1A_g . Время жизни S_1 состояния, определенное с помощью пикосекундной кинетики промежуточного поглощения при оптическом возбуждении на длине волны 295 нм, составляет около 200 пс [184, 190]. Экспериментальный спектр эмиссии дифенилацетилена, а также диаграмма Яблонского, взятая из работы [186], приведены в Приложении.

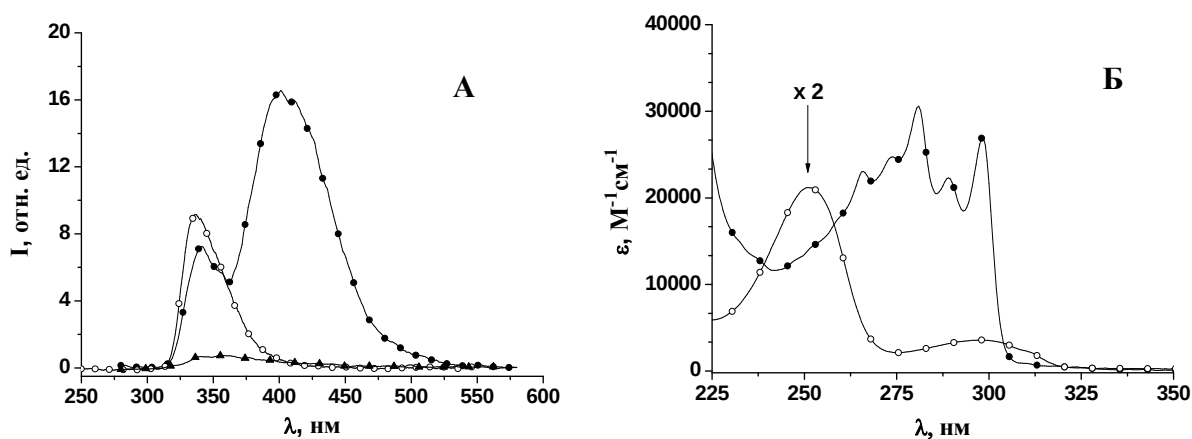


Рисунок 22. А: Спектры радиационно-генерируемой люминесценции растворов: ▲ - $2,5 \cdot 10^{-2}$ М дифенилацетилена, ○ - $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА, ● - смеси $2,5 \cdot 10^{-2}$ М толана и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в *n*-додекане.

Б: Спектры оптического поглощения растворов в *n*-додекане: ○ - $4 \cdot 10^{-4}$ М ДМА увеличен в 2 раза, ● - $3 \cdot 10^{-5}$ М дифенилацетилена.

Образование эксиплексов в этой системе при оптическом возбуждении возможно только в результате объемной реакции между возбужденной молекулой ДМА и выступающей в качестве тушителя молекулой дифенилацетилена, поскольку ДМА имеет время жизни возбужденного состояния 2,4 нс [25], которого может быть достаточно для объемного образования эксиплексов при достаточно высокой концентрации тушителя. Однако, как видно из Рисунка 22Б, спектры поглощения ДМА и дифенилацетилена практически полностью перекрываются, при этом коэффициент экстинкции на длине волны 290 нм дифенилацетилена в 30 раз превышает коэффициент экстинкции ДМА. В результате этого, при достаточно высокой концентрации взятого в качестве тушителя толана в смеси невозможно селективно возбудить молекулы ДМА, а также работать в условиях небольшой оптической плотности раствора. Образование эксиплексов при небольших концентрациях толана или ДМА при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм зафиксировано не было.

Как было отмечено ранее, рентгеновское излучение, в отличие от оптического возбуждения, слабо поглощается образцом, в результате чего становится возможным работать с сильно поглощающими органическими соединениями в достаточно больших концентрациях. В случае

рентгеновского облучения смеси толана и ДМА в спектре люминесценции появляется новая полоса эмиссии эксиплекса с максимумом в районе 405 нм, интенсивность которой заметно превосходит интенсивность люминесценции ДМА в области 340 нм. На Рисунке 22А приведены экспериментальные спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси толана с ДМА, а также спектры растворов, содержащих только один компонент смеси. Как и в случае системы *n*-терфенил – ДМА, образование эксиплексов в данной системе происходит в результате рекомбинации ион-радикальной пары согласно реакциям (3.23), (3.24) Пункта 3.3, поскольку толан имеет недостаточное для протекания объемной реакции (3.25) время жизни возбужденных состояний. Далее для данной системы были получены спектры радиационно-генерируемой люминесценции при варьированной в диапазоне от 10^{-4} М до 10^{-2} М концентрации дифенилацетилена в смеси, часть из которых приведена на Рисунке 23А.

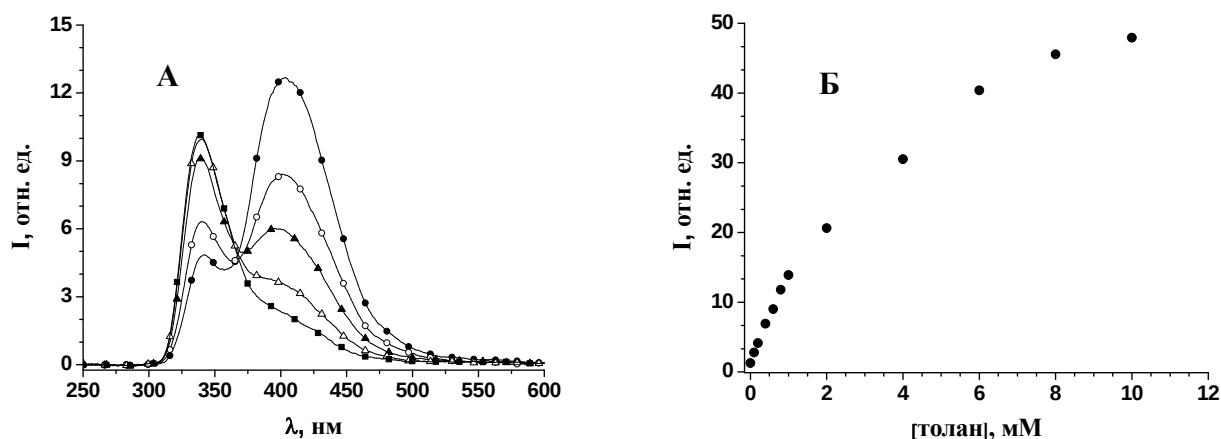


Рисунок 23. А: Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси толана и ДМА в *n*-додекане. Концентрация ДМА $1 \cdot 10^{-2}$ М; дифенилацетилена: ● – $1 \cdot 10^{-2}$ М, ○ – $4 \cdot 10^{-3}$ М, ▲ – $2 \cdot 10^{-3}$ М, △ – $8 \cdot 10^{-4}$ М, ■ – $4 \cdot 10^{-4}$ М.

Б: Зависимость площади под полосой эмиссии эксиплекса в диапазоне от 405 до 460 нм в системе дифенилацетилен – ДМА в *n*-додекане от концентрации толана в смеси.

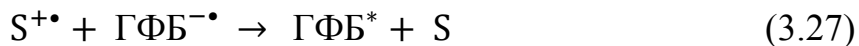
Для улучшения отношения сигнал/шум, а также выделения эмиссии эксиплекса, вместо интенсивности люминесценции в максимуме полосы эмиссии эксиплекса использовалась площадь под спектром в диапазоне длин волн от 405 до 460 нм. Для определения площади под спектром в заданном

диапазоне длин волн использовалась написанная в среде Wolfram Mathematica программа, которая также позволяет проводить корректировку нулевого уровня экспериментальных спектров путем усреднения по начальному и конечному участку спектра, в которых еще нет эмиссии, и последующего добавления полученного среднего значения к экспериментальному спектру. Полученная в результате анализа экспериментальных спектров радиационно-генерируемой люминесценции зависимость площади под полосой эмиссии эксиплекса от концентрации дифенилацетилена в смеси приведена на Рисунке 23Б. Стоит отметить, что в указанном диапазоне длин волн эмиссия определяется только люминесценцией эксиплекса и не содержит в себе остаточной эмиссии ДМА.

Характерный вид приведенной на Рисунке 23Б зависимости, напоминает измеренную в работе [191] концентрационную зависимость интенсивности люминесценции гексафторбензола (ГФБ) при генерации возбуждения с помощью β -частиц. В данном случае интенсивность люминесценции ГФБ определяется эффективностью захвата электронов в первичной геминальной ион-радикальной паре на молекулу гексафторбензола по реакции (3.26):



Последующая рекомбинация образованной вторичной ион-радикальной пары согласно реакции (3.27) приводит к образованию возбужденной молекулы гексафторбензола, которая приводит к детектируемой флуоресценции:



Для регистрации исключительно рекомбинационной флуоресценции в работе [191] использовались алканы с очень низким квантовым выходом люминесценции, например, изооктан, квантовый выход которого $< 10^{-5}$ [192]. Ранее в работах [193, 194] было экспериментально и теоретически показано, что вероятность захвата электрона молекулой тушителя в случае детектирования люминесценции тушителя определяется выражением:

$$p^{\dagger} = \frac{(\alpha C)^{0,7}}{1 + (\alpha C)^{0,7}}$$

где $p^{\dagger}$ – вероятность тушения первичной ион-радикальной пары $S^{+\bullet}/e^{-\bullet}$, которая равна вероятности захвата электрона молекулой ГФБ по реакции (3.26), α – параметр тушения, зависящий от конкретной системы растворитель – акцептор электронов, но не зависящий от концентрации акцептора, C – концентрация гексафторбензола в смеси.

Если все возбужденные молекулы в растворе генерируются только в результате геминальной рекомбинации по реакции (3.27), регистрируемая в эксперименте интенсивность люминесценции должна быть пропорциональна $p^{\dagger}$. В результате этого зависимость обратной интенсивности люминесценции ГФБ должна описываться линейной функцией от $C^{-0,7}$, концентрации гексафторбензола в смеси, причем отношение отсекаемого отрезка и тангенса угла наклона полученной прямой дает неизвестный параметр α , который может быть независимо оценен теоретически [191, 193].

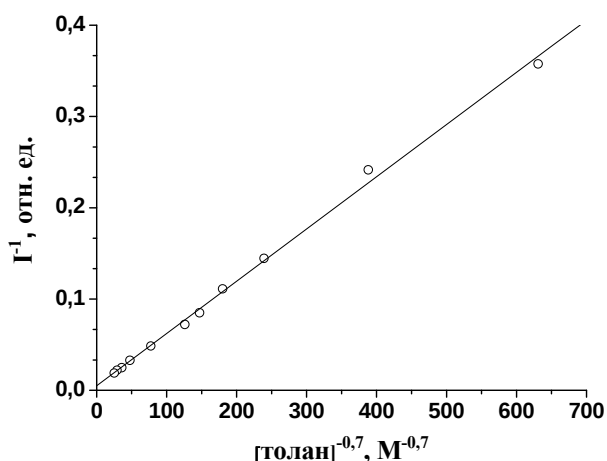


Рисунок 24. Линейная анаморфоза зависимости площади под полосой эмиссии эксиплекса в диапазоне 405 – 460 нм в системе толан – ДМА в *n*-додекане от концентрации толана в смеси. Точками показаны экспериментально определенные значения площади, прямой – результат фитирования экспериментальных данных по методу наименьших квадратов, $\frac{1}{I} = 0,0051 + \frac{5,7 \cdot 10^{-4}}{[\text{толан}]^{0,7}}$.

При использовании описанных координат приведенная на Рисунке 23Б концентрационная зависимость интенсивности люминесценции эксиплекса также оказывается линейной функцией в исследованном диапазоне концентраций дифенилацетилена от 10^{-4} до 10^{-2} М. Полученная зависимость в координатах I^{-1} от $C^{-0,7}$ приведена на Рисунке 24. Линейность

концентрационной зависимости подтверждает, что в исследуемой системе эксиплексы образуются только в результате рекомбинации вторичной ион-радикальной пары согласно реакциям (3.23), (3.24). При этом стоит подчеркнуть, что, в отличие от описанной выше концентрационной зависимости для ГФБ, в случае системы толан – ДМА нет необходимости использовать нелюминесцирующие растворители. В этом случае эксиплекс служит внутренним фильтром рекомбинационной люминесценции, поскольку его полоса эмиссии сдвинута относительно люминесценции отдельных компонентов смеси, вклад в которую могут вносить различные нерекомбинационные процессы, например, безызлучательный перенос энергии с возбужденной молекулы растворителя.

Таким образом, в донорно-акцепторной системе толан – ДМА с предельно коротким временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора эксиплексы образуются только в результате рекомбинации ион-радикальной пары. В данном случае добавление ДМА к дифенилацетилену позволяет существенно увеличить интенсивность люминесценции системы в результате образования умеренно люминесцирующего эксиплекса из практически не люминесцирующей молекулы толана.

3.6 Системы с замещенными дифенилацетиленами

Введение донорных или акцепторных заместителей в молекулу может оказывать существенное влияние как на электронные, так и на стерические свойства донорно-акцепторных систем. При этом образование эксиплексов в таких системах является хорошим способом экспериментального определения степени такого влияния. Система дифенилацетилен – ДМА является удобной экспериментальной моделью благодаря относительно простому получению замещенных аналогов дифенилацетилена. В случае классических донорно-акцепторных систем, в которых возможно образование эксиплексов при оптическом возбуждении (нафталин – ДМА, антрацен – ДМА, пирен – ДМА), достаточно затруднительно синтезировать

широкий ряд замещенных акцепторов электронов, поскольку для них отсутствует простая и однотипная реакция замещения в ароматическом кольце, и каждая молекула фактически требует разработки своего пути синтеза. Синтетические трудности для получения, например, дизамещенного нафталина, несопоставимы со сборкой дизамещенного дифенилацетилена из двух замещенных предшественников, а при переходе к антрацену и далее к пирену сложность синтеза нарастает лавинообразно. Практически любые замещенные аналоги дифенилацетилена могут быть с высокими выходами синтезированы по реакциям кросс-сочетания Соногаширы и Кастро, что позволяет, не меняя молекулу донора (ДМА), исследовать влияние стерических и энергетических факторов, а также люминесцентных свойств люминофора, на образование эксиплексов при рентгеновском облучении неполярных растворов. Из набора замещенных дифенилацетиленов можно выбрать наиболее удобную с экспериментальной точки зрения молекулу-зонд для решения задач радиационной химии, например, таких как экспериментальное определение доли спин-коррелированных пар в разных неполярных растворителях по величине магнитного эффекта в полосе люминесценции эксиплекса.

В качестве примера в данной работе были синтезированы два замещенных в бензольном кольце дифенилацетилена, а именно донорно-замещенный 1-фенилэтинил-4-метоксибензол и акцепторно-замещенный 1-фенилэтинил-4-трифторометилбензол (*n*-трифторметилтолан, толан- CF_3).

На Рисунке 25А приведены спектры оптического поглощения синтезированных соединений в сравнении с незамещенным толаном. Как видно из рисунка, при введении заместителя в *пара*-положение дифенилацетилена форма спектра поглощения не меняется, происходит только небольшой сдвиг примерно на 10-15 нм полосы поглощения в более длинноволновую область спектра. Как показано в работе [190], люминесцентные характеристики замещенных в *пара*-положении дифенилацетиленов также не сильно отличаются от незамещенного толана.

Например, 1-фенилэтинил-4-метоксибензол (*n*-метокситолан), подобно толану, люминесцирует из второго синглетно-возбужденного состояния, время жизни которого равно 7 пс. Переход $S_1 \rightarrow S_0$ в этой молекуле также оказывается запрещенным, определенное в работе [190] время жизни S_1 состояния равно 270 пс. Записанные в МТЦ СО РАН на стандартном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P экспериментальные спектры люминесценции и возбуждения *n*-метокситолана в ацетонитриле приведены в Приложении. Квантовый выход люминесценции, определенный по описанной в работе [195] процедуре относительно взятого в качестве стандарта с известным квантовым выходом люминесценции раствора незамещенного дифенилацетилена в спирте (0,00336 [183]), равен 0,0055.

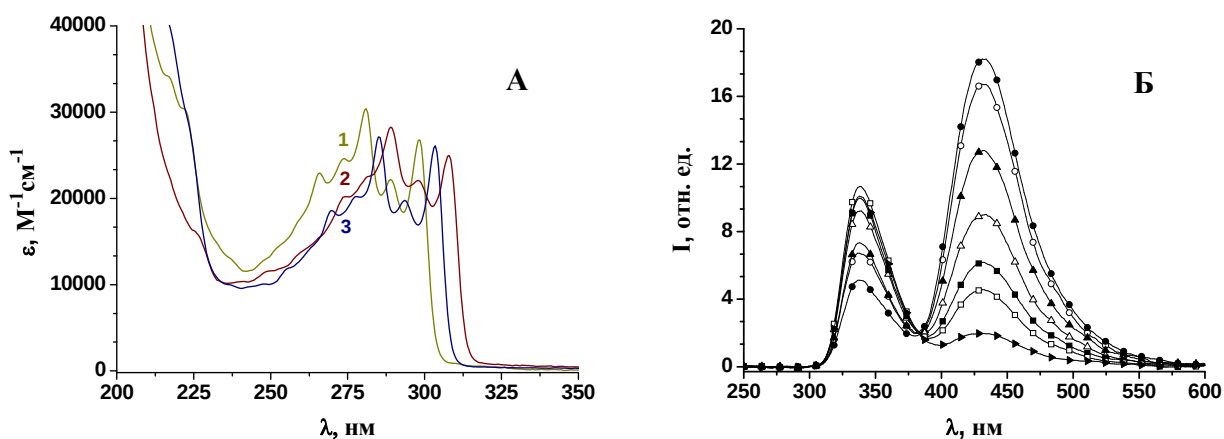


Рисунок 25. А: Спектры оптического поглощения растворов дифенилацетилена (1), *n*-метокситолана (2), *n*-трифторметилтолана (3) в *n*-додекане.

Б: Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси *n*-трифторметилтолана и ДМА в *n*-додекане. Концентрация ДМА $1 \cdot 10^{-2}$ М; толана- CF_3 : $\bullet$ - $1 \cdot 10^{-2}$ М, $\circ$ - $6 \cdot 10^{-3}$ М, $\blacktriangle$ - $4 \cdot 10^{-3}$ М, Δ - $2 \cdot 10^{-3}$ М, $\blacksquare$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М, $\square$ - $6 \cdot 10^{-4}$ М, $\blacktriangleright$ - $2 \cdot 10^{-4}$ М.

Для раствора *n*-трифторметилтолана в ацетонитриле были получены спектры люминесценции, возбуждения и кинетики люминесценции, которые приведены в Приложении. Квантовый выход люминесценции, определенный аналогично *n*-метокситолану, равен 0,0098. Оцененное в результате фитирования кинетики люминесценции экспоненциальной функцией, время жизни возбужденного состояния *n*-трифторметилтолана составило 210 пс и, вероятнее всего, аналогично незамещенному дифенилацетилену, относится к

запрещенному $S_1 \rightarrow S_0$ переходу. Короткоживущее S_2 состояние в кинетике люминесценции зафиксировать не удалось. Таким образом, оба синтезированных замещенных толана имеют сходные с незамещенным толаном люминесцентные характеристики, а именно короткие времена жизни возбужденных состояний (как S_2 , так и S_1) и низкие квантовые выходы люминесценции. Поэтому *n*-метокситолан и *n*-трифторметилтолан практически не люминесцируют под рентгеновским облучением, а спектр люминесценции их смеси с ДМА состоит в основном из эмиссии эксиплекса.

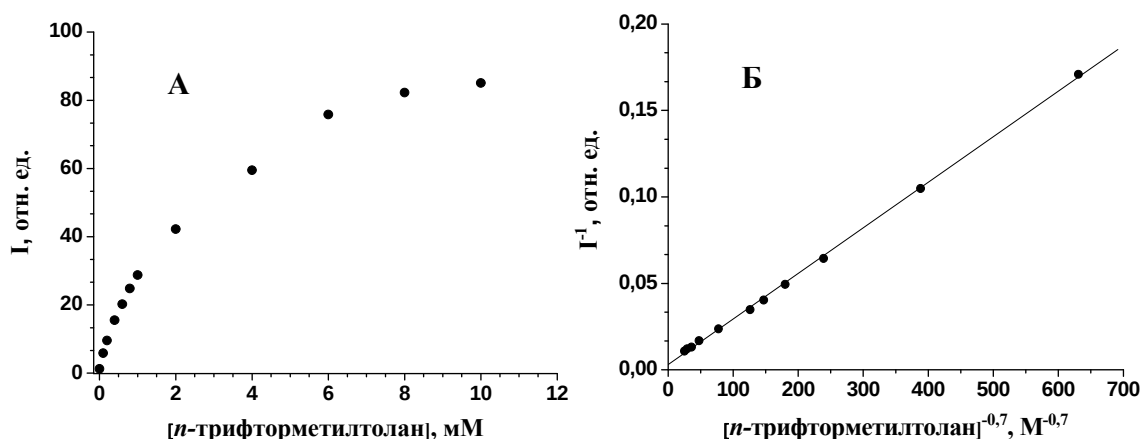


Рисунок 26. А: Зависимость площади под полосой эмиссии эксиплекса в диапазоне от 405 до 460 нм в системе *n*-трифторметилтолан – ДМА в *n*-додекане от концентрации толана- CF_3 в смеси.

Б: Линейная анаморфоза зависимости площади под полосой эмиссии эксиплекса в диапазоне от 405 до 460 нм в системе *n*-трифторметилтолан – ДМА в *n*-додекане от концентрации *n*-трифторметилтолана в смеси. Точками показаны экспериментально определенные значения площади, прямой – результат фитирования экспериментальных данных по методу наименьших квадратов, $\frac{1}{I} = 0,0031 + \frac{2,6 \cdot 10^{-4}}{[\text{толан} - \text{CF}_3]^{0,7}}$.

На Рисунке 25Б приведены спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси *n*-трифторметилтолана и ДМА в *n*-додекане при различной концентрации акцептора электронов в смеси. В данном случае введение акцепторного заместителя не помешало образованию эксиплекса, но привело к смещению полосы его эмиссии примерно на 35 нм в длинноволновую область, тем самым значительно улучшив разделение полос в спектре. Кроме того, интенсивность эмиссии эксиплекса в данной системе примерно в 1,5 раза превышает интенсивность эмиссии эксиплекса в системе

толан – ДМА (см. Рисунок 22А). Благодаря практически полному разданию полос эмиссии эксиплекса и собственной люминесценции ДМА система *n*-трифторметилтолан – ДМА оказывается наиболее подходящим кандидатом на роль пары-зонда для решения задач радиационной химии. Например, это гарантирует надежное определение величины магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса (см. Пункт 4.2), без предварительного разложения экспериментального спектра на эмиссию компонентов смеси.

Далее аналогично незамещенному дифенилацетилену, была построена приведенная на Рисунке 26А зависимость площади под полосой эмиссии эксиплекса от концентрации *n*-трифторметилтолана в смеси. При использовании ранее описанных координат (см. Пункт 3.5) приведенная на Рисунке 26А концентрационная зависимость, как и в случае системы толан – ДМА, оказывается линейной функцией в исследованном диапазоне концентраций замещенного дифенилацетилена. Полученная зависимость в координатах I^{-1} от $C^{-0,7}$ приведена на Рисунке 26Б. Линейность концентрационной зависимости указывает на то, что в исследуемой системе эксиплексы образуются только в результате рекомбинации вторичной ион-радикальной пары согласно реакциям (3.23), (3.24).

Аналогичные результаты были получены для смеси донорно-замещенного 1-фенилэтинил-4-метоксибензола (*n*-метокситолана) с ДМА в *n*-додекане, спектры радиационно-генерируемой люминесценции, а также их обработка приведены в Приложении. В отличие от акцепторно-замещенного дифенилацетилена, сдвиг полосы эмиссии эксиплекса примерно на 10 нм в данном случае происходит в более коротковолновую часть спектра, в результате чего полосы собственной люминесценции ДМА и эксиплекса значительно перекрываются, что значительно затрудняет анализ результатов.

3.7 Образование эксиплексов в изооктане

Одним из способов изменения соотношения объемного и геминального каналов образования эксиплексов и подавления собственной флуоресценции

люминофора при рентгеновском облучении является использование в качестве растворителей алканов с близким к нулю квантовым выходом собственной флуоресценции. Практически все линейные алканы, а также некоторые циклоалканы, такие как циклогексан, *цис*- и *транс*-декалин, являются люминесцирующими растворителями [192]. Например, τ_f *n*-додекана равно 4,2 нс [196], а квантовый выход равен 0,0032 [197]. К типичным нелюминесцирующим растворителям относятся изооктан, циклопентан и циклооктан, квантовые выходы люминесценции которых меньше 10^{-5} [192]. В связи с этим использование нелюминесцирующих растворителей, например, изооктана, позволяет практически полностью отключить канал безызлучательного переноса энергии с возбужденной молекулы растворителя (см. реакции (3.14 – 3.16) Пункта 3.3) на молекулу донора или акцептора.

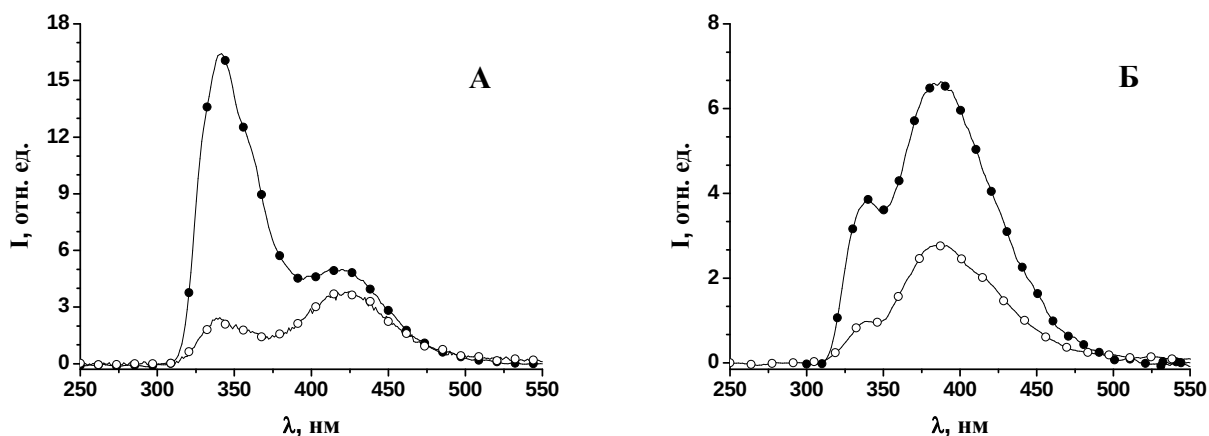


Рисунок 27. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смесей А – *n*-терфенила $6 \cdot 10^{-4}$ М, ДМА $1 \cdot 10^{-2}$ М; Б – нафталина $6 \cdot 10^{-3}$ М, ДМА $1 \cdot 10^{-2}$ М в *n*-додекане (●) и изооктане (○).

На Рисунке 27 приведены спектры радиационно-генерируемой люминесценции для донорно-акцепторных систем *n*-терфенил – ДМА и нафталин – ДМА с сильно различными временами жизни возбужденного состояния молекулы акцептора (для нафталина $\tau_f = 96$ нс, для *n*-терфенила $\tau_f = 0,95$ нс [25]). Как видно из рисунков, в системе нафталин – ДМА при переходе из *n*-додекана в изооктан интенсивность полосы эмиссии эксиплекса в районе 380 нм значительно уменьшается, в то время как в системе *n*-терфенил – ДМА происходит только подавление собственной

люминесценции *n*-терфенила в районе 340 нм, практически без изменения интенсивности длинноволновой эмиссии эксиплекса. Поскольку из приведенных в данном пункте систем только в паре нафталин – ДМА время жизни возбужденного состояния молекулы акцептора достаточно для образования объемных эксиплексов, можно сделать вывод, что в изооктане происходит подавление объемного канала формирования эксиплекса через последовательность реакций (3.2), (3.3) и (3.13), которые описаны в Пункте 3.2. Исходя из соотношения интенсивности полосы эмиссии эксиплекса в *n*-додекане и изооктане для системы нафталин – ДМА можно оценить, что примерно половина образующихся под воздействием рентгеновского облучения эксиплексов в этой системе являются объемными и не должны приводить к магнитному эффекту (см. Главу 4). Данный факт согласуется с двухкратной разницей тангенсов углов наклона зависимостей отношения $I_{\text{экс}}/I_{\Sigma}$ от концентрации нафталина (см. Пункт 3.2).

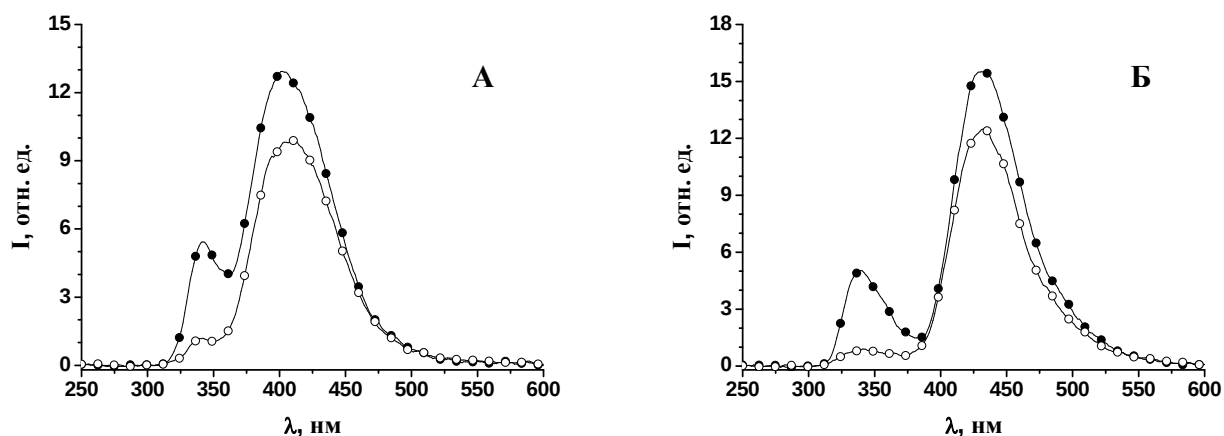


Рисунок 28. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смесей А – толана $1 \cdot 10^{-2}$ М, ДМА $1 \cdot 10^{-2}$ М; Б – *n*-трифторметилтолана $1 \cdot 10^{-2}$ М, ДМА $1 \cdot 10^{-2}$ М в *n*-додекане (●) и изооктане (○).

Для смеси толана или *n*-трифторметилтолана с ДМА при переходе от *n*-додекана к изооктану, аналогично предыдущим двум системам, полоса собственной флуоресценции ДМА в районе 340 нм при переходе в нелюминесцирующий изооктан значительно подавляется. Полученные для дифенилацетиленовых систем экспериментальные спектры радиационно-генерируемой люминесценции приведены на Рисунке 28. Кроме того, как видно из рисунков, в обеих донорно-акцепторных системах происходит

небольшое, порядка 20%, уменьшение интенсивности эмиссии эксиплекса в районе 405 нм и 445 нм для толана и *n*-трифторметилтолана, соответственно. В связи с очень коротким временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора образование эксиплексов в результате объемной реакции соответствующей образованной в результате переноса энергии с растворителя возбужденной молекулы толана с ДМА в данном случае невозможно (см. Пункт 3.5; 3.6). Поэтому уменьшение интенсивности эмиссии эксиплекса в изеооктане может быть связано с более эффективным по сравнению с *n*-додеканом распадом катион-радикала изеооктана $S^{+\bullet}$ с образованием ненасыщенных соединений, что приводит к уменьшению числа вторичных ион-радикальных пар $D^{+\bullet}/A^{-\bullet}$ и, вследствие этого, уменьшению количества образующихся в результате рекомбинации этих пар эксиплексов [198, 199]. Еще одной причиной уменьшения интенсивности эмиссии возбужденных комплексов может служить разная вероятность образования возбужденных состояний в результате рекомбинации ион-радикальной пары для *n*-додекана и изеооктана [191].

Отсутствие канала образования эксиплексов путем объемной реакции образованной в результате переноса энергии с растворителя возбужденной молекулы ДМА с соответствующим толаном было также проверено путем определения величины магнитного эффекта в системе толан – триэтиламин. В данной системе триэтиламин (ТЭА) имеет на порядок большее по сравнению с ДМА время жизни возбужденного состояния $\tau_{\phi} = 28,4$ нс [42]. Увеличение время жизни возбужденного состояния молекулы амина должно привести к более эффективной генерации эксиплексов в немагниточувствительной объемной реакции между образованной в результате переноса энергии с растворителя молекулой $TЭА^*$ и толаном. В результате это привело бы к уменьшению величины магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса. Экспериментально установлено (спектр приведен в Приложении), что магнитный эффект для системы толан – ТЭА в

полосе эмиссии эксиплекса составляет 18%, что практически совпадает с величиной магнитного эффекта в системе толан – ДМА (см. Главу 4).

Стоит отметить, что в системе *n*-трифторметилтолан – ДМА в изооктане спектр радиационно-генерируемой люминесценции представляет собой практически чистую полосу эмиссии эксиплекса, без собственной люминесценции ДМА, что может быть особенно ценно для проведения экспериментов без спектрального разрешения.

3.8 Времена жизни радиационно-генерируемых эксиплексов

Для оценки времени жизни радиационно-генерируемых эксиплексов можно сравнить степень тушения полосы эмиссии эксиплекса растворенным кислородом с тушением эмиссии стандартного люминофора с известным временем жизни возбужденного состояния. Более подробно этот подход и его обоснование обсуждаются в Приложении. Будем считать, что тушение люминесценции эксиплекса является диффузионно-контролируемым процессом, описываемым уравнением Штерна-Фольмера:

$$k_d \cdot [O_2] \cdot \tau_\phi = \frac{I_0}{I} - 1 \quad (3.28)$$

где k_d – константа, характеризующая соответствующую реакцию тушения:

$$A^* + T = A + T \quad (3.29)$$

T – тушитель (молекула кислорода), A^* – возбужденная молекула люминофора или эксиплекс, $[O_2]$ – концентрация растворенного кислорода, τ_ϕ – время жизни возбужденного состояния соответствующей молекулы, I_0 – интенсивность люминесценции без тушителя (откачаный образец), I – интенсивность люминесценции с тушителем (раствор в равновесии с воздухом при атмосферном давлении).

Экспериментально определяя отношение I_0/I , используя τ_ϕ некоторого люминофора как стандарт и считая k_d , $[O_2]$ одинаковыми для эксиплекса и стандартного люминофора, можно оценить время люминесценции эксиплекса из простой пропорции:

$$\tau_{\phi}^{\text{экс}} \sim \frac{I_0^{\text{экс}}}{I^{\text{экс}}} - 1, \quad \tau_{\phi}^{\text{люм}} \sim \frac{I_0^{\text{люм}}}{I^{\text{люм}}} - 1 \quad (3.30)$$

где индексы «люм» и «экс» указывают на параметры раствора стандартного люминофора и эксиплекса. В качестве стандартного люминофора с известным временем жизни возбужденного состояния использовался раствор нафталина в *n*-додекане, $\tau_{\phi} = 96$ нс [25]. Молекула нафталина является удобным люминофором сравнения, поскольку имеет время жизни, сравнимое с ожидаемой величиной времени жизни эксиплексов в изучаемых системах. Использование пропорции (3.30) позволяет не учитывать неизвестный механизм тушения возбужденных состояний кислородом (предполагая, что тушение протекает одинаково для изучаемой системы и стандартного люминофора), а также опустить детальное описание неэкспоненциальной кинетики радиационно-генерируемой флуоресценции.

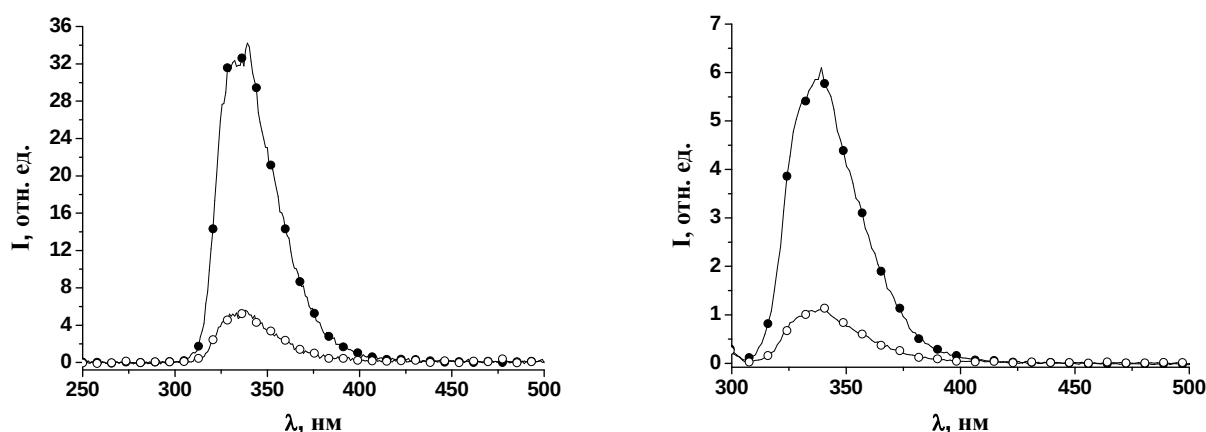


Рисунок 29. Спектры люминесценции откачанного (●) и при атмосферном давлении (○) раствора в *n*-додекане $1 \cdot 10^{-2}$ М нафталина при рентгеновском облучении и $1 \cdot 10^{-4}$ М нафталина при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм. Интегральное относительное тушение полос люминесценции $I_0/I - 1$ в диапазоне от 320 до 400 нм составляет 5,7 в случае рентгеновского облучения и 4,4 в случае оптического возбуждения.

На Рисунке 29 приведены спектры относительного тушения собственной люминесценции нафталина кислородом. В случае рентгеновской генерации возбужденных молекул наблюдается более интенсивное тушение эмиссии нафталина растворенным кислородом, чем при оптическом возбуждении, что связано с конкуренцией кислорода с молекулой люминофора за избыточные

электроны. Влияние кислорода на ион-радикальные пары $A^{\bullet-}/A^{+\bullet}$ и $A^{\bullet-}/D^{+\bullet}$ для чистого нафталина и эксиплекса считается сопоставимым, и при использовании пропорции (3.30) этот фактор можно не учитывать. Тушение определяется временем жизни полученного в результате рекомбинации пары возбужденного состояния и может быть оценено из уравнения (3.28).

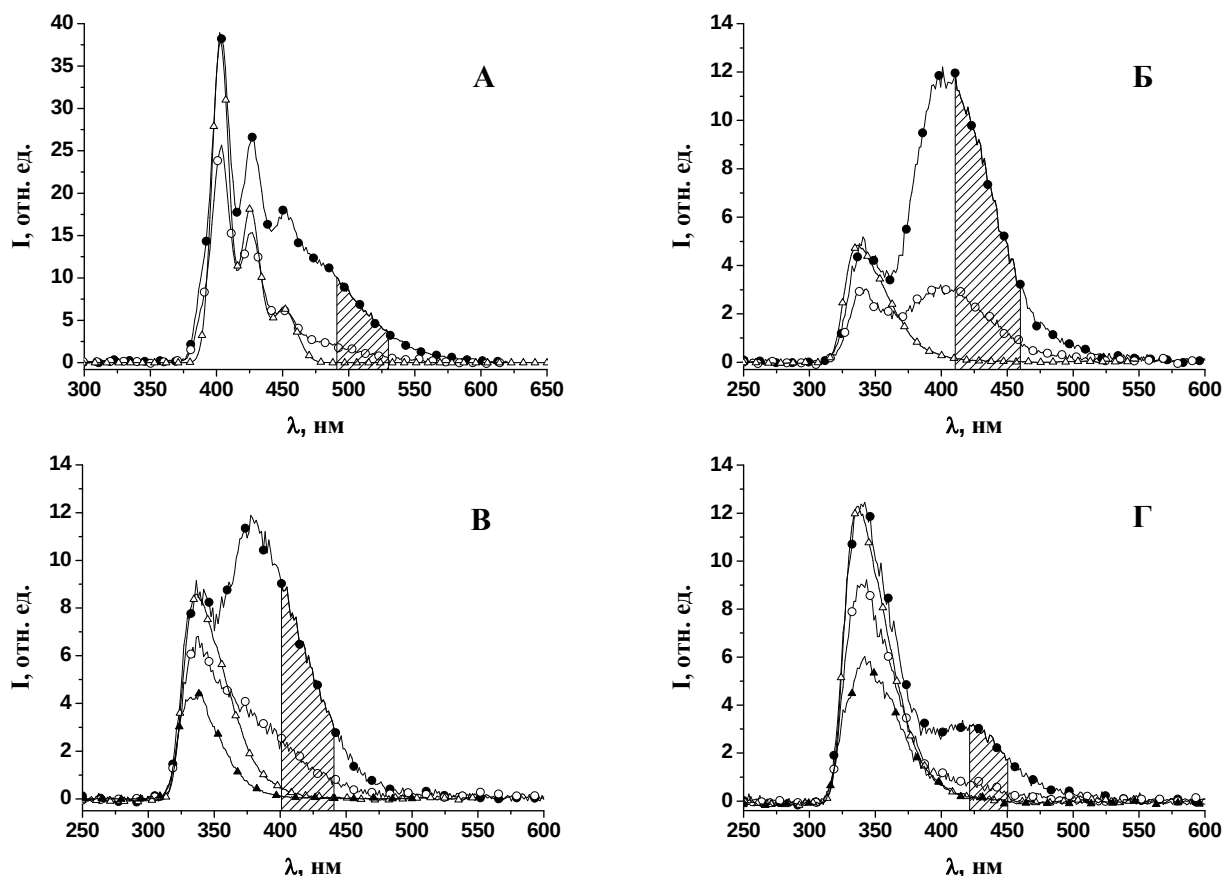


Рисунок 30. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции откачанных (●) и при атмосферном давлении (○) смесей в *n*-додекане $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА и **А** – $5 \cdot 10^{-3}$ М антрацена; **Б** – $1 \cdot 10^{-2}$ М толана; **В** – $6 \cdot 10^{-3}$ М нафталина; **Г** – $5 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенила. Нормированные на максимум интенсивности эмиссии смеси спектры растворов **А** – $1 \cdot 10^{-2}$ М антрацена; **Б** – $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА; **В** – $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА; **Г** – $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА показаны (Δ); на полумаксимум спектры растворов **С** – $1 \cdot 10^{-2}$ М нафталина; **Д** – $8 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенила показаны (▲). Интегральное относительное тушение полос эмиссии эксиплекса в указанных диапазонах $I_0/I - 1$ составляет **А** – 4,3; **Б** – 3,0; **В** – 3,2; **Г** – 3,9.

На Рисунке 30 приведены спектры радиационно-генерируемой люминесценции откачанных образцов, а также тех же образцов при атмосферном давлении (концентрация растворенного кислорода равна $2 \cdot 10^{-3}$ М [200]) для донорно-акцепторных пар антрацен – ДМА, толан – ДМА, нафталин – ДМА и *n*-терфенил – ДМА в *n*-додекане. На Рисунках 30В и 30Г

также приведены спектры радиационно-генерируемой люминесценции соответствующего люминофора и ДМА, полученных в тех же экспериментальных условиях, но без добавления второго компонента смеси (ДМА или люминофор, соответственно). На Рисунке 30А также показан спектр эмиссии антрацена без добавления ДМА. В этом случае собственная люминесценция ДМА отсутствует в спектре смеси, так как используемая высокая концентрация антрацена в смеси приводит к эффективному поглощению в диапазоне эмиссии ДМА (от 320 до 370 нм). На Рисунке 30Б приведен спектр люминесценции ДМА без добавления люминофора, так как дифенилацетилен имеет очень низкий квантовый выход и практически не люминесцирует. Для всех приведенных рисунков длинноволновая полоса эмиссии в спектре смеси относится к люминесценции эксиплексов.

Оптическое возбуждение, $\frac{I_0}{I} - 1$	Рентгеновское облучение, $\frac{I_0}{I} - 1$	Система
$2,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$	нафталин – ДМА
—	$3,9 \pm 0,1$	<i>n</i> -терфенил – ДМА
—	$2,9 \pm 0,1$	дифенилацетилен – ДМА
—	$4,2 \pm 0,2$	антрацен – ДМА
$4,4 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	нафталин (стандарт)

Таблица 1. Экспериментально определенное относительное тушение эмиссии эксиплекса.

Необходимое для оценки времени жизни эксиплекса значение $I_0/I - 1$ определялось в полосе эмиссии эксиплекса путем интегрирования спектров откачанного образца и образца при атмосферном давлении в диапазонах, приведенных на Рисунке 30. Полученные в результате интегрирования значения использовались в качестве I_0 и I , соответственно. Диапазон интегрирования выбирался индивидуально для каждой системы таким образом, чтобы в него попадала только эмиссия эксиплекса без вклада собственной эмиссии люминофора. Критерием выбора диапазона являлось

постоянство оценочного значения времени жизни эксиплекса при смещении начальной длины волны диапазона. Экспериментально полученные значения $I_0/I - 1$ приведены в Таблице 1. Приведенные в таблице погрешности являются доверительным интервалом ($P_{\text{дов}} = 0,95$) для выборки записанных экспериментальных спектров. Для каждой системы были получены от 4 до 6 независимых спектра тушения радиационно-генерируемой люминесценции, после чего была произведена статистическая обработка полученных значений относительного тушения люминесценции кислородом.

Оптическое возбуждение, τ_f , нс	Рентгеновское облучение, τ_f , нс	Система
56 ± 5	54 ± 2	нафталин – ДМА
—	65 ± 2	<i>n</i> -терфенил – ДМА
—	49 ± 2	дифенилацетилен – ДМА
$72^\dagger$	70 ± 3	антрацен – ДМА
$96^\S$	$96^\S$	нафталин (стандарт)

Таблица 2. Оценки времени жизни эксиплексов в *n*-додекане. † Определено по результатам одного времяразрешенного эксперимента при оптическом возбуждении (см. Пункт 5.1.2.3).

§ В качестве стандарта использовалось время жизни возбужденного состояния нафталина в циклогексане, взятое из работы [25].

Далее в рамках модели, описанной выше, были оценены времена жизни эксиплексов для всех исследуемых донорно-акцепторных образующих эксиплексы систем при рентгеновской генерации возбуждения. В качестве известного стандарта использовалось время жизни возбужденного состояния нафталина, равное 96 нс [25]. Полученные таким образом значения приведены в Таблице 2. Погрешности определения времени люминесценции эксиплекса рассчитаны по закону распространения случайных погрешностей. Сравнение полученных таким образом оценочных значений времен жизни

радиационно-генерируемых эксиплексов с результатами, полученными во время разрешенных экспериментов, приведено в Приложении.

Таким образом, в данной главе показано, что в случае рентгеновского облучения, помимо характерного для оптического возбуждения объемного диффузионно-контролируемого канала, эксиплексы могут образовываться непосредственно после рекомбинации вторичной ион-радикальной пары. Это приводит к более эффективной по сравнению с оптическим возбуждением генерации эксиплексов в классических образующих эксиплексы системах, таких как нафталин – ДМА или антрацен – ДМА. Кроме того, в условиях рентгеновского облучения время жизни возбужденного состояния перестает быть лимитирующим фактором генерации возбужденных комплексов, так как после рекомбинации возбужденная молекула и партнер уже расположены рядом. В результате этого радиационно-генерируемые эксиплексы можно получить в системах с коротким (вплоть до десятков пикосекунд) временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора электронов, таких как *n*-терфенил – ДМА или толан – ДМА. Использование замещенного дифенилацетилена и нелюминесцирующего растворителя изеооктана позволяет сдвинуть полосу эмиссии эксиплекса в более длинноволновую область и полностью подавить канал безызлучательного переноса энергии с возбужденной молекулы растворителя на молекулы компонентов смеси. В результате этого спектр радиационно-генерируемой люминесценции системы *n*-трифторметилтолан – ДМА в изеооктане состоит только из эмиссии эксиплекса, что позволяет использовать эту донорно-акцепторную систему в качестве модельной для изучения различных радиационно-химических процессов, а также может быть особенно ценно для проведения экспериментов без спектрального разрешения.

ГЛАВА 4

Магнитные эффекты в системах с эксиплексами

4.1 Магнитные эффекты в *n*-додекане

В данной главе представлены результаты изучения магнитных эффектов в полосе люминесценции эксиплекса при рентгеновском облучении для систем с варьируемым в широких пределах временем жизни возбужденного состояния акцептора электронов. Основные результаты опубликованы в работах [166, 167].

Как уже отмечалось в Обзоре литературы, внешнее магнитное поле может оказывать влияние на процесс рекомбинации ион-радикальных пар путем изменения относительного числа рекомбинаций, происходящих в синглетном или триплетном коллективном спиновом состоянии пары. Зависимость выхода реакции от внешнего магнитного поля, так называемый магнитный эффект, в неполярных растворах донорно-акцепторных систем наблюдается только для геминальной рекомбинации, оказываясь нечувствительным к долговременной объемной рекомбинации радикалов из разных пар [1, 72]. Таким образом, наличие магнитного эффекта при рентгеновском облучении образцов под воздействием внешнего магнитного поля говорит о том, что возбужденные состояния образуются через стадию рекомбинации соответствующей ион-радикальной пары. На Рисунке 31 приведены типичные спектры радиационно-генерируемой люминесценции в системе *n*-терфенил – ДМА в *n*-додекане, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл и без поля. Как видно из рисунка, интенсивность люминесценции эксиплекса во внешнем магнитном поле примерно на 15% превышает интенсивность эмиссии в отсутствие поля. Величина магнитного

эффекта определялась как отношение интенсивности люминесценции эксиплекса в магнитном поле к интенсивности, полученной без поля, причем для улучшения отношения сигнал/шум вместо интенсивности в одной точке использовалась площадь под спектром в приведенном на Рисунке 31 диапазоне длин волн, который заведомо содержит только люминесценцию эксиплекса и зависит от конкретной системы.

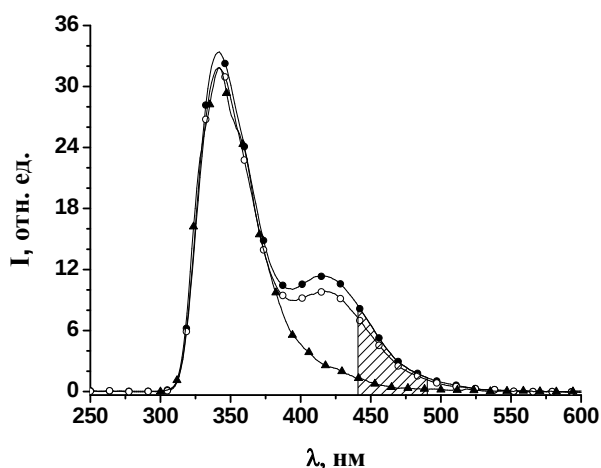


Рисунок 31. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси $8 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенила и 10^{-2} М ДМА в *n*-додекане, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○). Для сравнения приведен нормированный на максимум интенсивности люминесценции смеси спектр $8 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенила (▲). Магнитный эффект в полосе эмиссии эксиплекса в диапазоне длин волн от 440 до 490 нм равен $15 \pm 1\%$.

Наличие магнитного эффекта в полосе люминесценции эксиплекса в данном случае указывает на то, что образованию возбужденного комплекса предшествовала стадия рекомбинации ион-радикальной пары. Кроме того, небольшой, около 6%, магнитный эффект наблюдается и в перекрывающихся полосах собственной люминесценции ДМА и *n*-терфенила с максимумом в районе 350 нм. Это может быть связано как с широкой полосой магниточувствительной эмиссии эксиплекса, вносящей вклад в суммарную интенсивность люминесценции в этой области, так и с рекомбинацией ион-радикальных пар $D^{+\bullet}/A^{-\bullet}$, $D^{+\bullet}/e^{-}$ или $S^{+\bullet}/A^{-\bullet}$ согласно реакциям (3.19 - 3.22), приводящей к образованию электронно-возбужденных молекул ДМА или *n*-терфенила, соответственно.

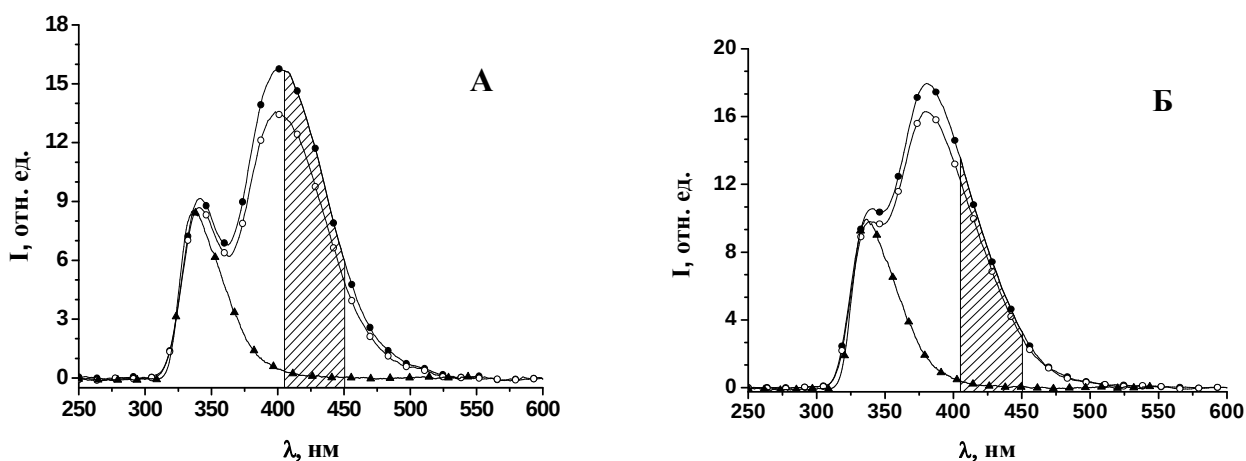


Рисунок 32. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смесей в *n*-додекане А – $6 \cdot 10^{-3}$ М дифенилацетилена, 10^{-2} М ДМА; Б – $8 \cdot 10^{-3}$ М нафталина, 10^{-2} М ДМА, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○). Для сравнения приведен нормированный на максимум интенсивности люминесценции смеси спектр 10^{-2} М ДМА (▲). Магнитные эффекты в полосе эмиссии эксиплекса в диапазоне длин волн от 405 до 450 нм равны $19 \pm 1\%$ и $10 \pm 1\%$ для дифенилацетилена и нафталина, соответственно.

Магнитные эффекты в полосе люминесценции эксиплекса были получены и для других донорно-акцепторных систем, состоящих из ДМА и различных акцепторов электрона в *n*-додекане. В качестве акцепторов использовались соединения с варьируемым в широких пределах временем жизни возбужденных состояний от 96 нс для нафталина до 8 пс для дифенилацетилена. На Рисунке 32 приведены характерные спектры люминесценции во внешнем магнитном поле 20 мТл и без поля, полученные при рентгеновском облучении смесей нафталина с ДМА, а также толана с ДМА, в *n*-додекане. Для системы нафталин – ДМА перекрывающиеся полосы собственной эмиссии нафталина и ДМА также оказываются магниточувствительными с магнитным эффектом около 7% в диапазоне длин волн от 300 до 350 нм. Как и в случае *n*-терфенила, данный эффект связан с рекомбинацией ион-радикальных пар согласно реакциям (3.19 – 3.22), приводящей не только к образованию эксиплексов, но и к возбужденным молекулам ДМА или нафталина. Для системы толан – ДМА магнитный эффект в полосе люминесценции ДМА в диапазоне длин волн от 300 до 350 нм составляет примерно 3%, что, вероятнее всего, связано с остаточной

магниточувствительной эмиссией эксиплекса в этом диапазоне длин волн или с частичной рекомбинацией пары $D^{+\bullet}/A^{-\bullet}$ с образованием D^* . Образование возбужденных молекул ДМА в данном случае может также происходить согласно реакции (3.20) путем рекомбинации катион-радикала ДМА с образованным в результате ионизации молекулы растворителя свободным электроном. Кроме того, возможен безызлучательный перенос энергии по реакции (3.16) с возбужденной молекулы растворителя, образованной в результате рекомбинации катион-радикала молекулы растворителя со свободным электроном согласно реакции (3.14). Поскольку подвижность электронов в неполярных растворах как минимум на два порядка превосходит подвижность ион-радикалов молекул, оба этих рекомбинационных процесса протекают очень быстро, не приводя к значительному магнитному эффекту [1].

Донорно-акцепторная система	нафталин – ДМА	<i>n</i> -терфенил – ДМА	толан – ДМА
Магнитный эффект, %	10 ± 1	15 ± 1	19 ± 1

Таблица 3. Величины магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса в указанных на Рисунках 31, 32 диапазонах длин волн для донорно-акцепторных систем с различным временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора электронов.

Далее для каждой донорно-акцепторной системы были получено пять независимых экспериментальных спектров при варьируемой концентрации акцептора электронов в смеси, записанных во внешнем магнитном поле 20 мТл и без поля. В Таблице 3 приведены полученные величины магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса в указанных на Рисунках 31, 32 диапазонах длин волн для исследуемых систем в *n*-додекане. Приведенные в таблице погрешности являются доверительным интервалом ($P_{\text{дов}} = 0,95$) для данной выборки записанных экспериментальных спектров.

Постепенное уменьшение величины магнитного эффекта в полосе люминесценции эксиплекса при переходе от толана к нафталину можно

связать с увеличением времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора. Дифенилацетилен имеет самое короткое из исследованных молекул акцепторов электронов время жизни возбужденного состояния, что приводит к возможности образования эксиплексов только в результате магниточувствительной рекомбинации ион-радикальной пары. В случае системы нафталин – ДМА времени жизни возбужденного состояния нафталина, равного 96 нс, достаточно для образования эксиплексов в результате объемной реакции между ДМА и электронно-возбужденной молекулой нафталина согласно реакции (3.25), которая не является магниточувствительной. При этом образование возбужденного нафталина может эффективно проходить путем безызлучательного переноса энергии с молекулы *n*-додекана по реакции (3.15), минуя стадию геминальной рекомбинации вторичной ион-радикальной пары. Эффективность данного канала образования возбужденных состояний обусловлена высокой концентрацией растворителя при достаточно большом времени жизни возбужденного состояния *n*-додекана, равном 4,2 нс [196], и его ненулевом квантовом выходе флуоресценции, равном 0,0032 [201]. В результате для системы нафталин – ДМА вклад в образование эксиплекса, помимо рекомбинации ион-радикальной пары, вносит и немагниточувствительная последовательность реакций (3.14), (3.15) и (3.25), что приводит к уменьшению магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса.

Уменьшение магнитного эффекта в системе *n*-терфенил – ДМА по сравнению с системой дифенилацетилен – ДМА также можно связать с образованием эксиплексов в результате последовательности реакции (3.14), (3.15) и (3.25). Поскольку время жизни возбужденных состояний *n*-терфенила намного короче времени жизни нафталина, вклад данного немагниточувствительных канала в образование эксиплексов будет существенно меньше, чем в системе нафталин – ДМА, что согласуется с экспериментально полученной величиной магнитного эффекта.

Теперь остановимся подробнее на величине магнитного эффекта, полученного в полосе эмиссии эксиплекса системы дифенилацетилен – ДМА в *n*-додекане. Приведенное в Таблице 3 значение, равное 19%, оказывается сопоставимым с экспериментально определенной долей спин-коррелированных ион-радикальных пар в сходных экспериментальных условиях [68, 198], которая определяет максимально возможную величину магнитного эффекта. Теоретически максимальная величина магнитного эффекта для спин-коррелированной ион-радикальной пары составляет 100%, что отвечает удвоению эмиссии в приложенном внешнем магнитном поле, вызванному уменьшению числа доступных для синглет-триплетных переходов состояний, поскольку в нулевом магнитном доступны все четыре состояния S , T_0 , T_+ , T_- , в то время как во внешнем магнитном поле остаются доступными только S и T_0 состояния. Ряд факторов, такие как особенности сверхтонкой структуры ион-радикалов и их участие в реакции вырожденного электронного обмена, могут приводить к уменьшению этой величины, однако она остается близкой к 100%.

Однако, как уже было отмечено в Обзоре литературы, процесс ионизации происходит неравномерно по объему образца, что приводит к формированию областей, содержащих несколько перекрывающихся ион-радикальных пар, называемых шпорами. Образованные в результате ионизации противоположно заряженные катион-радикалы молекул растворителя и свободные электроны быстро рекомбинируют внутри шпоры с ближайшими, необязательно геминальными, партнерами, что приводит к потере спиновой корреляции. После быстрой неселективной рекомбинации первичных ион-радикальных пар для захвата электронов и дырок акцепторами согласно реакциям (3.17), (3.18) остается последняя пара в шпоре. В результате примерно из пяти первичных пар образуется одна вторичная ион-радикальная пара $D^{+\bullet}/A^{-\bullet}$, которая дает магнитный эффект, если оказывается геминальной. В описанных экспериментальных условиях в системе дифенилацетилен – ДМА только около 20% вторичных ион-

радикальных пар остаются спин-коррелированным и могут внести вклад в магнитный эффект. Стоит отметить, что даже 15% увеличение интенсивности эмиссии в магнитном поле, полученное в системе *n*-терфенил – ДМА, является достаточно большим магнитным эффектом для радиационно-генерируемых ион-радикальных пар, для которых типичные величины магнитных эффектов редко превосходят 1% [1]. Большие величины магнитных эффектов в полосах люминесценции эксиплексов связаны с тем, что, во-первых, в системах с коротким временем возбужденного состояния акцептора образование эксиплексов служит внутренним фильтром рекомбинационной люминесценции, во-вторых, люминесценция эксиплексов сдвинута в более длинноволновую область спектра и не перекрывается с люминесценцией от немагниточувствительных процессов, приводящих к образованию возбужденных состояний.

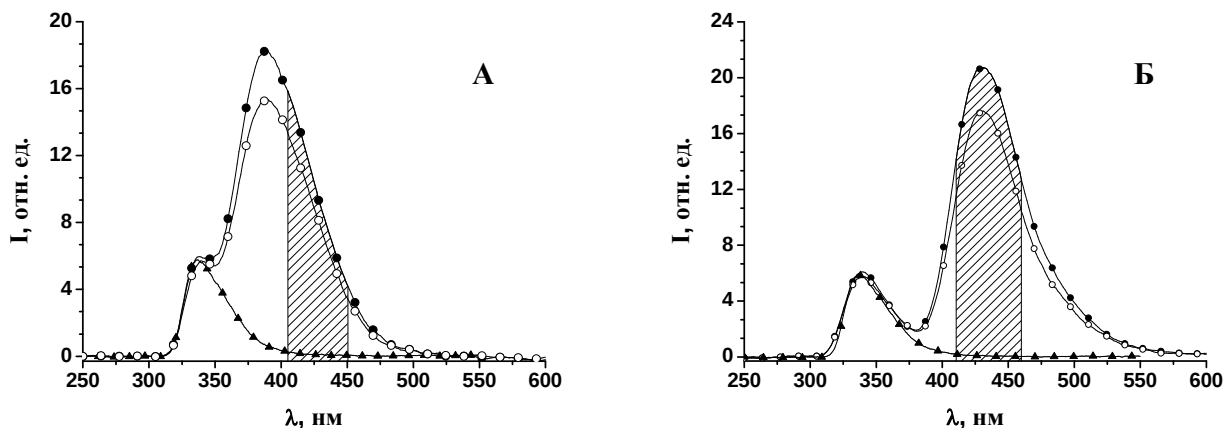


Рисунок 33. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смесей в *n*-додекане А - $8 \cdot 10^{-3}$ М *n*-метокситолана, 10^{-2} М ДМА; Б – *n*-трифторметилтолана, 10^{-2} М ДМА, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○). Для сравнения приведен нормированный на максимум интенсивности люминесценции смеси спектр $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА (▲). Магнитные эффекты в полосе эмиссии эксиплекса в указанных диапазонах длин волн равны $18 \pm 1\%$ и $20 \pm 1\%$ для *n*-метокситолана и *n*-трифторметилтолана, соответственно.

Магнитные эффекты были получены и для других донорно-акцепторных систем, в которых возможно образование эксиплексов, например дифенил – ДМА, а также для систем, состоящих из замещенного в одном бензольном кольце дифенилацетилена и ДМА. На Рисунке 33 приведены полученные спектры радиационно-генерируемой люминесценции, записанные в

магнитном поле 20 мТл и без поля, для смесей донорно-замещенного *n*-метокситолана и акцепторно-замещенного *n*-трифторметилтолана с ДМА. Усредненные по 5 экспериментальным спектрам величины магнитных эффектов в полосе люминесценции эксиплекса, полученные в указанных на рисунках диапазонах длин волн, практически не отличаются от магнитных эффектов в системе дифенилацетилен – ДМА, что говорит о том, что эксиплексы в этих системах образуются только в результате рекомбинации соответствующих ион-радикальных пар.

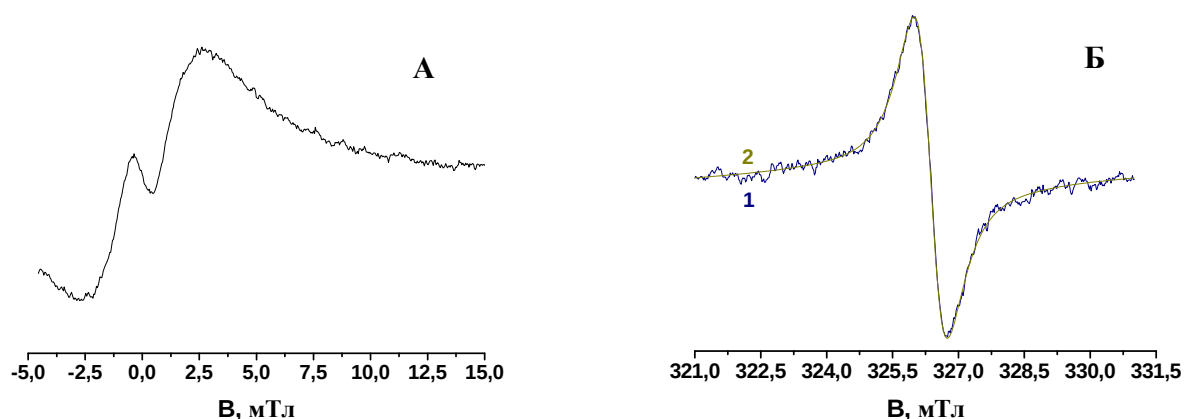


Рисунок 34. **А:** МАРИ спектр смеси $8,5 \cdot 10^{-3}$ М дифенилацетилена и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в *n*-додекане, амплитуда модуляции 0,16 мТл, частота модуляции 12,5 кГц.

Б: ОД ЭПР спектр смеси $8,5 \cdot 10^{-3}$ М дифенилацетилена и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА. На рисунке показано: 1 – экспериментальный спектр при амплитуде модуляции 0,16 мТл и частоте модуляции 12,5 кГц, 2 – симуляция экспериментального спектра 10 эквивалентными атомами водорода с константой СТВ 0,006 мТл и подложкой шириной 1,9 мТл.

В данной работе влияние внешнего магнитного поля на радиационно-генерируемую люминесценцию эксиплексов исследовалось в основном в стационарном режиме записи спектров, что позволяет получать разрешенную по длине волны величину магнитного эффекта, а также его абсолютное значение. Представленные экспериментальные спектры регистрировались только во внешнем магнитном поле, равном 20 мТл, или без поля. На Рисунке 34А показан пример модуляционного МАРИ-спектра для системы дифенилацетилен – ДМА, который показывает, что в поле 20 мТл формирование магнитного эффекта в данной системе уже действительно завершено, как и следует ожидать, исходя из механизма формирования

магнитного эффекта в рекомбинирующей паре, основанного на сверхтонком взаимодействии. На Рисунке 34Б показан спектр оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) для этой же системы.

Как уже было отмечено выше, образование эксиплексов в системе дифенилацетилен – ДМА служит фильтром рекомбинационной люминесценции. Поскольку внешнее магнитное поле влияет только на стадию рекомбинации, а люминесценция эксиплекса позволяет выделить ее на фоне остальных немагниточувствительных процессов, например, безызлучательного переноса возбуждения с молекулы растворителя, в исследованных системах наблюдаются большие величины магнитных эффектов и высокое отношение сигнал/шум в МАРИ и ОД ЭПР спектрах. Для представленных спектров оно примерно на порядок лучше обычно получаемого в тех же условиях для типичных донорно-акцепторных систем, в которых не происходит образование эксиплексов. В результате этого системы типа дифенилацетилен – ДМА могут служить модельными донорно-акцепторными парами для изучения процессов, протекающих под воздействием рентгеновского облучения в неполярных растворах.

Таким образом, наличие магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса для систем с варьируемым от 10 пс до 100 нс временем жизни возбужденного состояния акцептора электронов говорит о том, что эксиплексы в данных системах образуются в результате рекомбинации ион-радикальных пар. В системах *n*-терфенил – ДМА и дифенилацетилен – ДМА с коротким временем жизни возбужденного состояния данный канал образования эксиплекса оказывается единственно возможным, что приводит к тому, что в полосе эмиссии эксиплекса наблюдаются близкие к максимально возможным величины магнитных эффектов.

4.2 Магнитные эффекты в различных неполярных растворителях

Донорно-акцепторная система толан – ДМА оказывается очень удобной системой для изучения величины магнитных эффектов, а также связанной с ними доли спин-коррелированных ион-радикальных пар, в различных неполярных растворителях. Во-первых, как было показано выше, эксиплексы в данной системе образуются только в результате магниточувствительной рекомбинации ион-радикальных пар и не образуются в результате последовательности немагниточувствительных реакций, например, безызлучательного переноса энергии с возбужденной молекулы растворителя на любой из компонентов смеси и последующей объемной реакции между возбужденной молекулой и ее партнером. Во-вторых, полоса эмиссии эксиплекса сдвинута относительно люминесценции отдельных компонентов смеси при очень низком собственном квантовом выходе люминофора, что упрощает надежное определение величины магнитного эффекта без предварительного разложения экспериментального спектра на эмиссию отдельных компонентов.

На практике еще удобнее оказалась замещенная система *n*-трифторметилтолан – ДМА, которая сохраняет отмеченные свойства при еще большем смещении полосы эмиссии эксиплекса в длинноволновую область. В качестве примера ее зондового применения были определены величины магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса (χ_{Σ}) в 11 различных по свойствам неполярных растворителях, которые условно можно разбить на три группы. К первой группе относятся линейные *n*-алканы: C₆, C₇, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₆, вязкость, квантовый выход люминесценции и время жизни возбужденного состояния которых растут от C₆ к C₁₆ [192, 196, 202]. Ко второй группе относятся циклогексан и метилциклогексан, основная особенность которых заключается в том, что константа скорости реакции катион-радикала растворителя S⁺• с донором электрона на порядок

превышает диффузионную (так называемая подвижная дырка) [203-205]. Третья группа состоит из различных по свойствам разветвленных алканов, таких как нелюминесцирующий изооктан (2,2,4-триметилпентан) [192, 202], имеющий высокую вязкость и подвижную дырку сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан) [206, 207], и типичный представитель вицинальных алканов 2,3-диметилбутан, который умеренно люминесцирует [192, 202]. Некоторые люминесцентные и физико-химические свойства используемых растворителей приведены в Таблице 4.

Растворитель	η , сПз ^а	$\mu \cdot 10^4$, $\frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ ^б	$\tau_{\text{ф}}$, нс ^в	$\Phi_{\text{ф}} \cdot 10^3$ ^г	$\Phi_{\text{ф}} \cdot 10^3$ ^д	$\lambda_{\text{м}}$, нм ^е
<i>n</i> -гексан	0,31	5,7	< 0,7	0,2	0,6	206
<i>n</i> -гептан	0,42	—	1,1	0,7	1,6	206
<i>n</i> -октан	0,55	3,8	1,5	1,1	2,5	207
<i>n</i> -декан	0,91	2,4	3,0	2,0	4,2	207
<i>n</i> -додекан	1,50	1,7	4,2	3,2	5,5	207
<i>n</i> -гексадекан	3,45	0,8	5,2	4,4	7,6	207
циклогексан	0,98	1,9	1,1	3,5	8,8	201
метилциклогексан	0,73	3,0	1,3	5,5	11,2	213
изооктан	0,51	3,6	< 0,2	< 0,01	< 0,01	—
2,3-диметилбутан	0,34	3,6	1,4	0,9	6,1	242
сквалан	35,4	0,14	1,4	—	1,6	—

Таблица 4. Физико-химические и люминесцентные свойства используемых неполярных растворителей. В таблице приведено: ^а вязкость, 20°C [208]; ^б подвижность ион-радикалов толана, 20°C [209]; ^в время жизни возбужденного состояния [196, 202], сквалан [206, 207]; ^г квантовый выход люминесценции при возбуждении на длине волны 147 нм [192, 202]; ^д квантовый выход люминесценции при возбуждении на длине волны 165 нм [192, 202]; ^е длина волны, соответствующая максимуму интенсивности эмиссии [192].

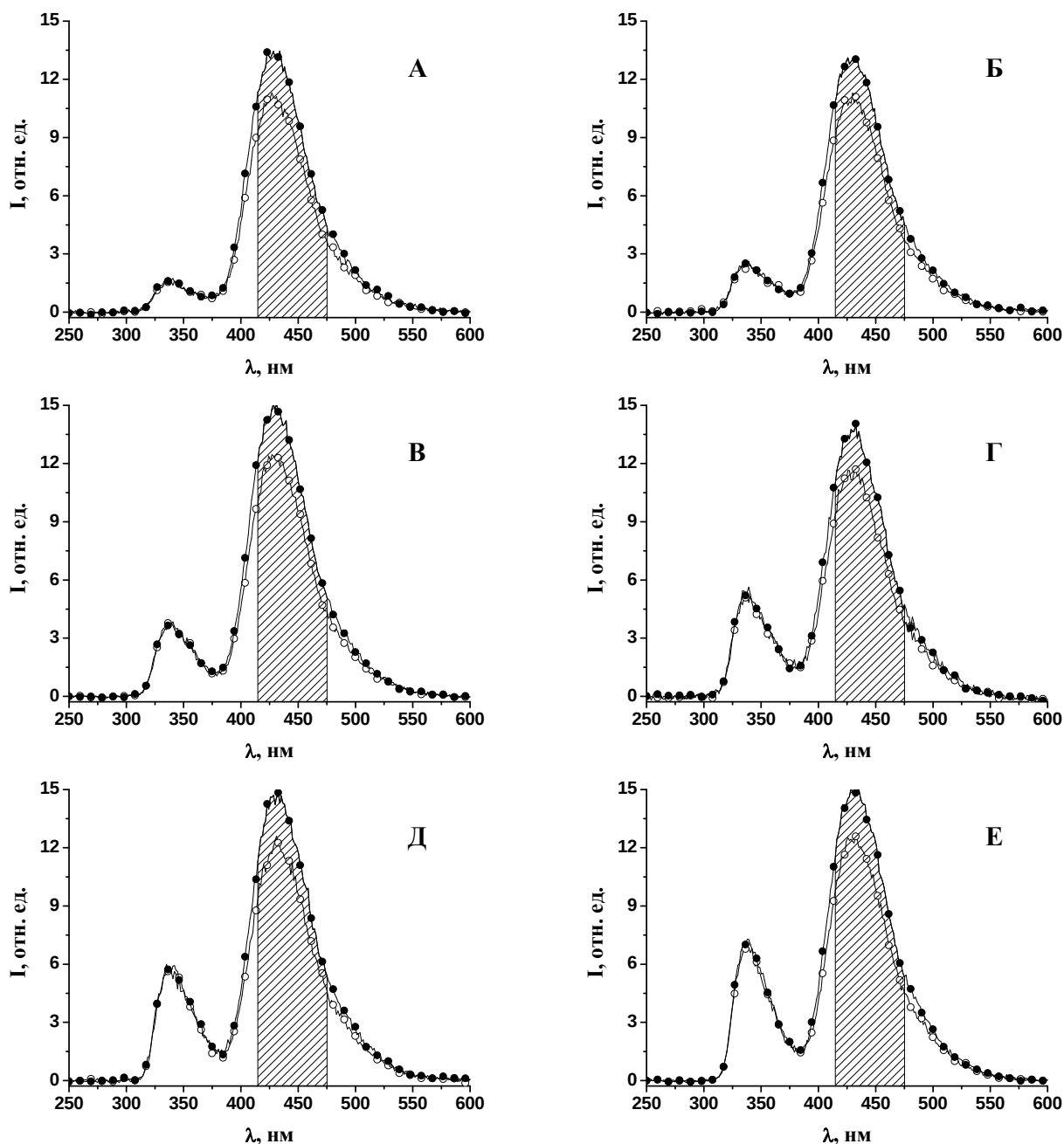


Рисунок 35. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси $6 \cdot 10^{-3}$ М *n*-трифторметилтолана и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в различных линейных алканах, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○). На рисунке показано: **А** – *n*-гексан, $\chi_3 = 19,6 \pm 0,7\%$; **Б** – *n*-гептан, $\chi_3 = 19,2 \pm 0,2\%$; **В** – *n*-октан, $\chi_3 = 19,4 \pm 0,7\%$; **Г** – *n*-декан, $\chi_3 = 19,3 \pm 0,4\%$; **Д** – *n*-додекан, $\chi_3 = 19,8 \pm 0,6\%$; **Е** – *n*-гексадекан, $\chi_3 = 19,6 \pm 0,5\%$. Величины магнитных эффектов приведены для заштрихованного диапазона.

Для каждого растворителя было получено 5 независимых экспериментальных спектра радиационно-генерируемой люминесценции во внешнем магнитном поле 20 мТл и без поля, из которых были определены величины магнитных эффектов в полосе эмиссии эксиплекса.

Экспериментальные спектры для каждой группы растворителей приведены на Рисунках 35-37, соответственно, приведенные в подписи к рисункам погрешности величин магнитных эффектов являются доверительным интервалом ($P_{\text{дов}} = 0,95$) для данной выборки экспериментальных спектров.

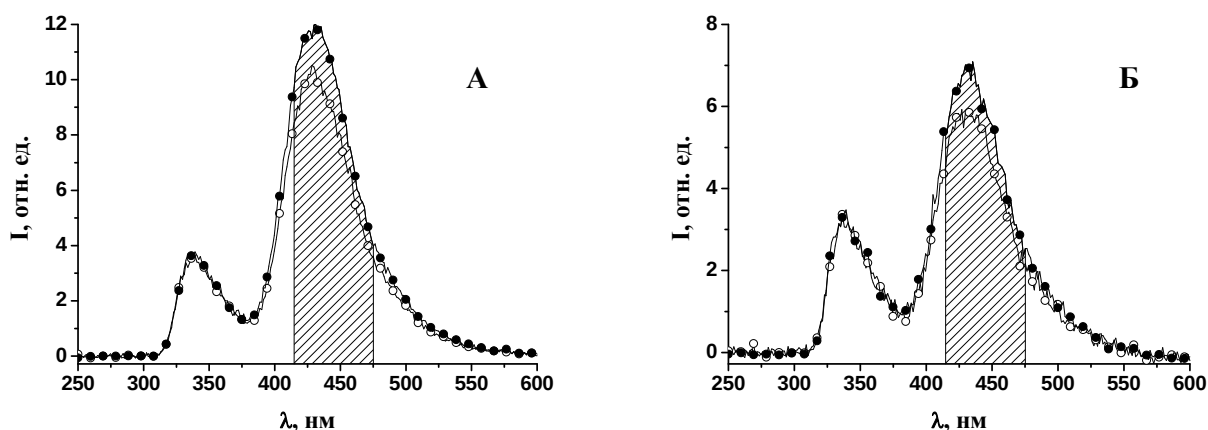


Рисунок 36. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси $6 \cdot 10^{-3}$ М *n*-трифторметилтолана и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в двух циклических алканах, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○). На рисунке показано: А – циклогексан, $\chi_a = 17,3 \pm 0,5\%$; Б - метилциклогексан, $\chi_a = 16,2 \pm 0,6\%$. Величины магнитных эффектов приведены для заштрихованного диапазона.

Для улучшения отношения сигнал/шум при определении χ_a использовалось отношение площадей под спектрами люминесценции в магнитном поле и без поля, соответственно, в диапазоне длин волн от 415 до 475 нм, которая заведомо содежит только люминесценцию эксиплекса. Величина магнитного эффекта была также определена в полосе собственной люминесценции ДМА в диапазоне от 315 до 360 нм ($\chi_{\text{ДМА}}$). Полученные таким образом значения χ_a и $\chi_{\text{ДМА}}$ для всех используемых растворителей приведены в Таблице 5, погрешности приведенных величин являются доверительным интервалом ($P_{\text{дов}} = 0,95$) для данной выборки полученных экспериментальных спектров.

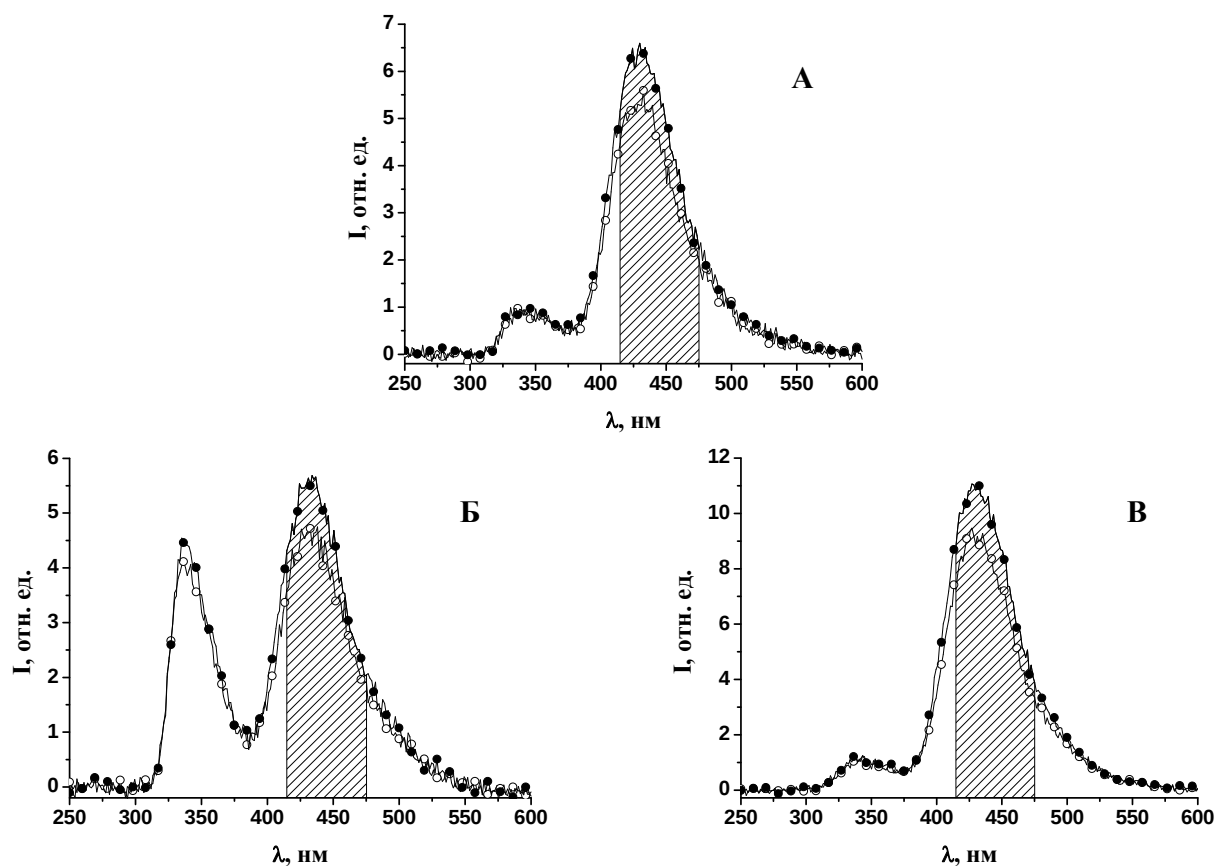


Рисунок 37. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси $6 \cdot 10^{-3}$ М *n*-трифторметилтолана и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в различных разветвленных алканах, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○). На рисунке показано: **А** – 2,3-диметилбутан, $\chi_3 = 20,3 \pm 0,5\%$; **Б** – сквалан, $\chi_3 = 18,1 \pm 0,6\%$; **В** – изооктан, $\chi_3 = 19,1 \pm 0,5\%$. Величины магнитных эффектов приведены для заштрихованного диапазона.

Достаточно высокая погрешность определения абсолютной площади под полосами эмиссии эксиплекса и ДМА по сравнению с погрешностью определения величин магнитных эффектов связана с тем, что для записи спектров радиационно-генерируемой люминесценции использовались запаянные цилиндрические трубочки из молибденового стекла, поскольку некоторые из использованных растворителей испаряются в процессе записи спектра (*n*-гексан, *n*-гептан и т.д.). Внешние диаметры трубочек в среднем составляли 5 мм, но при этом толщина стенок немного отличалась для каждого взятого в отдельности образца, что приводило к варьированию интенсивности эмиссии для формально идентичных образцов в пределах 15%. Величина магнитного эффекта определяется отношением эмиссии в магнитном поле к эмиссии без поля и оказывается нечувствительной к таким

колебаниям общего уровня интенсивности люминесценции внутри выборки образцов, приготовленных в одном растворителе.

Растворитель	χ_{Σ} , % ^а	$\chi_{\text{ДМА}}$, % ^б	S_{Σ} , отн. ед. ^в	$S_{\text{ДМА}}$, отн. ед. ^г
<i>n</i> -гексан	$19,6 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,7$	47 ± 3	$5,1 \pm 0,5$
<i>n</i> -гептан	$19,2 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,5$	45 ± 6	$7,6 \pm 0,4$
<i>n</i> -октан	$19,4 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,9$	52 ± 5	11 ± 2
<i>n</i> -декан	$19,3 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,6$	53 ± 4	16 ± 2
<i>n</i> -додекан	$19,8 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,8$	51 ± 5	16 ± 2
<i>n</i> -гексадекан	$19,4 \pm 0,6$	$4,2 \pm 0,6$	54 ± 5	19 ± 2
циклогексан	$17,3 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,4$	45 ± 5	11 ± 1
метилциклогексан	$16,2 \pm 0,6$	$3,9 \pm 0,9$	27 ± 3	$9,9 \pm 0,5$
изооктан	$19,1 \pm 0,5$	4 ± 3	39 ± 3	$2,7 \pm 0,3$
2,3-диметилбутан	$20,3 \pm 0,5$	3 ± 2	25 ± 3	$3,3 \pm 0,4$
сквалан	$18,1 \pm 0,6$	$5,8 \pm 0,8$	20 ± 3	13 ± 1

Таблица 5. Величины магнитных эффектов в различных растворителях для системы *n*-трифторметилтолан – ДМА. В таблице приведено: ^а величина магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса (415 – 475 нм); ^б величина магнитного эффекта в полосе эмиссии ДМА (315 - 360 нм); ^в абсолютная площадь под полосой эмиссии эксиплекса (415 - 475 нм); ^г абсолютная площадь под полосой эмиссии ДМА (315 – 360 нм).

При сравнении Таблиц 4 и 5 можно заметить, что для линейных алканов увеличение $S_{\text{ДМА}}$ коррелирует с увеличением квантового выхода люминесценции (ϕ_f) и времени жизни возбужденного состояния (τ_f) растворителя. На основании этого можно сделать вывод, что генерация возбужденных состояний ДМА в данной системе в основном протекает через безызлучательный перенос энергии с молекулы растворителя, эффективность которого растет с увеличением времени жизни и квантового выхода эмиссии

растворителя. Также с увеличением вязкости линейных алканов (примерно на порядок при переходе от *n*-гексана к *n*-гексадекану) S_2 остается неизменной, что подтверждает образование эксиплексов через не зависящую от скорости диффузии рекомбинацию ион-радикальной пары. Наконец, величина магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса также практически одинакова для всех исследованных линейных алканов.

При использовании в качестве растворителей циклоалканов, а также сквалана, магнитный эффект в полосе эмиссии эксиплексов оказывается примерно на 2-3% ниже, чем для остальных растворителей. Также стоит отметить, что в случае разветвленных алканов, а именно изооктана, 2,3-диметилбутана, сквалана и метилциклогексана, абсолютная площадь под полосой эмиссии эксиплекса S_2 оказывается существенно меньше, чем для линейных алканов. Одним из возможных объяснений данного факта является более эффективное по сравнению с линейными алканами образование алкенов и различных продуктов гомолитического разрыва C-C связи непосредственно около места разветвления в результате распада катион-радикала растворителя. В результате этого уменьшается число доступных для захвата заряда донором электронов катион-радикалов растворителя, что приводит к сокращению числа вторичных ион-радикальных пар $D^{+\bullet}/A^{-\bullet}$, а значит, и количества образующихся в результате рекомбинации этих пар эксиплексов. С образованием алкенов как продуктов фотолиза алканов также связывают разные значения квантовых выходов люминесценции при использовании различных длин волн возбуждения, см. Таблицу 4 [192]. Использование более высокоэнергетичного коротковолнового возбуждения (147 нм вместо 165 нм) приводит к более эффективному фотолизу алканов и соответственно более высокой концентрации продуктов фотолиза, которые в свою очередь эффективно тушат эмиссию, что приводит к более низкому квантовому выходу люминесценции. Как видно из Таблицы 4, наибольшее различие квантовых выходов люминесценции при возбуждении на длине волны 147 нм и 165 нм наблюдается как раз для разветвленных алканов, что

может служить косвенным подтверждением более эффективного распада катион-радикалов разветвленных алканов в условиях рентгеновского облучения раствора. В работе [202] приведены квантовые выходы продуктов фотолиза изookтана, которые равны 0,08; 0,17; 0,36 и 0,05 для H_2 , CH_4 , C_4H_{10} и C_5H_{10} , соответственно. Именно с эффективным распадом возбужденной молекулы изookтана авторы связывают очень низкий квантовый выход эмиссии данного алкана. Аналогично, в работе [207] эффективным распадом возбужденных молекул разветвленных алканов объяснялось укорочение времени жизни возбужденного состояния, например, сквалана ($\tau_\phi = 1,4$ нс), по сравнению с линейными алканами со сравнимой длиной основной цепи, такими как *n*-гексадекан ($\tau_\phi = 5,2$ нс). Возможность эффективного образования алкенов, а также продуктов разрыва C-C связи при рентгеновском облучении изookтана также обсуждалась в работах [198, 199].

Связь величины магнитного эффекта с долей спин-коррелированных ион-радикальных пар приведена в работе [66]:

$$\theta = \frac{\chi_\Sigma}{1 - (4\rho_0 - 1)(\chi_\Sigma + 1)}, \quad (4.1)$$

где θ – доля спин-коррелированных ион-радикальных пар, χ_Σ – величина магнитного эффекта (в исследуемой системе *n*-трифторметилтолан – ДМА использовалась полоса эмиссии эксиплекса, которая выделяет магниточувствительную рекомбинацию среди всех, в том числе немагниточувствительных процессов, протекающих под рентгеновским облучением), ρ_0 – равновесная населенность синглетных состояний ион-радикальных пар в нулевом магнитном поле. Точное значение ρ_0 не известно, поэтому для расчета доли спин-коррелированных ион-радикальных пар необходимо использовать различные приближения. Предельное значение ρ_0 , равное $1/4$, соответствует случаю, когда спиновая эволюция протекает только внутри ион-радикальной пары, без влияния процессов ион-молекулярного переноса заряда [210]. Если же рекомбинация пары сопровождается процессами переноса заряда, ρ_0 увеличивается. В случае однократного переноса заряда при переходе пары $S^{+\bullet}/A^{-\bullet}$ в пару $D^{+\bullet}/A^{-\bullet}$,

путем захвата дырки с растворителя $S^{+\bullet}$ на молекулу акцептора положительного заряда D значение ρ_0 составляет 5/18 [211]. Многократный перенос заряда приводит к ρ_0 , равному 1/3. Используя данные предельные значения ρ_0 , а также величину магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса для всех использованных алканов, по выражению (4.1) можно получить предельные значения доли спин-коррелированных ион-радикальных пар в исследованных растворителях. Для всех алканов, кроме циклогексана, метилциклогексана и сквалана, значения θ составили примерно $0,19 \pm 0,01$; $0,22 \pm 0,01$ и $0,32 \pm 0,01$, соответственно, для ρ_0 равного 1/4, 5/18 и 1/3. Более быстрый вырожденный электронный обмен катион-радикала растворителя, протекающий в циклогексане, метилциклогексане и сквалане, приводит к заниженным величинам магнитного эффекта и, как следствие, более низкими по сравнению с другими алканами значениями θ ($0,17 \pm 0,01$; $0,20 \pm 0,01$ и $0,28 \pm 0,01$, соответственно), которые могут быть использованы только в качестве нижней границы оценочного значения доли спин-коррелированных ион-радикальных пар.

Полученные значения θ согласуются с литературными значениями, полученными для ряда алканов методами времязрешенного магнитного эффекта (достаточно сложная экспериментальная техника, требующая временного разрешения, типичные значения θ от 0,2 до 0,4 [66, 212]), стационарных магнитных эффектов для не образующих эксиплексы систем, обычно состоящих из молекулы, способной захватывать и электрон, и дырку (значительный вклад в эмиссию дают немагниточувствительные каналы генерации возбужденных состояний, снижая магнитный эффект, типичные значения θ от 0,1 до 0,3 [212-214]), а также анализа амплитуды квантовых биений в системе *n*-терфенил- d_{14} – дифенилсульфид- d_{10} (нечувствителен к нерекombинационным процессам, что гарантирует корректное определение θ , применим только к ограниченному числу растворителей, типичные значения от 0,19 для изооктана до 0,26 для циклогексана [68, 198]).

Предлагаемый способ определения θ путем измерения величины магнитного эффекта в полосе эмиссии эксиплекса в донорно-акцепторной системе с оптимальными для этого люминесцентными характеристиками образующегося возбужденного комплекса является достаточно простым экспериментальным методом, который при этом позволяет выделить магниточувствительную рекомбинацию в отдельную эксиплексную полосу эмиссии, что упрощает корректное определение величины магнитного эффекта, без вклада немагниточувствительных каналов. Кроме того, данный способ возможно использовать в любом растворителе, в котором возможна генерация возбуждения в результате рекомбинации ион-радикальной пары. В свою очередь, определение величины θ является необходимым условием корректного описания спиновой эволюции в нулевом поле (параметр ρ_0), что указывает на актуальность данного исследования величины магнитных эффектов в различных растворителях в контексте радиационной химии.

Таким образом, в данной главе было показано, что полоса эмиссии эксиплекса для систем с варьируемым в диапазоне от 10 пс до 100 нс временем жизни возбужденного состояния акцептора электронов является магниточувствительной. Величина магнитного эффекта уменьшается при увеличении времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора. Это говорит о том, что в системах с достаточно большим временем жизни возбужденного состояния, таких как нафталин – ДМА, существенный вклад в образование эксиплексов вносит немагниточувствительный канал образования эксиплексов через объемную реакцию между ДМА и электронно-возбужденной молекулой нафталина. При этом образование возбужденного нафталина может эффективно проходить путем безызлучательного переноса энергии с молекулы растворителя минуя стадию геминальной рекомбинации. В системах *n*-терфенил – ДМА и дифенилацетилен – ДМА с коротким временем жизни возбужденного состояния рекомбинационный канал образования эксиплекса оказывается единственно возможным, что приводит к тому, что в полосе эмиссии эксиплекса наблюдаются нетипично большие

для радиационно-химических экспериментов величины магнитных эффектов, близкие к максимально возможным в данных экспериментальных условиях. Кроме того, используя замещенную систему *n*-трифторметилтолан – ДМА с еще более удобными спектральными характеристиками эмиссии эксиплекса, показано, как можно определять величины магнитных эффектов в различных по свойствам неполярных растворителях и использовать полученные магнитные эффекты для расчета доли спин-коррелированных ион-радикальных пар в используемом растворителе.

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] 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.
- [2] Molin Yu.N. Radiation chemistry under magnetic fields. Spin coherence effects // in Studies in Physical and Theoretical Chemistry – ed. Jonah C.D., Madhava Rao B.S. – Elsevier, Netherlands, 2001. – Vol. 87. – Ch. 4. – P. 67-82.
- [3] 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.
- [4] Land E.J., Richards J.T., Thomas J.K. Excited states in the nanosecond pulse radiolysis and laser flash photolysis of *N,N*-dimethylaniline // J. Phys. Chem. – 1972. – Vol. 76. – №. 25. – P. 3805-3812.
- [5] Keszthelyi C.P., Bard A.J. Electrogenenerated chemiluminescence. XV. On the formation of excimers and exciplexes in ECL // Chem. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 24. – №. 2. – P. 300-304.
- [6] Ketter J.B., Wightman R.M. Tuning emissive states in electrogenerated chemiluminescence // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – №. 32. – P. 10183-10189.
- [7] Bhattacharyya K., Chowdhury M. Environmental and magnetic field effects on exciplex and twisted charge transfer emission // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – №. 1. – P. 507-535.
- [8] 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.

- [9] Weller A. Photoinduced electron transfer in solution: exciplex and radical ion pair formation free enthalpies and their solvent dependence // *Z. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 133. – №. 1. – P. 93-98.
- [10] Steiner U.E., Ulrich T. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena // *Chem. Rev.* – 1989. – Vol. 89. – №. 1. – P. 51-147.
- [11] Werner H.J., Schulten Z., Schulten K. Theory of the magnetic field modulated geminate recombination of radical ion pairs in polar solvents: Application to the pyrene – *N,N*-dimethylaniline system // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 67. – №. 2. – P. 646-663.
- [12] Jenekhe S.A., Osaheni J.A. Excimers and exciplexes of conjugated polymers // *Science*. – 1994. – Vol. 265. – №. 5173. – P. 765-768.
- [13] Shoustikov A.A., You Y., Thompson M.E. Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes // *J. Select. Topics Quantum Electron.* – 1998. – Vol. 4. – №. 1. – P. 3-13.
- [14] 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.
- [15] Birks J.B., Christophorou L.G. Resonance interactions of fluorescent organic molecules in solution // *Nature*. – 1962. – Vol. 196. – P. 33-35.
- [16] Leonhardt H., Weller A. Elektronenübertragungsreaktionen des angeregten Perylens // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1963. – Vol. 67. – №. 8. – P. 791-795.
- [17] Tavares M.A.F. Excited molecular complexes of aromatic hydrocarbons // *Trans. Faraday Soc.* – 1970. – Vol. 66. – P. 2431-2438.
- [18] Mataga N., Okada T., Ezumi K. Temperature effects on charge transfer fluorescence spectra and mechanisms of charge transfer interactions in the excited electronic state // *Mol. Phys.* – 1966. – Vol. 10. – №. 2. – P. 201-202.

- [19] Mataga N., Okada T., Yamamoto N. Electronic processes in hetero-excimer and the mechanism of fluorescence quenching // Chem. Phys. Lett. – 1967. – Vol. 1. – №. 4. – P. 119-121.
- [20] Geiger M.W., Turro N.J. Pyrene fluorescence lifetime as a probe for oxygen penetration of micelles // Photochem. Photobiol. – 1975. – Vol. 22. – №. 6. – P. 273-276.
- [21] Chandross E.A., Ferguson J. Mixed excimer fluorescence; the importance of charge transfer interaction // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 47. – №. 8. – P. 2257-2261.
- [22] Birks J.B., Munro I.H. The fluorescence lifetimes of aromatic molecules // in Progress in reaction kinetics, Vol. 4. – ed. Porter G. – Pergamon Press, Oxford, 1969. – P. 239-303.
- [23] Lee Y.H., Lee M. Structure and solvent dependence of the exciplex formation and dissociation of anthracene *N,N*-dimethylaniline derivatives in *n*-alkane solvents // Bull. Korean Chem. Soc. – 1997. – Vol. 18. – №. 10. – P. 1054-1056.
- [24] Knight A.E.W., Selinger B.K. Time resolution of exciplex formation on a nanosecond scale // Chem. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 10. – №. 1. – P. 43-48.
- [25] Berlman I.B., Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules // Academic Press, New York – 1971. – 467 P.
- [26] Harman P.J., Nott P.R., Selinger B.K. Exciplex fluorescence in heterocycle acceptor complexes // Aust. J. Chem. – 1977. – Vol. 30. – №. 9. – P. 1875-1882.
- [27] Honner J.R., Nott P.R., Selinger B.K. Molecular interactions in the spectra of diaza-aromatics // Aust. J. Chem. – 1974. – Vol. 27. – №. 8. – P. 1613-1616.
- [28] Horrocks D.L. Excimer emission from derivatives of 2-phenyl-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 50. – №. 11. – P. 4962-4966.
- [29] Lami H., Laustrait G. Excimer formation with polar molecules: oxazole and oxadiazole derivatives // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 48. – №. 4. – P. 1832-1840.

- [30] Berlman I.B. Transient dimer formation by 2,5-diphenyloxazole // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 34. – №. 3. – P. 1083-1084.
- [31] Hirayama F., Lipsky S. Excimer fluorescence of benzene and its alkyl derivatives concentration and temperature dependence // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 51. – №. 5. – P. 1939-1951.
- [32] Hirayama F. Intramolecular excimer formation. I. Diphenyl and triphenyl alkanes // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42. – №. 9. – P. 3163-3171.
- [33] Johnson G.E. Intramolecular excimer formation in carbazole double molecules // J. Chem. Phys. – 1974. – Vol. 61. – №. 8. – P. 3002-3008.
- [34] Johnson G.E. Intramolecular excimer formation in 1,3-bis(*N*-carbazolyl)propane: Solvent viscosity effects // J. Chem. Phys. – 1975. – Vol. 63. – №. 9. – P. 4047-4053.
- [35] Itoh M., Fuke K., Kobayashi S. Direct observation of intramolecular anthracene excimer in 1,3-dianthrylpropane // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – №. 2. – P. 1417-1418.
- [36] Chandross E.A., Dempster C.J. Intramolecular excimer formation and fluorescence quenching in dinaphthylalkanes // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 92. – №. 12. – P. 3586-3593.
- [37] Wang S., Bazan G.C. Exciplex formation with distyrylbenzene derivatives and *N,N*-dimethylaniline // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 333. – №. 6. – P. 437-443.
- [38] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers // Nature. – 1990. – Vol. 347. – №. 6293. – P. 539-541.
- [39] Van S.P., Hammond G.S. Amine quenching of aromatic fluorescence and fluorescent exciplexes // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100. – №. 12. – P. 3895-3902.
- [40] Hui M.H., Ware W.R. Exciplex photophysics. V. The kinetics of fluorescence quenching of anthracene by *N,N*-dimethylaniline in cyclohexane // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – №. 16. – P. 4718-4727.

- [41] Cheung S.T., Ware W.R. Exciplex photophysics. 7. Steric effects in exciplex photophysics // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87. – №. 3. – P. 466-473.
- [42] Köhler G. Fluorescence spectroscopic and kinetic study of triethylamine exciplex formation with ethanol // J. Photochem. – 1986. – Vol. 35. – №. 2. – P. 189-207.
- [43] Herbrich R.P., Schmidt R. Investigation of the pyrene/*N,N'*-diethylaniline exciplex by photoacoustic calorimetry and fluorescence spectroscopy // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2000. – Vol. 133. – №. 3. – P. 149-158.
- [44] Wegewijs B., Verhoeven J.W., Braslavsky S.E. Volume changes associated with intramolecular exciplex formation in a semiflexible donor-bridge-acceptor compound // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – №. 21. – P. 8890-8894.
- [45] Frederichs B., Staerk H. Energy splitting between triplet and singlet exciplex states determined with E-type delayed fluorescence // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 460. – №. 1. – P. 116-118.
- [46] Levin P.P., Kuz'min V.A. Triplet exciplexes of chloranil with methylated benzenes // B. Acad. Sci. USSR Ch. – 1986. – Vol. 35. – №. 6. – P. 1303-1305.
- [47] Kuzmin V.A., Darmanyany A.P., Levin P.P. Laser photolysis study of the spectral-kinetic characteristics of short-lived triplet exciplexes and the mechanism of atomic hydrogen transfer in the course of 2,6-diphenyl-1,4-benzoquinone triplet quenching with aromatic amines // Chem. Phys. Lett. – 1979. – Vol. 63. – №. 3. – P. 509-514.
- [48] Lewis F.D., Ho T.I. *trans*-Stilbene-amine exciplexes. Photochemical addition of secondary and tertiary amines to stilbene // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – №. 24. – P. 7991-7996.
- [49] Lewis F.D., Hoyle C.E. The diphenylvinylene carbonate-diene exciplex. Solvent dependence of radiative and nonradiative decay processes // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – №. 14. – P. 4338-4340.
- [50] Kubota T., Sakurai H. The photoaddition of stilbene to pyrrole // Chem. Lett. – 1972. – Vol. 1. – №. 10. – P. 923-926.

- [51] Boshi R., Murell J.N., Schmidt W. Photoelectron spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 54. – P. 116-126.
- [52] Mataga N., Myrata Y. Electron donor-acceptor interactions in the fluorescent state of tetracyanobenzene-aromatic hydrocarbon complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91. – №. 12. – P. 3144-3152.
- [53] Okada T., Matsui H., Oohari H., Matsumoto H., Mataga N. Heat of formation and the structure of pyrene – *N,N*-dimethylaniline heteroexcimer // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 49. – №. 10. – P. 4717-4719.
- [54] Rehm D., Weller A. Bindungszustand und fluoreszenzspektren von heteroexcimeren // Z. Phys. Chem. N. F. – 1970. – Vol. 69. – №. 3-4. – P. 183-200.
- [55] Beens H., Knibbe H., Weller A. Dipolar nature of molecular complexes formed in the excited state // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 47. – №. 3. – P. 1183-1185.
- [56] Forster R. Ionization potentials of electron donors // Nature. – 1959. – Vol. 183. – P. 1253.
- [57] Wacks M.E., Dibeler V.H. Electron impact studies of aromatic hydrocarbons. I. Benzene, naphthalene, anthracene, and phenanthrene // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31. – №. 6. – P. 1557-1563.
- [58] Azumi T., Armstrong A.T., McGlynn S.P. Energy of excimer luminescence. II. Configuration interaction between molecular exciton states and charge resonance states // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 41. – №. 12. – P. 3839-3853.
- [59] Briegleb G., Czekalla J. Die Bestimmung von Ionisierungsenergien aus den Spektren von Elektronenubergangskomplexen // Z. Elektrochem. – 1959. – Vol. 63. – P. 6.
- [60] Tavares M.A.F. On the intermolecular interaction in π -exciplexes of aromatic hydrocarbons with amines // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – №. 1. – P. 43-47.

- [61] Mozumder A. Charged particle tracks and their structure // in *Advances in Radiation Chemistry* – ed. Burton M., Magee J.L. – Wiley (Interscience), New York, 1969. – P. 1-102.
- [62] Shkrob I.A., Sauer Jr M.C., Trifunac A.D. Radiation chemistry of organic liquids: Saturated hydrocarbons // in *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* – ed. Jonah C.D., Madhava Rao B.S. – Elsevier, Netherlands, 2001. – Vol. 87. – Ch. 9. – P. 175-221.
- [63] Fano U. Studies of slow electron action on condensed media // *Radiat. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 32. – №. 1. – P. 95-97.
- [64] Stoneham T.A., Ethridge D.R., Meisels G.G. Precise measurements of W , the mean energy required for ion-pair formation in gases. I. Alkanes // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 54. – №. 9. – P. 4054-4059.
- [65] Hummel A., Bartczak W.M. The contribution of multiple ion pairs to ion recombination in irradiated nonpolar liquids; a computer simulation study // *Int. J. Rad. Appl. Instrum. Part C. Radiat. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 32. – №. 1. – P. 137-142.
- [66] LaVerne J.A., Brocklehurst B. Magnetic field effects on the solute luminescence of alkane solutions irradiated with heavy ions // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – №. 5. – P. 1682-1688.
- [67] Lozovoy V.V., Anishchik S.V., Medvedev N.N., Anisimov O.A., Molin Yu.N. Monte Carlo modelling of radical-ion recombination in multiparticle tracks // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 167. – №. 1-2. – P. 122-128.
- [68] Anishchik S.V., Usov O.M., Anisimov O.A., Molin Yu.N. Study of a fraction of spin-correlated pairs in radiation spurs by the methods of time-resolved magnetic field effects and quantum beats // *Radiat. Phys. Chem.* – 1998. – Vol. 51. – №. 1. – P. 31-36.
- [69] Tachiya M. Theory of delayed geminate recombination // *Radiat. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 30. – №. 2. – P. 343-349.
- [70] Borovkov V.I., Velizhanin K.A. The effect of encounters involving ions, excited molecules, and neutral radicals in a track on the delayed fluorescence of

- irradiated alkane solutions // Radiat. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 76. – №. 6. – P. 988-997.
- [71] Borovkov V.I., Velizhanin K.A. Experimental and computer simulation study of delayed fluorescence decay from irradiated n-dodecane solutions of TMPD // Radiat. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 76. – №. 6. – P. 998-1010.
- [72] Brocklehurst B. Model calculations on hydrocarbon radiolysis. Part 1. – Spin correlation effects in pure alkanes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1992. – Vol. 88. – №. 2. – P. 167-175.
- [73] Green N.J.B., Pilling M.J., Pimblott S.M. Stochastic models of short-time kinetics in irradiated liquids // Int. J. Rad. Appl. Instrum. Part C. Radiat. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 34. – №. 1. – P. 105-114.
- [74] Holroyd R.A., Sham T.K. Ion yields in hydrocarbon liquids exposed to X-rays of 5-30-keV energy // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89. – №. 13. – P. 2909-2913.
- [75] Desrosiers M.F., Trifunac A.D. Detection of aromatic radical cation aggregates in pulse radiolysis in alkane solutions. Time-resolved fluorescence detected magnetic resonance // Chem. Phys. Lett. – 1985. – Vol. 121. – №. 4-5. – P. 382-385.
- [76] Okazaki M., Tai Y., Nakagaki R., Nunome K., Toriyama K. Excimer formation of pyrene as a probe to investigate the recombination of geminate pairs: ODESr and fluorescence study of dilute pyrene in squalane // Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 166. – №. 3. – P. 227-232.
- [77] Okazaki M., Tai Y., Nunome K., Toriyama K. Excimer formation of pyrene as a probe to investigate the recombination of geminate pairs: effect of multicomponent recombination on Stern-Volmer plot // Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 171. – №. 5-6. – P. 537-541.
- [78] Tagawa S., Washio M., Hayashi N., Tabata Y. Pulse radiolysis studies on radiation resistance of epoxy resin // J. Nuclear Mater. – 1985. – Vol. 133. – P. 785-787.

- [79] Tagawa S., Schnabel W., Washio M., Tabata Y. Picosecond pulse radiolysis and laser flash photolysis studies on polymer degradation of polystyrene and poly- α -methylstyrene // *Radiat. Phys. Chem.* – 1981. – Vol. 18. – №. 5. – P. 1087-1095.
- [80] Al-Jarrah M., Brocklehurst B., Evans M. Excimer emission in the thermoluminescence of gamma-irradiated hydrocarbon glasses: some new spectra // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2: Molecular and Chemical Physics.* – 1976. – Vol. 72. – P. 1921-1924.
- [81] Brocklehurst B., Russell R.D. Ion recombination in γ -irradiated naphthalene solutions // *Trans. Faraday Soc.* – 1969. – Vol. 65. – P. 2159-2167.
- [82] Brocklehurst B., Bull D.C., Evans M., Scott P.M., Stanney G. Excimer fluorescence of trans-stilbene and diphenylacetylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97. – №. 11. – P. 2977-2978.
- [83] Brocklehurst B. Thermoluminescence of gamma-irradiated hydrocarbon glasses // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* . – 1974. – Vol. 6. – №. 5. – P. 483-495.
- [84] Badger B., Brocklehurst B., Russell R.D. The naphthalene dimer cation // *Chem. Phys. Lett.* – 1967. – Vol. 1. – №. 4. – P. 121-124.
- [85] Holroyd R.A., Wishart J.F., Nishikawa M., Itoh K. Reactions of charged species in supercritical xenon as studied by pulse radiolysis // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – №. 30. – P. 7281-7287.
- [86] Kubota S., Nakamoto A., Takahashi T., Hamada T., Shibamura E., Miyajima M., Masuda K., Doke T. Recombination luminescence in liquid argon and in liquid xenon // *Phys. Rev. B.* – 1978. – Vol. 17. – №. 6. – P. 2762-2765.
- [87] Morikawa E., Reininger R., Gürtler P., Saile V., Laporte P. Argon, krypton, and xenon excimer luminescence: From the dilute gas to the condensed phase // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 91. – №. 3. – P. 1469-1477.
- [88] Electrogenenerated chemiluminescence // ed. Bard A.J. – Marcel Dekker Inc., New York – 2004. – 540 P.
- [89] Faulkner L.R., Glass R.S. Electrochemiluminescence // in *Chemical and Biological Generation of Excited States* – ed. Adam W., Cilento G. – Academic Press, New York, 1982. – P. 191-227.

- [90] Park S.M., Bard A.J. Electrogenated chemiluminescence. The production of benzophenone phosphorescence in fluid solution by radical ion reaction // Chem. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 38. – №. 2. – P. 257-262.
- [91] Faulkner L.R., Freed D.J. Mechanisms of chemiluminescent electron-transfer reactions. II. Triplet yield of electron transfer in the fluoranthene-10-methylphenothiazine system // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93. – №. 15. – P. 3565-3568.
- [92] Freed D.J., Faulkner L.R. Near unit efficiency of triplet production in an electron-transfer reaction // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94. – №. 13. – P. 4790-4792.
- [93] Slaterbeck A.F., Meehan T.D., Gross E.M., Wightman R.M. Selective population of excited states during electrogenerated chemiluminescence with 10-methylphenothiazine // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – №. 23. – P. 6088-6095.
- [94] Faulkner L.R., Bard A.J. Electrogenated chemiluminescence. IV. Magnetic field effects on the electrogenerated chemiluminescence of some anthracenes // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91. – №. 1. – P. 209-210.
- [95] Faulkner L.R., Tachikawa H., Bard A.J. Electrogenated chemiluminescence. VII. Influence of an external magnetic field on luminescence intensity // J. Am. Chem. Soc. – 1972. – Vol. 94. – №. 3. – P. 691-699.
- [96] Tachikawa H., Bard A.J. Electrogenated chemluminescence. Effect of solvent and magnetic field on ECL of rubrene systems // Chem. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 26. – №. 2. – P. 246-251.
- [97] Park S.M., Bard A.J. Electrogenated chemiluminescence. XXII. Generation of exciplexes in the radical ion reaction // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97. – №. 11. – P. 2978-2985.
- [98] Weller A., Zachariasse K. Direct hetero-excimer formation from radical ions // Chem. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 10. – №. 5. – P. 590-594.

- [99] Armstrong N.R., Wightman R.M., Gross E.M. Light-emitting electrochemical processes // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 52. – №. 1. – P. 391-422.
- [100] Ritchie E.L., Pastore P., Wightman R.M. Free energy control of reaction pathways in electrogenerated chemiluminescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – №. 49. – P. 11920-11925.
- [101] Tokel-Takvoryan N.E., Hemingway R.F., Bard A.J. Electrogenerated chemiluminescence. XIII. Electrochemical and ECL studies of ruthenium chelates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95. – №. 20. – P. 6582-6589.
- [102] Xu X., Shreder K., Iverson B.L., Bard A.J. Generation by electron transfer of an emitting state not observed by photoexcitation in a linked $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ – Methyl viologen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – №. 15. – P. 3656-3660.
- [103] Faulkner L.R., Freed D.J. Mechanisms of chemiluminescent electron-transfer reactions. I. Role of the triplet state in energy-deficient systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 93. – №. 9. – P. 2097-2102.
- [104] Maloy J.T., Bard A.J. Electrogenerated chemiluminescence. VI. Efficiency and mechanisms of 9,10-diphenylanthracene, rubrene, and pyrene systems at a rotating-ring-disk electrode // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 93. – №. 23. – P. 5968-5981.
- [105] Weller A., Zachariasse K. Chemiluminescence from chemical oxidation of aromatic anions // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46. – №. 12. – P. 4984-4985.
- [106] Weller A., Zachariasse K. Chemiluminescence from radical ion recombination // in *Molecular Luminescence* – ed. Lim E.C. – Benjamin, New York, 1969. – P. 895-905.
- [107] Weller A., Zachariasse K. Chemiluminescence from radical ion recombination. Experimental evidence for triplet—triplet annihilation mechanism // *Chem. Phys. Lett.* – 1971. – Vol. 10. – №. 2. – P. 197-200.

- [108] Weller A., Zachariasse K. Determination of chemiluminescence quantum yields of radical ion reactions // Chem. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 10. – №. 2. – P. 424-427.
- [109] Naqvi K.R., Wild U.P. Room temperature fluorescence of the diphenyl ketyl radical // Chem. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 46. – №. 3. – P. 570-574.
- [110] Hemingway R.E., Park S.M., Bard A.J. Electrogenerated chemiluminescence. XXI. Energy transfer from an exciplex to a rare earth chelate // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97. – №. 1. – P. 200-201.
- [111] Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Лешина Т.В., Камха М.А., Шеин М.И., Молин Ю.Н. Влияние магнитного поля на радикальные реакции // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т. 16. – №. 6. – С. 599-602.
- [112] Schulten Z., Schulten K. The generation, diffusion, spin motion, and recombination of radical pairs in solution in the nanosecond time domain // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 66. – №. 10. – P. 4616-4634.
- [113] Brocklehurst B. Spin correlation in the geminate recombination of radical ions in hydrocarbons. Part I: theory of the magnetic field effect // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2: Molecular and Chemical Physics. – 1976. – Vol. 72. – P. 1896-1884.
- [114] Weller A., Nolting F., Staerk H. A quantitative interpretation of the magnetic field effect on hyperfine-coupling-induced triplet formation from radical ion pairs // Chem. Phys. Lett. – 1983. – Vol. 96. – №. 1. – P. 24-27.
- [115] Weller A. Mechanism and spindynamics of photoinduced electron transfer reactions // Z. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 130. – №. 2. – P. 129-138.
- [116] Closs G.L. Mechanism explaining nuclear spin polarizations in radical combination reactions // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91. – №. 16. – P. 4552-4554.
- [117] Kaptein R., Oosterhoff J.L. Chemically induced dynamic nuclear polarization II: (Relation with anomalous ESR spectra) // Chem. Phys. Lett. – 1969. – Vol. 4. – №. 4. – P. 195-197.

- [118] Petrov N.K., Shushin A.I., Frankevich E.L. Solvent effect on magnetic field modulation of exciplex fluorescence in polar solutions // Chem. Phys. Lett. – 1981. – Vol. 82. – №. 2. – P. 339-343.
- [119] Kattnig D.R., Rosspeintner A., Grampp G. Magnetic field effects on exciplex-forming systems: the effect on the locally excited fluorophore and its dependence on free energy // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13. – №. 8. – P. 3446-3460.
- [120] Richert S., Rosspeintner A., Landgraf S., Grampp G., Vauthey E., Kattnig D.R. Time-resolved magnetic field effects distinguish loose ion pairs from exciplexes // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135. – №. 40. – P. 15144-15152.
- [121] Petrov N.K., Alfimov M.V., Budyka M.F., Gavrishova T.N., Staerk H. Intramolecular electron hopping in double carbazole molecules studied by the fluorescence-detected magnetic field effect // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103. – №. 48. – P. 9601-9604.
- [122] Petrov N.K., Borisenko V.N., Alfimov M.V., Fiebig T., Staerk H. Fluorescence-detected magnetic field effects in exciplex systems containing azacrown ethers as electron donor // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – №. 16. – P. 6368-6370.
- [123] Петров Н.Х., Франкевич Е.Л. Влияние полярности растворителя на магнитную модуляцию флуоресценции возбужденных комплексов с переносом заряда // Хим. Выс. Энергий. – 1981. – Т. 15. – №. 6. – С. 531-536.
- [124] Levin P.P., Pluzhnikov P.F., Kuzmin V.A. Bell-shaped energy gap dependence for electron transfer rate in triplet exciplexes // Chem. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 147. – №. 2-3. – P. 283-287.
- [125] Levin P.P., Raghavan P.K.N., Kuzmin V.A. Magnetic field effect in the decay kinetics of charge transfer triplet exciplexes // Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 167. – №. 1-2. – P. 67-72.
- [126] Левин П.П., Худяков И.В., Кузьмин В.А. Динамика клеточного эффекта при рекомбинации радикальных пар, родившихся в триплетном

- состоянии, влияние магнитного поля // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 288. – №. 3. – С. 661-664.
- [127] Lavrik N.L. Delayed fluorescence of pyrene-diethylaniline exciplexes in methanol // J. Mol. Struct. – 1984. – Vol. 115. – №. – P. 477-480.
- [128] Lavrik N.L., Molin Y.N. Time-Resolved magnetic field effects in the recombination products of geminate triplet pairs for electron phototransfer reactions // Int. J. Quantum Chem. – 1991. – Vol. 40. – №. S25. – P. 387-399.
- [129] Lavrik N.L., Nechaev O.V. Magnetic modulation of fluorescence from radical-ion pair recombination products generated by photoinduced electron transfer reactions in polar media // Chem. Phys. – 1988. – Vol. 124. – №. 2. – P. 273-289.
- [130] Nechaev O.V., Lavrik N.L. Luminescence of the pyrene/N,N-diethylaniline triplet exciplex in methanol at room temperature // Theor. Exp. Chem. – 1990. – Vol. 25. – №. 5. – P. 573-576.
- [131] Fedorenko S.G., Burshtein A.I. Kinetics of exciplex formation/dissipation in reaction following Weller Scheme II // J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 141. – №. 11. – P. 114504.
- [132] Petrova M.V., Burshtein A.I. Reversible charge separation followed by exciplex formation // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113. – №. 11. – P. 2405-2414.
- [133] Nolting F., Staerk H., Weller A. Magnetic field effect on the hyperfine-induced triplet formation in systems undergoing donor to radical pair electron transfer // Chem. Phys. Lett. – 1982. – Vol. 88. – №. 6. – P. 523-527.
- [134] Mac M., Uchacz T., Danel A., Miranda M.A., Paris C., Pischel U. Intramolecular exciplexes based on benzoxazole: photophysics and applications as fluorescent cation sensors // Photochem. Photobiol. Sci. – 2008. – Vol. 7. – №. 5. – P. 633-641.
- [135] Marcus R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I // J. Chem. Phys. – 1956. – Vol. 24. – №. 5. – P. 966-978.

- [136] Staerk H., Kühnle W., Treichel R., Weller A. Magnetic field dependence of intramolecular exciplex formation in polymethylene-linked A-D systems // Chem. Phys. Lett. – 1985. – Vol. 118. – №. 1. – P. 19-24.
- [137] Tanimoto Y., Okada N., Itoh M., Iwai K., Sugioka K., Takemura F., Nakagaki R., Nagakura S. Magnetic field effects on the fluorescence of intramolecular electron-donor-acceptor systems // Chem. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 136. – №. 1. – P. 42-46.
- [138] Tanimoto Y., Hasegawa K., Okada N., Itoh M., Iwai K., Sugioka K., Takemura F., Nakagaki R., Nagakura S. Magnetic field effects on the intra- and intermolecular exciplex fluorescence of phenanthrene and dimethylaniline // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93. – №. 9. – P. 3586-3594.
- [139] Grant A.I., McLauchlan K.A., Nattras S.R. An experimental method for the study of the effects of magnetic and microwave fields on radical recombination reactions // Mol. Phys. – 1985. – Vol. 55. – №. 3. – P. 557-569.
- [140] Anishchik S.V., Lavrik N.L. Time-resolved magnetic field effects in exciplex systems under X-irradiation // Proceedings of 4th working meeting on radiation interaction – Leipzig, DDR – 1987. – P. 557-561.
- [141] Anishchik S.V., Lavrik N.L., Anisimov O.A., Molin Y.N. Time-resolved magnetic field effects in recombination of the radical ion pairs in polar liquids // Proceedings of 4th working meeting on radiation interaction – Leipzig, DDR – 1987. – P. 541-546.
- [142] Лаврик Н.Л., Молин Ю.Н. Временная зависимость магнитной модуляции флуоресценции эксиплексов пирена с диэтиланилином в метаноле // Хим. Выс. Энергий. – 1984. – Т. 18. – №. 2. – С. 136-140.
- [143] Okazaki M., Tai Y., Nunome K., Toriyama K., Nagakura S. Hyperfine versus relaxation mechanisms of the magnetic field effect on recombination fluorescence of geminate pairs // Chem. Phys. – 1992. – Vol. 162. – №. 1. – P. 177-188.
- [144] Tai Y., Okazaki M., Toriyama K. Optically detected electron paramagnetic resonance and fluorescence study on geminate ion recombination in low-density

- polyethylene doped with pyrene // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1992. – Vol. 88. – №. 1. – P. 23-27.
- [145] Okazaki M., Toriyama K., Tai Y., Nunome K. Excimer formation of pyrene as a probe to investigate the recombination of geminate pairs: the effect of charge hopping process on fluorescence and ODESr spectra in X-irradiated ethylene propylene rubber doped with pyrene // Appl. Magn. Reson. – 1990. – Vol. 1. – №. 2. – P. 213-229.
- [146] Соколик И.А., Франкевич Е.Л. Влияние магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах // УФН. – 1973. – Т. 111. – №. 10. – С. 261-288.
- [147] Франкевич Е.Л., Балабанов Е.И. Новый эффект увеличения фотопроводимости полупроводников в слабом магнитном поле // Письма в ЖЭТФ. – 1965. – Т. 1. – №. 6. – С. 33-37.
- [148] Frankevich E.L. Paramagnetic excitons and their role in photoconductivity and fluorescence of anthracene and tetracene // Discuss. Faraday Soc. – 1971. – Vol. 51. – P. 37-47.
- [149] Frankevich E.L., Rumyantsev B.M. New type of magnetically sensitive fluorescence produced by excitation of tetracene on the surface of an anthracene crystal // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1972. – Vol. 63. – P. 2015-2024.
- [150] Франкевич Е.Л. О природе нового эффекта изменения фотопроводимости органических полупроводников в магнитном поле // ЖЭТФ. – 1966. – Т. 50. – №. 5. – С. 1226-1234.
- [151] Ern V., Merrifield R.E. Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals // Phys. Rev. Lett. – 1968. – Vol. 21. – №. 9. – P. 609-611.
- [152] Delannoy P., Schott M. High-field anisotropies in the effect of magnetic field on dc photoconductivity of anthracene and tetracene // Phys. Lett. A. – 1969. – Vol. 30. – №. 6. – P. 357-358.
- [153] Geacintov N.E., Pope M., Fox S. Magnetic field effects on photo-enhanced currents in organic crystals // J. Phys. Chem. Sol. – 1970. – Vol. 31. – №. 6. – P. 1375-1379.

- [154] Франкевич Е.Л., Соколик И.А., Румянцев Б.М. Инжекция носителей тока и ее связь с фотопроводимостью антрацена // Хим. Выс. Энергий – 1971. – Т. 5. – С. 353-354.
- [155] Spichtig J., Bulska H., Labhart H. Influence of a magnetic field on delayed fluorescence of aromatic hydrocarbons in solution. I. Dependence on temperature, solvent and solute // Chem. Phys. – 1976. – Vol. 15. – №. 2. – P. 279-293.
- [156] Wyrsh D., Labhart H. Magnetic field effects on P-type delayed fluorescence of 1,2-benzanthracene in solution // Chem. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 8. – №. 2. – P. 217-219.
- [157] Lendi K., Gerber P., Labhart H. Influence of a magnetic field on delayed fluorescence of aromatic hydrocarbons in solution. II. A theoretical approach // Chem. Phys. – 1976. – Vol. 18. – №. 3-4. – P. 449-468.
- [158] Lendi K., Gerber P., Labhart H. Influence of a magnetic field on delayed fluorescence of aromatic hydrocarbons in solution. III. Application of perturbation theory // Chem. Phys. – 1977. – Vol. 20. – №. 1. – P. 145-151.
- [159] Santhanam K.S.V., Bard A.J. Chemiluminescence of electrogenerated 9,10-diphenylanthracene anion radical // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – №. 1. – P. 139-140.
- [160] Tachikawa H., Bard A.J. Electrogenerated chemiluminescence. Effect of a magnetic field on the delayed fluorescence and ECL of several systems involving excimers or exciplexes // Chem. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 26. – №. 4. – P. 568-573.
- [161] Tachikawa H., Bard A.J. Effect of concentration and magnetic field of radical ion (Wurster's blue cation and benzoquinone anion) quenching of anthracene triplets in fluid solution // Chem. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 26. – №. 1. – P. 10-15.
- [162] Johnson R.C., Merrifield R.E., Avakian P., Flippen R.B. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in molecular crystals // Phys. Rev. Lett. – 1967. – Vol. 19. – №. 6. – P. 285-287.

- [163] Faulkner L.R., Bard A.J. Magnetic field effects on anthracene triplet-triplet annihilation in fluid solutions // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91. – №. 23. – P. 6495-6497.
- [164] Johnson R.C., Merrifield R.E. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 1. – №. 2. – P. 896-902.
- [165] Merrifield R.E. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 48. – №. 9. – P. 4318-4319.
- [166] 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.
- [167] 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.
- [168] 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. – С. 638-641.
- [169] Kalneus E.V., Stass D.V., Grishin Y.A. Yoke-free magnetic system for low field studies in magnetically affected reaction yield spectroscopy // Rev. Sci. Instrum. – 2005. – Vol. 76. – №. 8. – P. 084102.
- [170] Kasymdzhanov M.A., Khabibullaev P.K., Kurbanov S.S. Nanosecond duration broadband luminescence of quartz glasses // Turk. J. Phys. – 1998. – Vol. 22. – №. 6. – P. 475-480.
- [171] Stephens R.D., Castro C.E. The substitution aryl iodides with cuprous acetylides. A synthesis of tolanes and heterocyclics // J. Org. Chem. – 1963. – Vol. 28. – №. 12. – P. 3313-3315.

- [172] Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – Vol. 16. – №. 50. – P. 4467-4470.
- [173] Tretyakov E.V., Knight D.W., Vasilevsky S.F. Peculiarities of copper(I)- and palladium-catalyzed cross-coupling of terminal alkynes with vicinal amino- and (*N*-acetylamino)-iodopyrazoles. Synthesis of alkynylaminopyrazoles // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1999. – №. 24. – P. 3713-3720.
- [174] Csékei M., Novák Z., Kotschy A. Ethynyl-cyclohexanol: an efficient acetylene surrogate in Sonogashira coupling // *Tetrahedron.* – 2008. – Vol. 64. – №. 6. – P. 975-982.
- [175] Nájera C., Gil-Moltó J., Karlström S., Falvello L.R. Di-2-pyridylmethylamine-based palladium complexes as new catalysts for Heck, Suzuki, and Sonogashira reactions in organic and aqueous solvents // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5. – №. 9. – P. 1451-1454.
- [176] Thakur K.G., Sekar G. Copper(I)-catalyzed Caryl-Calkynyl bond formation of aryl iodides with terminal alkynes // *Synthesis.* – 2009. – №. 16. – P. 2785-2789.
- [177] Blatt E., Treloar F.E., Ghiggino K.P., Gilbert R.G. Viscosity and temperature dependence of fluorescence lifetimes of anthracene and 9-methylantracene // *J. Phys. Chem.* – 1981. – Vol. 85. – №. 19. – P. 2810-2816.
- [178] McCullough J.J. Photoadditions of aromatic compounds // *Chem. Rev.* – 1987. – Vol. 87. – №. 4. – P. 811-860.
- [179] Kjaer A.M., Ulstrup J. Solvent bandwidth dependence and band asymmetry features of charge-transfer transitions in *N*-pyridinium phenolates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109. – №. 7. – P. 1934-1942.
- [180] Kuzmin M.G., Soboleva I.V., Dolotova E.V. The behavior of exciplex decay processes and interplay of radiationless transition and preliminary reorganization mechanisms of electron transfer in loose and tight pairs of reactants // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. – №. 2. – P. 206-215.

- [181] Borovkov V.I., Ivanishko I.S. Pre-recombination quenching of the radiation induced fluorescence as the approach to study kinetics of ion-molecular reactions // *Radiat. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 80. – №. 4. – P. 540-547.
- [182] Becker H.G., Böttcher H., Dietz F., Rehorek D., Roewer G., Schiller K., Timpe H.J., Einführung in die Photochemie // Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin – 1991. – 503 P.
- [183] Ferrante C., Kensy U., Dick B. Does diphenylacetylene (tolan) fluoresce from its second excited singlet state? Semiempirical MO calculations and fluorescence quantum yield measurements // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – №. 51. – P. 13457-13463.
- [184] Hirata Y., Okada T., Mataga N., Nomoto T. Picosecond time-resolved absorption spectrum measurements of the higher excited singlet state of diphenylacetylene in the solution phase // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – №. 16. – P. 6559-6563.
- [185] Okuyama K., Hasegawa T., Ito M., Mikami N. Electronic spectra of tolan in a supersonic free jet: large-amplitude torsional motion // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88. – №. 9. – P. 1711-1716.
- [186] Saltiel J., Kumar V.R. Photophysics of diphenylacetylene: light from the “dark state” // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – Vol. 116. – №. 43. – P. 10548-10558.
- [187] Amatatsu Y., Hosokawa M. Theoretical study on the photochemical behavior of diphenylacetylene in the low-lying excited states // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – Vol. 108. – №. 46. – P. 10238-10244.
- [188] Rosseto R., Vargas M.D., Del Nero J. Theoretical modeling of alkynes // *Int. J. Quantum Chem.* – 2003. – Vol. 95. – №. 2. – P. 137-143.
- [189] Wierzbicka M., Bylinska I., Czaplewski C., Wiczak W. Experimental and theoretical studies of the spectroscopic properties of simple symmetrically substituted diphenylacetylene derivatives // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – №. 37. – P. 29294-29303.

- [190] Hirata Y., Okada T., Nomoto T. Higher excited singlet state of diphenylacetylene in solution phase // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 209. – №. 4. – P. 397-402.
- [191] Tweeten D.W., Lee K., Lipsky S. Dependence on solute concentration of the efficiency of scavenging of electrons in recombining geminate ion pairs // Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C. Radiat. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 34. – №. 5. – P. 771-779.
- [192] Rothman W., Hirayama F., Lipsky S. Fluorescence of saturated hydrocarbons. III. Effect of molecular structure // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 58. – №. 4. – P. 1300-1317.
- [193] Choi H.T., Haglund J.A., Lipsky S. Dependence on scavenger concentration of the efficiency of quenching geminate-ion recombination fluorescence of saturated hydrocarbon liquids // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87. – №. 9. – P. 1583-1589.
- [194] Jonah C.D., Sauer Jr M.C. Unification of electron scavenging and fluorescence quenching results in cyclohexane radiolysis. Evidence for the importance of excited ions // Int. J. Rad. Appl. Instrum. Part C. Radiat. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 34. – №. 4. – P. 497-501.
- [195] Brouwer A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 2011. – Vol. 83. – №. 12. – P. 2213-2228.
- [196] Shinsaka K., Koizumi H., Yoshimi T., Kouchi N., Nakamura Y., Toriumi M., Morita M., Hatano Y., Asaoka S., Nishimura H. Fluorescence lifetimes and excitation spectra of liquid alkanes measured by means of synchrotron radiation // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 83. – №. 9. – P. 4405-4409.
- [197] Hirayama F., Rothman W., Lipsky S. Fluorescence of saturated hydrocarbons. II. The effect of alkyl substituents // Chem. Phys. Lett. – 1970. – Vol. 5. – №. 5. – P. 296-298.
- [198] Usov O.M., Grigoryants V.M., Tadjikov B.M., Molin Y.N. Determination of a fraction of spin-correlated radical ion pairs in irradiated alkanes by quantum

- oscillation technique // Radiat. Phys. Chem. – 1997. – Vol. 49. – №. 2. – P. 237-243.
- [199] Werst D.W., Desrosiers M.F., Trifunac A.D. Olefin radical cations in pulse radiolysis of hydrocarbons. Time-resolved fluorescence-detected magnetic resonance // Chem. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 133. – №. 3. – P. 201-206.
- [200] Battino R., Rettich T.R., Tominaga T. The solubility of oxygen and ozone in liquids // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1983. – Vol. 12. – №. 2. – P. 163-178.
- [201] Ware W.R., Lyke R.L. Fluorescence lifetimes of saturated hydrocarbons // Chem. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 24. – №. 2. – P. 195-198.
- [202] Hermann R., Mehnert R., Wojnárovits L. Fluorescence lifetimes and radiative rate constants of alkanes at 25°C // J. Lumin. – 1985. – Vol. 33. – №. 1. – P. 69-78.
- [203] Rzađ S.J., Infelta P.P., Warman J.M., Schuler R.H. Kinetics of electron scavenging and ion recombination in the radiolysis of hydrocarbon solutions // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – №. 8. – P. 3971-3983.
- [204] Warman J.M., Infelta P.P., De Haas M.P., Hummel A. Rate constants for the reaction of positive ions with solutes in irradiated liquid cyclohexane // Chem. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 43. – №. 2. – P. 321-325.
- [205] Zador E., Warman J.M., Hummel A. Anomalously high rate constants for the reaction of solvent positive ions with solutes in irradiated cyclohexane and methylcyclohexane // Chem. Phys. Lett. – 1973. – Vol. 23. – №. 3. – P. 363-366.
- [206] Katsumura Y., Yoshida Y., Tagawa S., Tabata Y. Study on the excited state of liquid alkanes and energy transfer process by means of picosecond pulse radiolysis // Radiat. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 21. – №. 1-2. – P. 103-111.
- [207] Shkrob I.A., Sauer M.C., Trifunac A.D. High-mobility ions in the viscous hydrocarbon squalane // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – №. 14. – P. 5993-6002.
- [208] Татаевский В.М., Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов // Гостоптехиздат, Москва – 1960. – 412 P.

- [209] Borovkov V.I., Anishchik S.V., Anisimov O.A. Mobility of geminate radical ions in concentrated alkane solutions as measured using electric field dependence of delayed fluorescence // Radiat. Phys. Chem. – 2003. – Vol. 67. – №. 5. – P. 639-650.
- [210] Knapp E.W., Schulten K. Magnetic field effect on the hyperfine-induced electron spin motion in radicals undergoing diamagnetic–paramagnetic exchange // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 71. – №. 4. – P. 1878-1883.
- [211] Appleton W.R.S., Brocklehurst B. Effect of magnetic field on the radioluminescence of cyclohexane-benzene mixtures // Chem. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 136. – №. 2. – P. 199-203.
- [212] Brocklehurst B. Spin correlation effects in radiolysis // Int. Rev. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 4. – №. 3. – P. 279-306.
- [213] Dixon R.S., Lopata V.J. Magnetic field effect on the fluorescence from γ -irradiated solutions of perfluorocarbons // Can. J. Chem. – 1979. – Vol. 57. – №. 23. – P. 3023-3027.
- [214] Dixon R.S., Sargent F.P., Lopata V.J., Gardy E.M., Brocklehurst B. Effect of a magnetic field on the fluorescence produced in irradiated anthracene solutions // Can. J. Chem. – 1977. – Vol. 55. – №. 11. – P. 2093-2101.

Приложения

Приложение 1. Некоторые экспериментальные спектры

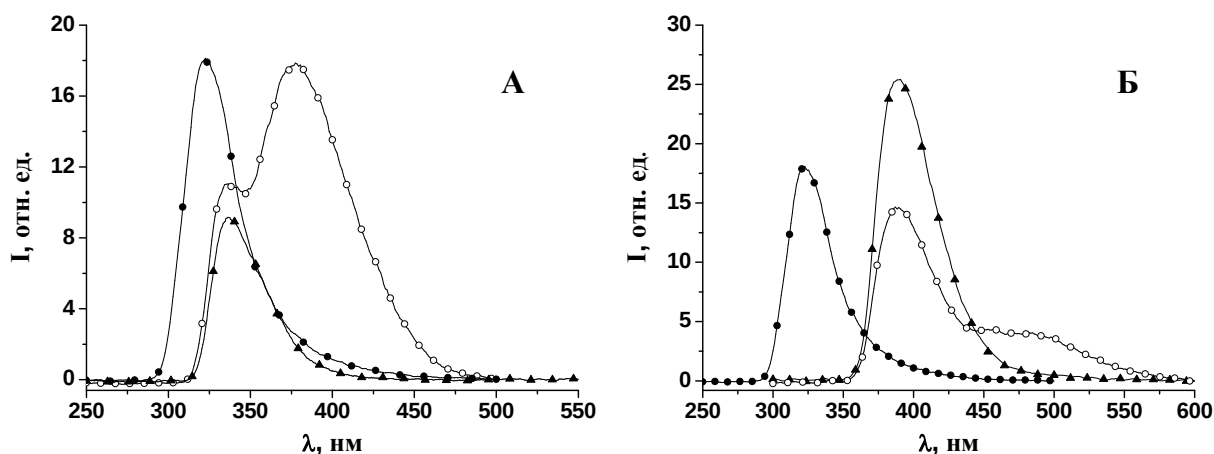


Рисунок П1. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции в *n*-додекане А – смеси $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА, $2,5 \cdot 10^{-2}$ М дифенила ($\circ$), $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА ($\blacktriangle$), $2,5 \cdot 10^{-2}$ М дифенила ($\bullet$); Б – смеси $3 \cdot 10^{-2}$ М ТМПД, $8 \cdot 10^{-3}$ М дифенила ($\circ$), $4 \cdot 10^{-2}$ М ТМПД ($\blacktriangle$), $2,5 \cdot 10^{-2}$ М дифенила ($\bullet$).

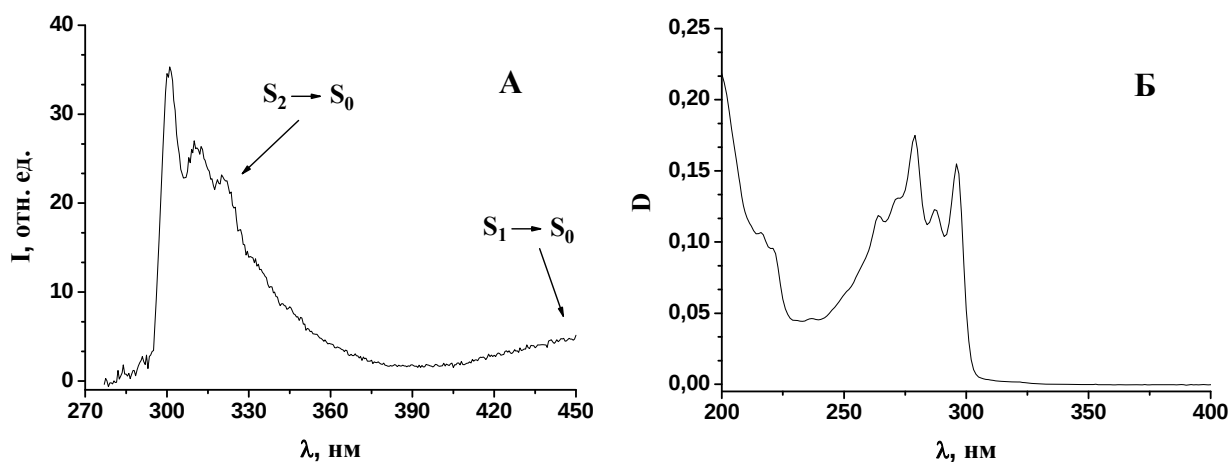


Рисунок П2. А: Спектр люминесценции дифенилацетилена в ацетонитриле, записанный в МТЦ СО РАН на пикосекундном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P при возбуждении на длине волны 270 нм. Спектральное разрешение 2,5 нм; длина волны возбуждения 270 нм; концентрация дифенилацетилена $6 \cdot 10^{-6}$ М. Согласно работе [186], коротковолновая эмиссия с максимумом в районе 305 нм относится к переходу $S_2 \rightarrow S_0$ (орбитально и симметрично разрешен, $1^1B_{1u} \rightarrow 1^1A_g$), длинноволновая эмиссия с максимумом в районе 475 нм (на рисунке показан только начальный участок эмиссии до 450 нм) относится к переходу $S_1 \rightarrow S_0$ (орбитально и симметрично запрещен, $1^1A_u \rightarrow 1^1A_g$).

Б: Спектр поглощения дифенилацетилена в ацетонитриле концентрацией $6 \cdot 10^{-6}$ М в кювете длиной 1 см, для которого был записан спектр люминесценции, приведенный в части А.

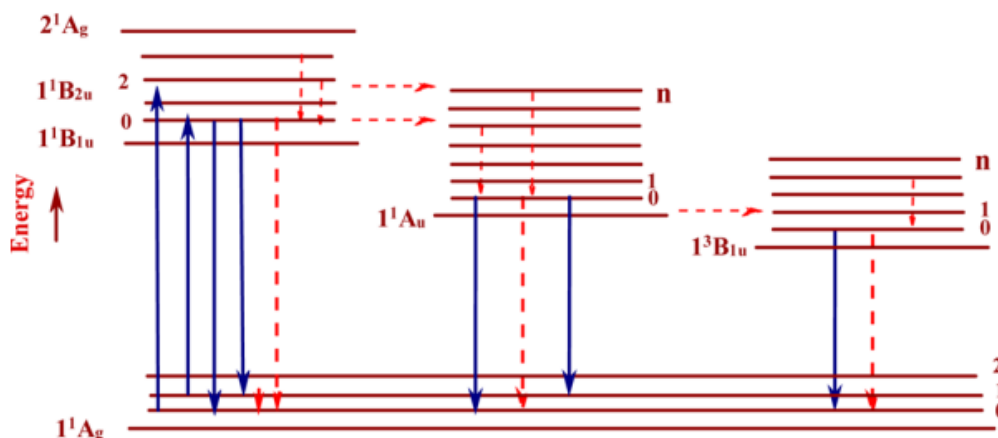


Рисунок ПЗ. Диаграмма Яблонского для дифенилацетилена (группа симметрии D_{2h}), взятая из работы [186]. Термы состояний S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 и T_1 , соответственно, 1^1A_g (0), 1^1A_u (76), 1^1B_{1u} (95), 1^1B_{2u} (92-95), 2^1A_g (100) и 1^3B_{1u} (62), где в скобках приведены относительные энергии термов в ккал/моль. Сплошными и пунктирными линиями на диаграмме показаны излучательные и безызлучательные переходы, соответственно.

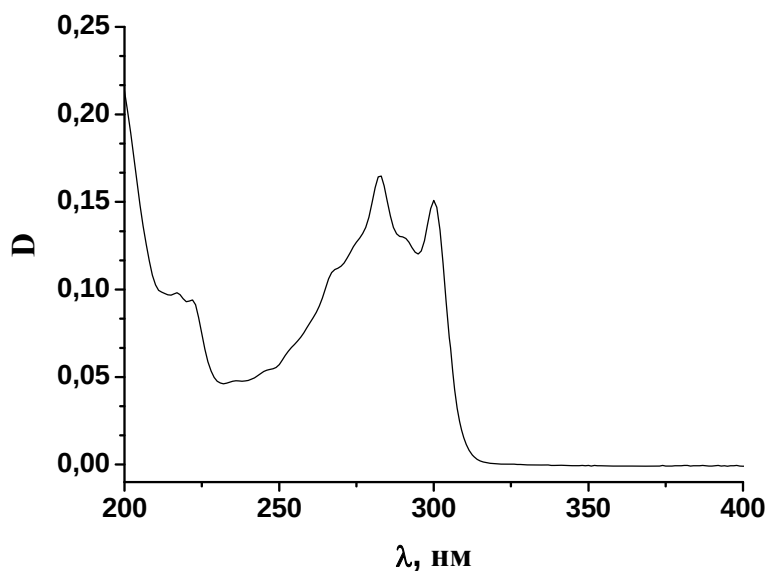


Рисунок П4. Спектр поглощения 1-фенилэтинил-4-трифторметилбензола (толан- CF_3 , n -трифторметилтолан) в ацетонитриле при концентрации $6 \cdot 10^{-6}$ М в кювете длиной 1 см, для которого были записаны спектры люминесценции, возбуждения и кинетики люминесценции, приведенные на Рисунках П5, П6.

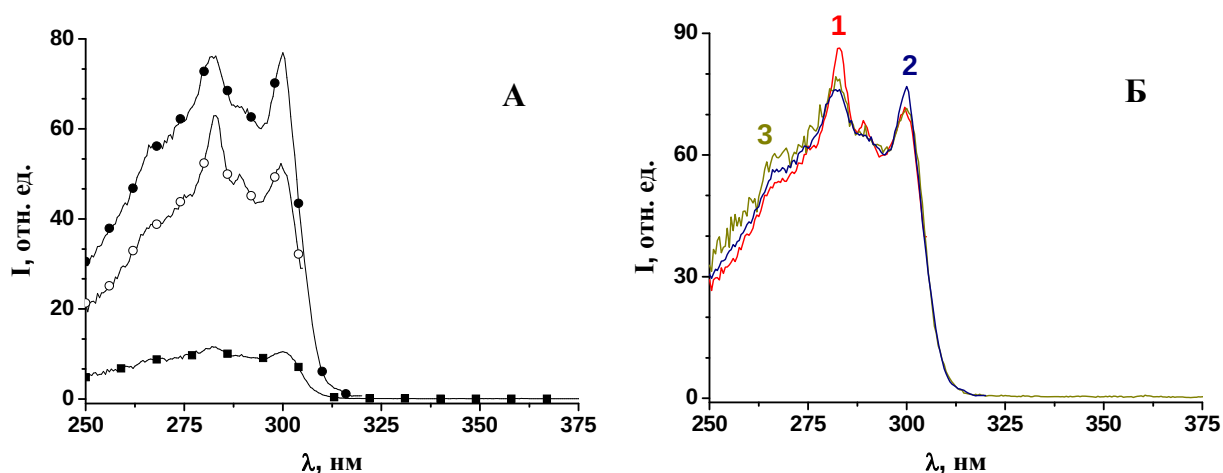


Рисунок П5. Спектры возбуждения *n*-трифторметилтолана в ацетонитриле (А), записанные в МТЦ СО РАН на пикосекундном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P, для сравнения также приведены спектры возбуждения нормированные на одинаковую интенсивность эмиссии при возбуждении на длине волны 287 нм (Б). Спектральное разрешение 2,5 нм, концентрация *n*-трифторметилтолана $6 \cdot 10^{-6}$ М, эмиссия детектируется на длине волны 310 нм (●, 1), 330 нм (○, 2) и 450 нм (■, 3).

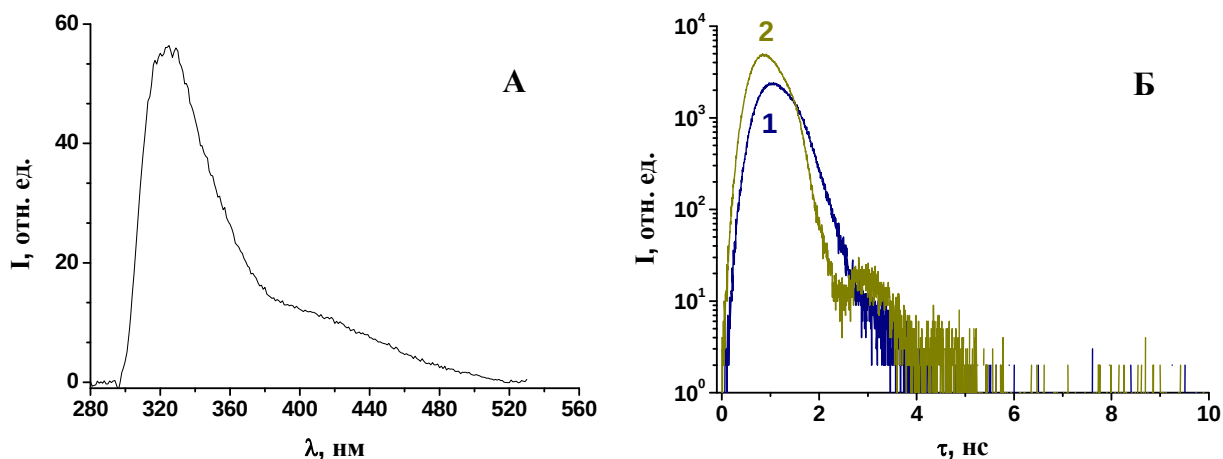


Рисунок П6. А: Спектр люминесценции *n*-трифторметилтолана в ацетонитриле, записанный в МТЦ СО РАН на пикосекундном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P при возбуждении на длине волны 270 нм. Спектральное разрешение 2,5 нм, концентрация *n*-трифторметилтолана $6 \cdot 10^{-6}$ М. Квантовый выход люминесценции равен 0,0098, в качестве стандарта квантового выхода использовался раствор дифенилацетилена в спирте (квантовый выход равен 0,00336 [183]).

Б: Кинетика люминесценции *n*-трифторметилтолана в ацетонитриле, полученная при возбуждении на длине волны 280 нм и регистрации эмиссии на 330 нм (1), а также аппаратная функция источника возбуждения (2). Спектральное разрешение 20 нм, концентрация *n*-трифторметилтолана $6 \cdot 10^{-6}$ М. Определенное в результате фитирования экспериментальной кинетики одной экспоненциальной функцией, время люминесценции составляет около 210 пс и, вероятнее всего, аналогично незамещенному дифенилацетилену, относится к запрещенному $S_1 \rightarrow S_0$ переходу.

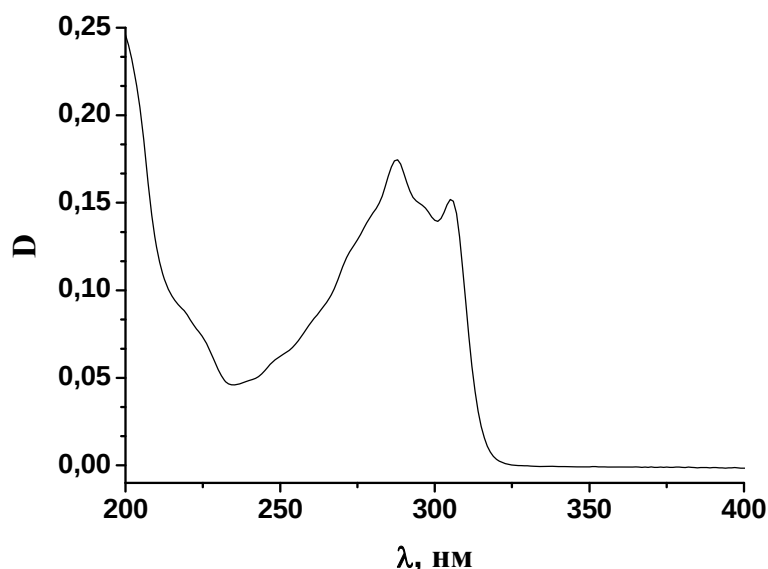


Рисунок П7. Спектр поглощения 1-фенилэтинил-4-метоксибензола (*n*-метокситолан, *n*-ОМе-толан) в ацетонитриле при концентрации $7 \cdot 10^{-6}$ М в кювете длиной 1 см, для которого были записаны спектры люминесценции и возбуждения, приведенные на Рисунке П8.

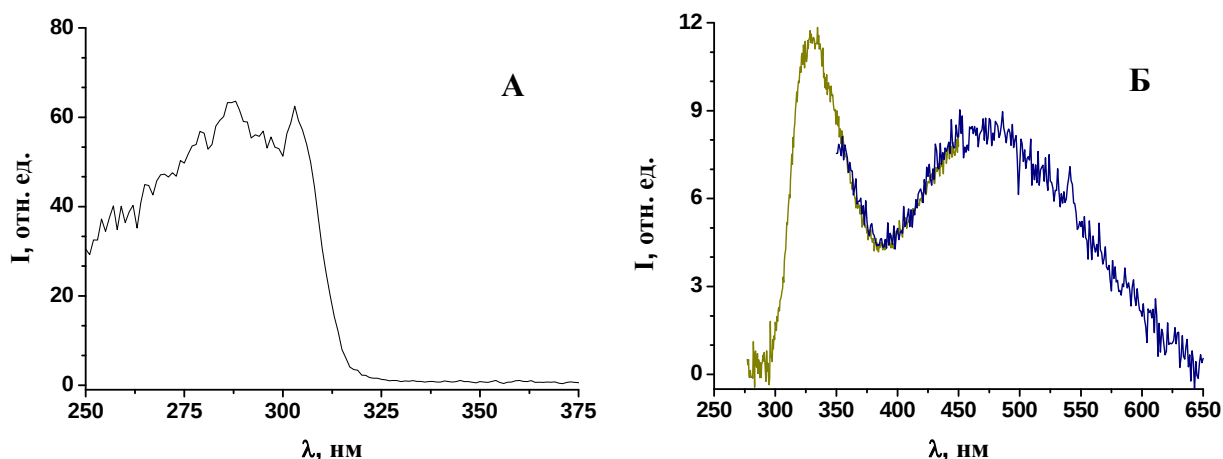


Рисунок П8. А: Спектр возбуждения *n*-метокситолана в ацетонитриле, записанный в МТЦ СО РАН на пикосекундном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P. Спектральное разрешение 2,5 нм, концентрация *n*-метокситолана $7 \cdot 10^{-6}$ М, эмиссия детектируется на длине волны 450 нм.

Б: Спектр люминесценции *n*-метокситолана в ацетонитриле, записанный при возбуждении на длине волны 270 нм и составленный из спектров нормированной на интенсивность эмиссии на длине волны 350 нм коротковолновой (1) и длинноволновой (2) люминесценции, записанных в одинаковых экспериментальных условиях, за исключением использования оптического фильтра ($\lambda_{\text{проп}} > 300$ нм) при записи длинноволновой эмиссии, который позволяет избавиться от второго порядка линии возбуждения (540 нм). Спектральное разрешение 2,5 нм, концентрация *n*-метокситолана $7 \cdot 10^{-6}$ М. Квантовый выход люминесценции равен 0,0056, квантовый выход коротковолновой эмиссии равен 0,0021 (от 300 до 410 нм, $S_2 \rightarrow S_0$), длинноволновой – 0,0035 (от 400 до 650 нм, $S_1 \rightarrow S_0$), в качестве стандарта квантового выхода использовался раствор дифенилацетилена в спирте (квантовый выход равен 0,00336 [183]). Определенное в работе [190] время жизни S_2 состояния равно 7 пс, S_1 – 270 пс.

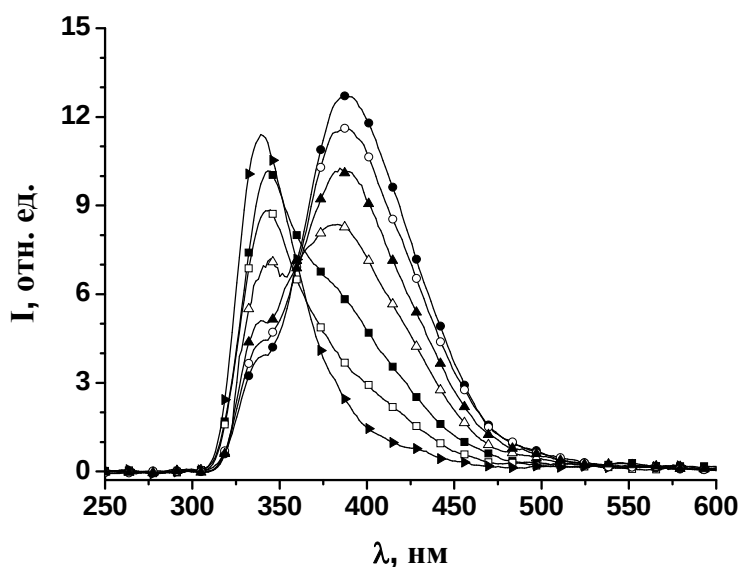


Рисунок П9. Спектры радиационно-генерируемой люминесценции смеси *n*-метокситолана и ДМА в *n*-додекане. Концентрация ДМА $1 \cdot 10^{-2}$ М, *n*-метокситолана: ● – $1 \cdot 10^{-2}$ М, ○ – $8 \cdot 10^{-3}$ М, ▲ – $6 \cdot 10^{-3}$ М, △ – $4 \cdot 10^{-3}$ М, ■ – $2 \cdot 10^{-3}$ М, □ – $1 \cdot 10^{-3}$ М, ► – $2 \cdot 10^{-4}$ М.

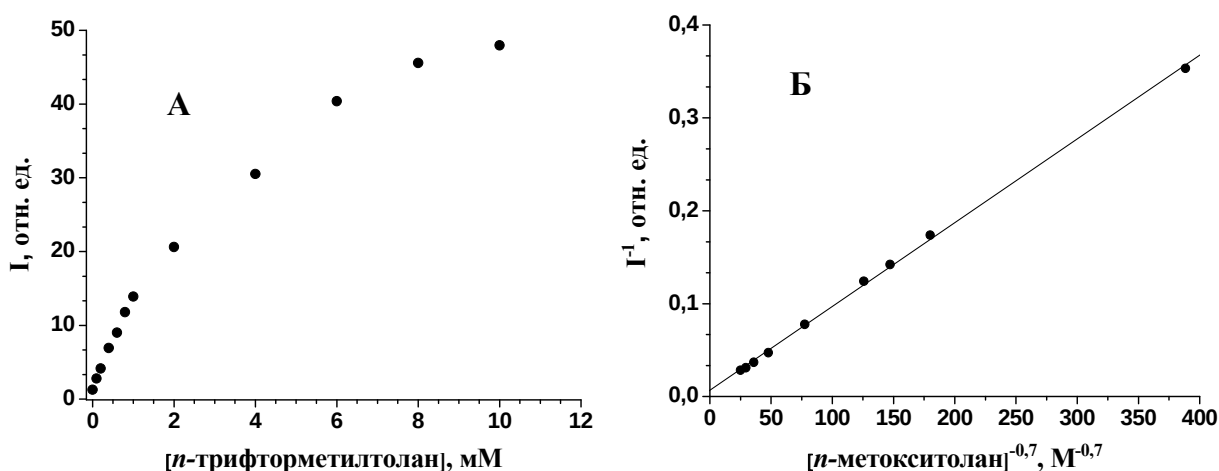


Рисунок П10. А: Зависимость площади под полосой эмиссии эксиплекса в диапазоне от 405 до 460 нм в системе *n*-метокситолан – ДМА в *n*-додекане от концентрации *n*-ОМе-толана в смеси.

Б: Линейная анаморфоза зависимости площади под полосой эмиссии эксиплекса в диапазоне от 405 до 460 нм в системе 1-фенилэтинил-4-метоксибензол – ДМА в *n*-додекане от концентрации *n*-метокситолана в смеси. Точками показаны экспериментально определенные значения площади, прямой – результат фитирования экспериментальных данных по методу наименьших квадратов,

$$\frac{1}{I} = 0,0068 + \frac{9,1 \cdot 10^{-4}}{[\text{толан-ОМе}]^{0,7}}.$$

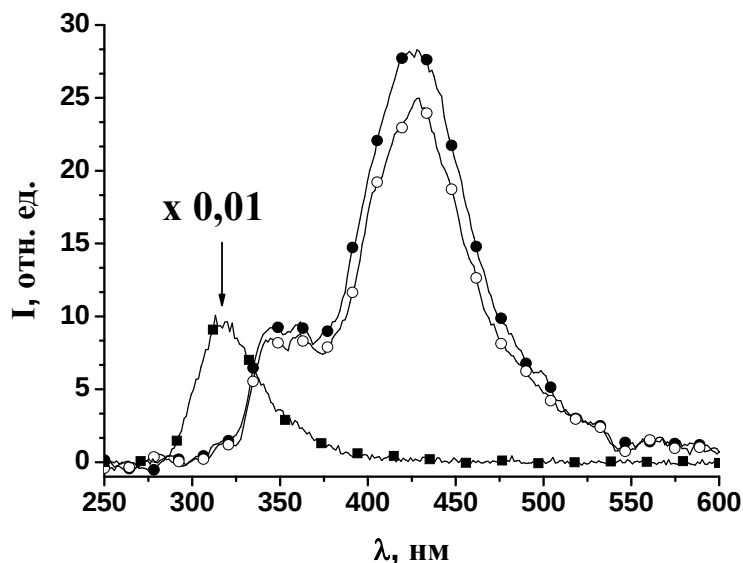


Рисунок П11. Спектры увеличенной в 10 раз радиационно-генерируемой люминесценции смеси $2 \cdot 10^{-2}$ М дифенилацетилена и $1 \cdot 10^{-2}$ М триэтиламина (ТЭА) в *n*-додекане, полученные во внешнем магнитном поле 20 мТл (●) и без поля (○). Магнитный эффект в полосе эмиссии эксиплекса в диапазоне длин волн от 420 до 480 нм равен $18 \pm 2\%$. Для сравнения также приведен уменьшенный в 100 раз спектр эмиссии $1 \cdot 10^{-2}$ М ТЭА в *n*-додекане (■), отличие эмиссии смеси в диапазоне длин волн от 300 до 350 нм связано с высокой концентрацией дифенилацетилена в смеси, что приводит к значительному поглощению люминесценции ТЭА дифенилацетиленом в данной области длин волн.

Приложение 2. Спектры ^1H , ИК синтезированных соединений

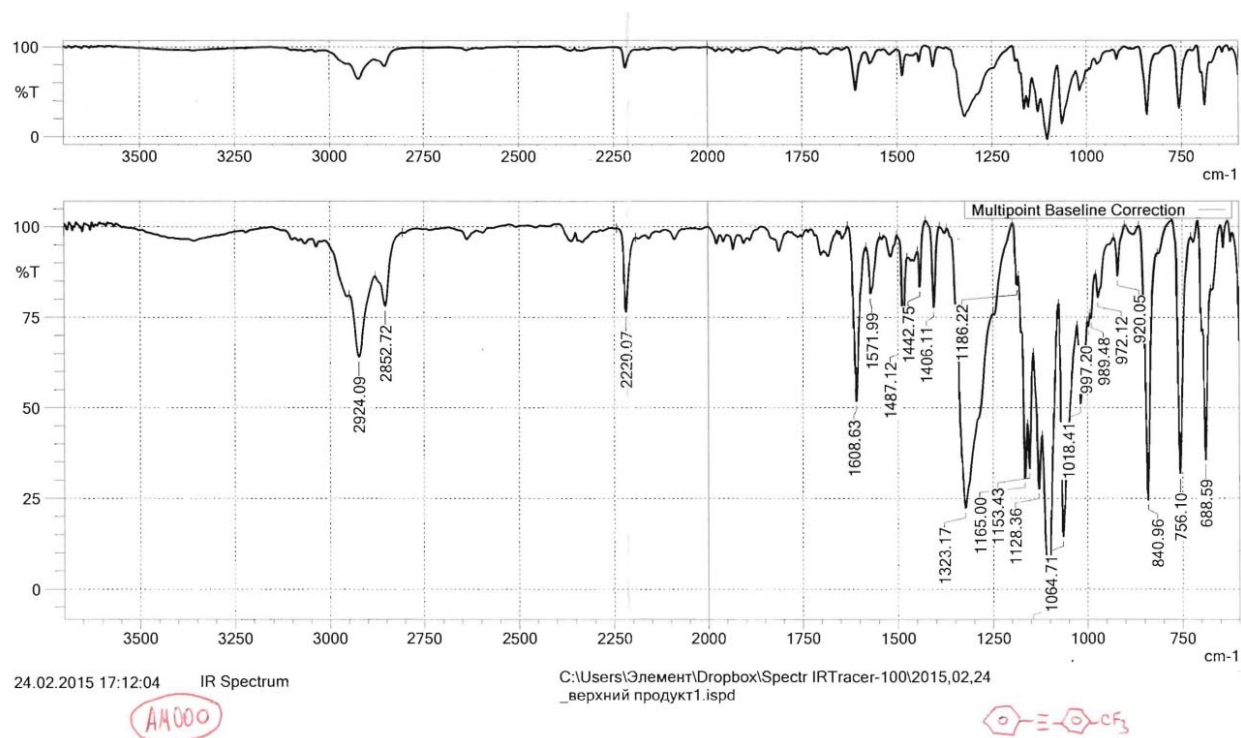


Рисунок П6. ИК спектр кристалла 1-фенилэтинил-4-трифторометилбензола.

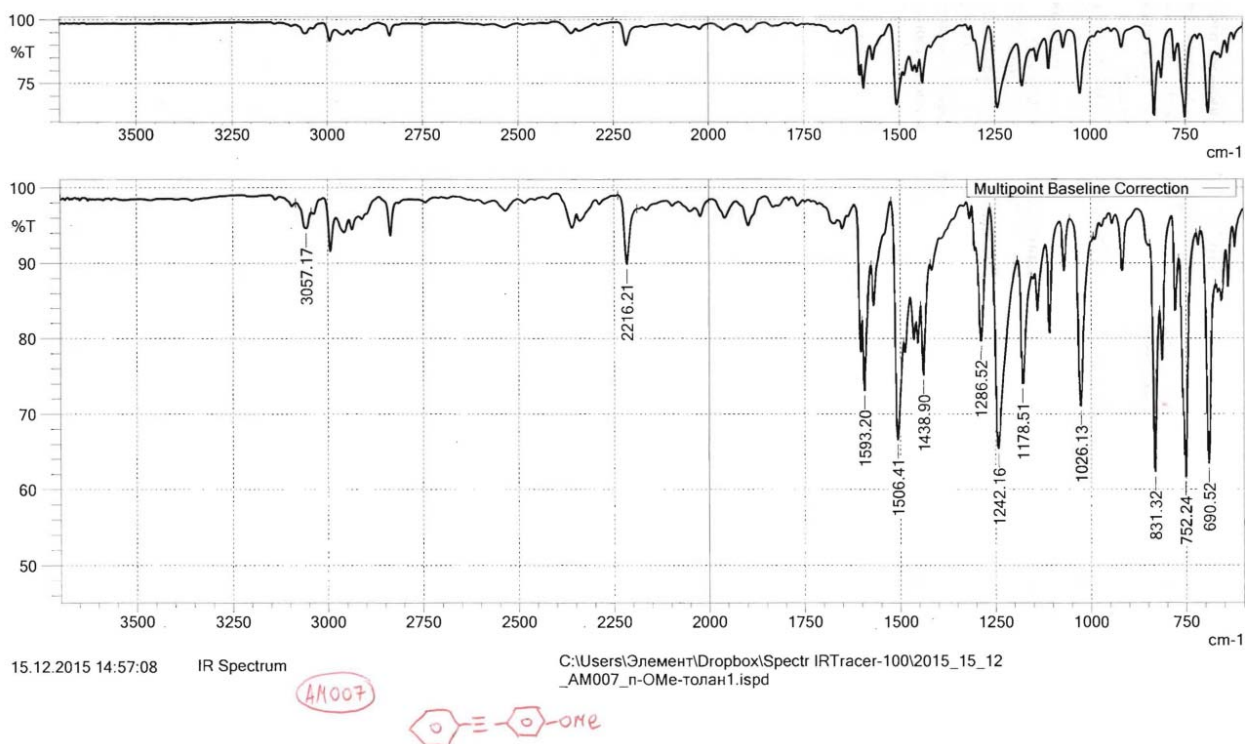


Рисунок П7. ИК спектр кристалла 1-фенилэтинил-4-метоксибензола.

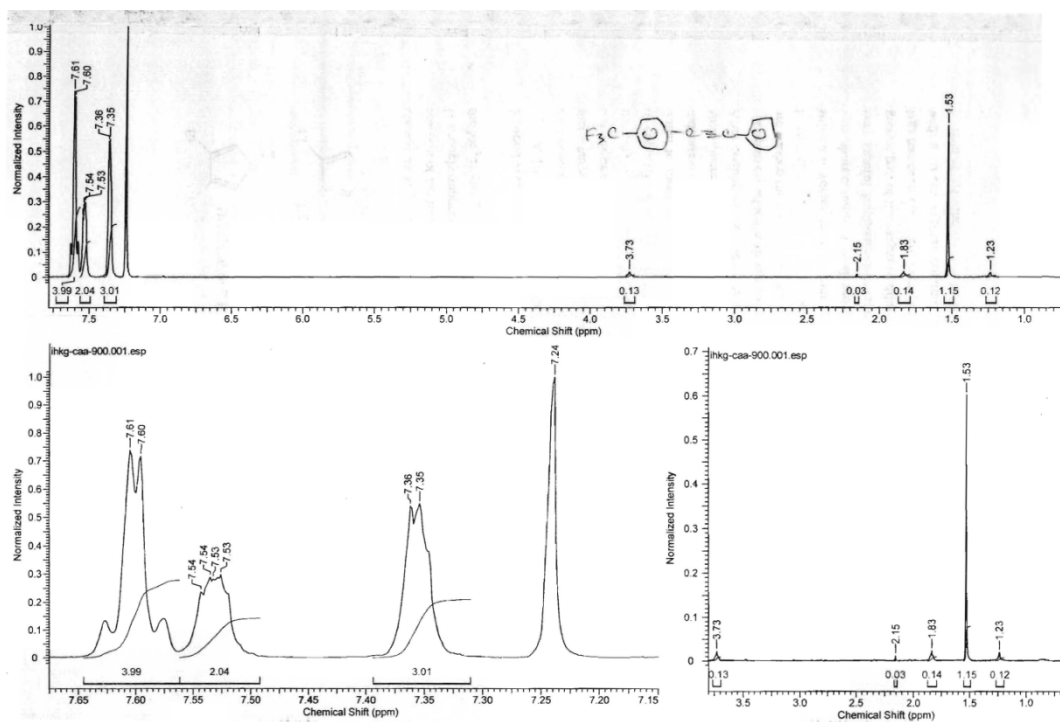


Рисунок П8. ^1H спектр 1-фенилэтинил-4-трифторометилбензола в дейтерохлороформе. Пики 1,53 м.д. (H_2O), 1,23 м.д., 1,83 м.д., 2,15 м.д., 3,73 м.д., 7,24 м.д. (CHCl_3) принадлежат примесям в растворителе (см. ниже спектр чистого дейтеро-хлороформа).

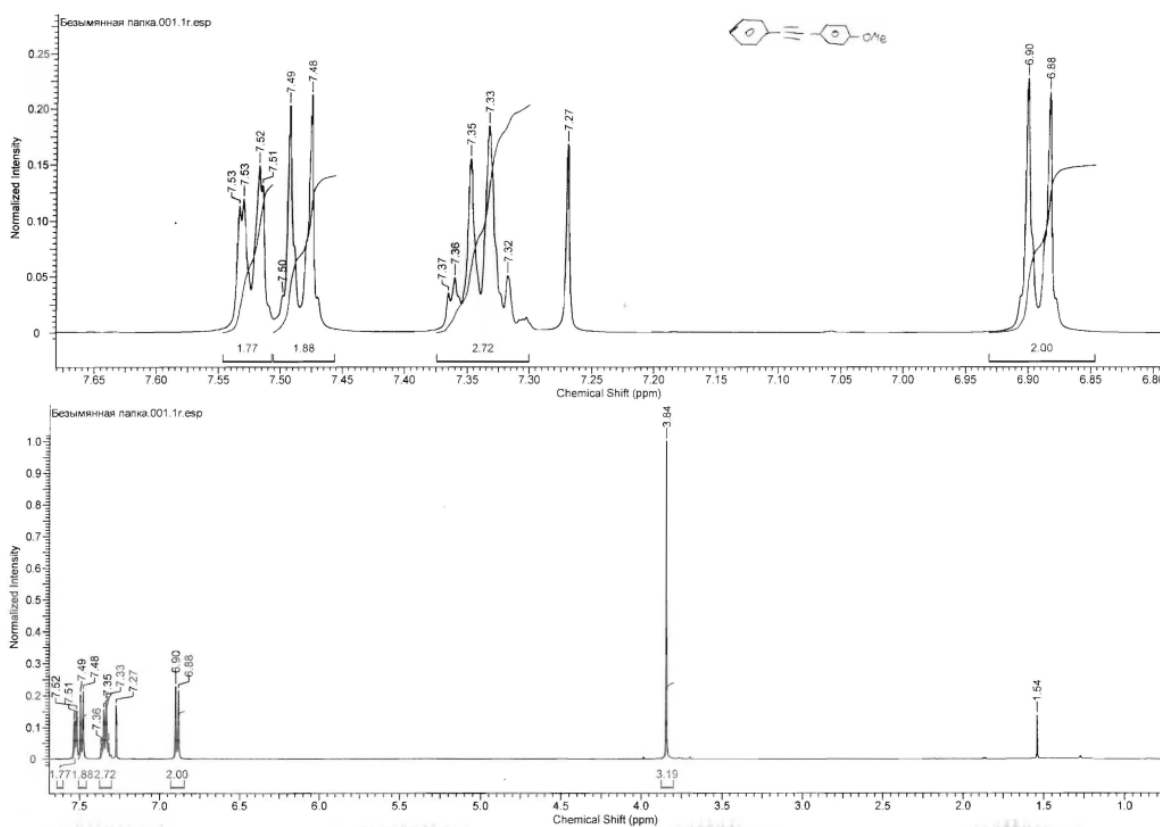


Рисунок П9. ^1H спектр 1-фенилэтинил-4-метоксибензола в дейтерохлороформе. Пики на 1,54 м.д. (H_2O) и 7,27 м.д. (CHCl_3) принадлежат примесям в растворителе (см. ниже спектр чистого дейтеро-хлороформа).

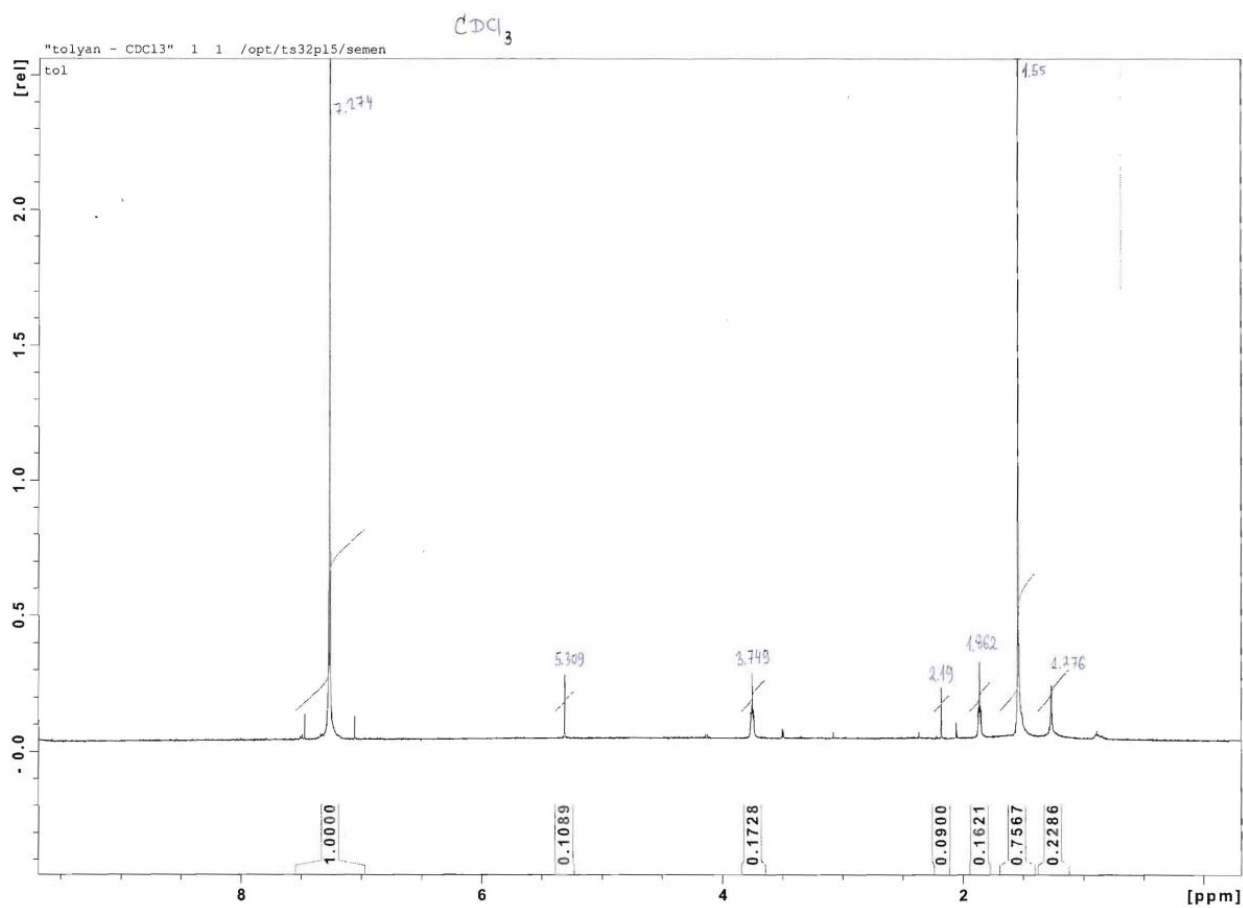


Рисунок П10. ^1H спектр использованного при записи спектров ЯМР синтезированных соединений дейтерохлороформа CDCl_3 .

Приложение 3. Оценка времени жизни эксиплексов

ПЗ.1 Оценка времени жизни эксиплексов

Как было показано в Главе 3, рентгеновское облучение позволяет генерировать эксиплексы не только в некоторых специальных системах, таких как пирен – ДМА, а, по-видимому, в практически любой подходящей энергетически и геометрически донорно-акцепторной паре. С одной стороны, это открывает практически неограниченные возможности по экспериментальной генерации эксиплексов. С другой стороны, такие системы должны быть изучены и охарактеризованы, поскольку образование эксиплексов со смещенной в красную область эмиссией кардинально меняет люминесцентные свойства изучаемой системы, а их времена жизни порядка ста наносекунд даже для люминофоров с короткой собственной флуоресценцией затрудняют работу с такими системами во время разрешенных экспериментах и могут приводить к неожиданным артефактам, особенно при детектировании полной интенсивности рекомбинационной люминесценции без спектрального разрешения.

Время жизни возбужденного состояния – это средний период времени, в течение которого люминофор находится в электронно-возбужденном состоянии [215]. В большинстве случаев данная характеристика не зависит от эффектов само- и перепоглощения, статического тушения, а также от изменения концентрации люминофора. В результате этого время жизни возбужденного состояния является широко используемым экспериментально определяемым параметром, с помощью которого можно охарактеризовать данный люминофор или эксиплекс.

Для определения времени флуоресценции люминофора в случае оптического возбуждения существует большое число различных методов, которые можно разделить на две основные группы: временные (time-domain [216]) и частотные (frequency-domain [217]). В первом случае получают зависимость интенсивности эмиссии от времени после импульсного

возбуждения люминофора. Далее экспериментальную кинетику флуоресценции численно моделируют суммой экспонент, из показателей которых определяют время жизни возбужденного состояния люминофора. Если, как в случае эксиплекса, интерес представляет самое длинное время в системе, оно явно проявляется на длинновременном хвосте кинетики и видно визуально без проведения анализа полученных кинетик. Функции анализа экспериментальной кинетики люминесценции сегодня предоставляются по умолчанию в простых и доступных коммерческих флуориметрах и очень удобны для рутинных исследований. Однако их реальная применимость ограничена достаточно простыми кинетиками и быстро падает при переходе к сложным многоэкспоненциальным и неэкспоненциальным кинетикам.

Во втором случае исследуемый образец возбуждается стационарным излучением с модулируемой интенсивностью и детектируется зависимость от времени интенсивности стационарной флуоресценции. В случае простой синусоидальной модуляции интенсивности стационарной флуоресценции оказывается промодулирована на той же частоте, а конечное время флуоресценции приводит к сдвигу фазы и уменьшению глубины модуляции задержанной эмиссии люминофора. Анализ величины сдвига фазы и уменьшения глубины модуляции позволяют определить искомое время жизни возбужденного состояния, причем наилучшая чувствительность к этому параметру достигается при периоде модуляции порядка определяемого времени жизни. Такая техника предполагает синхронное детектирование на радиочастоте и поэтому достаточно сложна [218], обычно создается самими специалистами в лабораториях и пока не коммерциализирована.

В случае генерации эксиплексов при оптическом возбуждении необходимо одновременно решить проблему приемлемой оптической плотности образца на длине волны возбуждения, достаточного для образования эксиплекса в объемной реакции с партнером времени жизни возбужденной молекулы люминофора, а также спектрального разделения полос поглощения двух компонентов для селективного возбуждения только

одного из них. Для обсуждаемых в данной работе донорно-акцепторных систем и типичных условий радиационно-химического эксперимента каждое из этих трех условий обычно не выполняется. Лишь в редких случаях образующую эксиплексы систему из области радиационной химии оказывается возможным исследовать стандартными оптическими методами (например, пара антрацен – ДМА).

В случае рентгеновской генерации возбужденных состояний единственной пока потенциальной прямой возможностью определить время жизни возбужденного состояния люминофора или эксиплекса является импульсное облучение образца с последующим анализом полученного спада интенсивности люминесценции от времени. Эксперимент с высокочастотной модуляцией интенсивности ионизирующего облучения пока не реализован. Формирование возбужденных молекул в данном случае происходит в результате геминальной рекомбинации ион-радикальных пар, образующихся при действии рентгеновского облучения на неполярный раствор исследуемого люминофора. Наличие стадии геминальной рекомбинации в схеме протекающих процессов приводит к тому, что кинетики люминесценции оказываются неэкспоненциальными и имеют характерную универсальную степенную зависимость на больших временах, маскирующую экспоненциальную кинетику высвечивания. Для определения времени флуоресценции необходимо проводить численное моделирование экспериментально полученных кинетик, причем схема радиационных процессов включает в себя десятки различных реакций, а также большое число параметров моделирования, величины большинства из которых приходится оценивать независимо. Полное аналитическое описание кинетики геминальной рекомбинации ион-радикалов известно [219], но очень громоздко. К тому же для практического использования кинетику требуется свернуть с распределением пар по начальным расстояниям, определение которого представляет собой отдельную проблему в радиационной химии.

Наиболее удовлетворительным образом проблема сложности описания кинетики рекомбинации радиационно-генерируемых пар решается в экспериментах с наложением внешнего постоянного магнитного и/или электрического поля при использовании люминофора с коротким временем люминесценции [181]. В этом случае, записав кинетики при двух разных величинах поля и поделив их друг на друга для получения так называемого времязрешенного магнитного или электрического эффекта, оказывается возможным полностью избавиться от кинетики рекомбинации и анализировать только эволюцию спинового состояния рекомбинирующей пары. Если же требуется анализ самой кинетики рекомбинации, для описания результатов экспериментов обычно либо приходится использовать различные упрощенные аналитические модели, которые работают только в рамках конкретной изучаемой системы [203, 220], либо проводить полное Монте-Карло моделирование, которое даже для относительно простых систем с минимумом реакционных каналов представляет собой отдельную и сложную задачу [71]. Включение в такую схему люминесцирующих эксиплексов и каналов их формирования пока не представляется возможным.

Получаемая в эксперименте кинетика рекомбинационной люминесценции представляет собой свертку кинетики рекомбинации и кинетики дезактивации образующихся возбужденных состояний. Характерной особенностью неэкспоненциальной кинетики геминальной рекомбинации является очень резкая зависимость от времени. На больших временах степенная зависимость кинетики рекомбинации существенно замедляется, в то время как на временах порядка нескольких наносекунд скорость рекомбинации существенно превышает скорость излучательной дезактивации типичных возбужденных состояний практически независимо от вязкости используемого растворителя. Это приводит к тому, что наблюдаемая экспериментальная кинетика на малых временах в основном определяется кинетикой высвечивания возбужденных состояний. В результате этого, на сложной кинетике рекомбинационной люминесценции

можно выделить приблизительно экспоненциальные участки на временах порядка десятков наносекунд, из которых в принципе можно было бы оценить время люминесценции эксиплекса, имеющих тот же порядок, без анализа всей кинетики. Однако моделирование показывает [71], что в абсолютном большинстве систем основной вклад в этот участок кинетики дает безызлучательный перенос энергии с возбужденных молекул растворителя на люминофор. Этот канал доминирует над кинетикой высвечивания эксиплекса даже при попытке детектирования в полосе эмиссии эксиплекса из-за большого количества возбуждений растворителя, высокого квантового выхода эмиссии люминофора и частичного перекрывания полос эмиссии самого люминофора и эксиплекса.

Таким образом, оценить время жизни эксиплекса из кинетики радиационно-индуцируемой рекомбинационной люминесценции возможно только в системах с предельно коротким временем жизни возбужденного состояния и низким квантовым выходом люминесценции хотя бы одной из молекул, составляющих ион-радикальную пару. Дифенилацетилен обладает настолько низким квантовым выходом люминесценции (0,00336 [183]), что собственная эмиссия «люминофора» и канал прямого переноса возбуждения практически не проявляются в экспериментальной кинетике, а полосы эмиссии ДМА и эксиплекса достаточно хорошо разделены и соизмеримы по интенсивности (см. Пункт 3.5). Частичной альтернативой может служить использование растворителей типа изооктана с близким к нулю квантовым выходом собственной люминесценции [192, 197], но при существенном квантовом выходе люминофора, что, конечно, является нормой, остается проблема перекрывания полос эмиссии люминофора и эксиплекса. В общем, молекула дифенилацетилена является исключением, только подтверждающим общее правило (высокий квантовый выход люминофора и доминирование канала прямого переноса энергии с растворителя на коротких временах) для используемых в радиационно-химическом эксперименте

донорно-акцепторных систем, и такой способ оценки времени жизни эксиплекса не является универсальным.

Еще одним стандартным экспериментом, чувствительным к времени жизни возбужденного состояния, является физическое или химическое тушение эмиссии варьируемой добавкой тушителя, при этом угол наклона Штерн-Фольмеровской зависимости относительного тушения $I_0/I - 1$ от концентрации тушителя определяется произведением времени жизни возбужденного состояния и константы скорости диффузионно-контролируемой реакции тушения. Обычно в таком эксперименте известно время жизни и определяется константа скорости тушения. Кроме того, такой подход использовался для тушения эксиплекса с известным временем жизни, например, эксимера пирена, тушение которого кислородом используют для измерения концентрации кислорода в растворе [221, 222]. Однако в случае необходимости определить время жизни эксиплекса из Штерн-Фольмеровских зависимостей необходимо знать константу тушения для данного эксиплекса, которая тоже неизвестна, поэтому абсолютные оценки времени жизни эксиплекса оказываются невозможны.

Таким образом, в связи с невозможностью использования стандартных методов определения времени жизни эксиплексов, под рентгеновским облучением предлагается использовать простой универсальный метод, основанный на сравнении степени тушения полосы эмиссии эксиплекса кислородом с тушением полосы эмиссии люминофора с известным временем жизни возбужденного состояния. Применение данного метода к типичным образующим радиационно-генерируемые эксиплексы системам, а также полученные оценочные времена жизни возбужденных комплексов, описаны в Пункте 3.8. Полученные в стационарном эксперименте оценки можно сравнить с независимо определенными временами жизни эксиплексов в системах, где возможна оптическая генерация таких комплексов, оценочными величинами времен, полученными из кинетик радиационно-генерируемой флуоресценции, и известными из литературы временами

жизни эксиплексов для систем с более удобными спектральными характеристиками. В данном Приложении приведено сравнение полученных результатов с независимо проведенными времяразрешенными экспериментами.

ПЗ.1.1 Сравнение с времяразрешенными методами

ПЗ.1.1.1 Дифенилацетилен – ДМА: Кинетики люминесценции под рентгеновским облучением

Как было сказано ранее, одним из стандартных методов определения времени жизни возбужденного состояния люминофоров или эксиплексов является анализ кинетики люминесценции, полученной при оптическом возбуждении соответствующего раствора. Для собственной эмиссии люминофоров, таких как нафталин или *n*-терфенил, кинетика оказывается моноэкспоненциальной, что позволяет определить время жизни, графически откладывая зависимость логарифма интенсивности люминесценции от времени. Кинетика флуоресценции эксиплексов описывается двумя экспонентами: $I(t) = I_0 \cdot [\exp(-\theta_2 t) - \exp(-\theta_1 t)]$, где первая часть отвечает за формирование эксиплексов в объемной диффузионно-контролируемой реакции, а вторая – за гибель образованных возбужденных комплексов. Величину времени жизни эксиплекса достаточно просто определить из наклона зависимости $\ln [I(t)]$ при больших значениях времени.

В донорно-акцепторных системах с коротким временем жизни возбужденного состояния молекулы акцептора, например *n*-терфенил (0,95 нс [25]) или дифенилацетилен (8 пс [181, 184]), образование эксиплексов при оптическом возбуждении невозможно. При этом рентгеновское облучение неполярных растворов оказывается универсальным способом генерации эксиплексов для такого рода систем, а эмиссия таких возбужденных комплексов может детектироваться как в стационарных, так и во времяразрешенных экспериментах. Как отмечалось ранее, определение времени жизни эксиплекса с помощью кинетики радиационно-генерируемой

флуоресценции затруднено неэкспоненциальной кинетикой геминальной рекомбинации с характерной степенной зависимостью на больших временах и сложной схемой протекающих в этом случае процессов [1]. Например, достаточно полное описание кинетики радиационно-генерируемой люминесценции *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамина в алканах, являющейся одной из самых простых экспериментальных систем, включает в себя 25 различных реакции [70, 71].

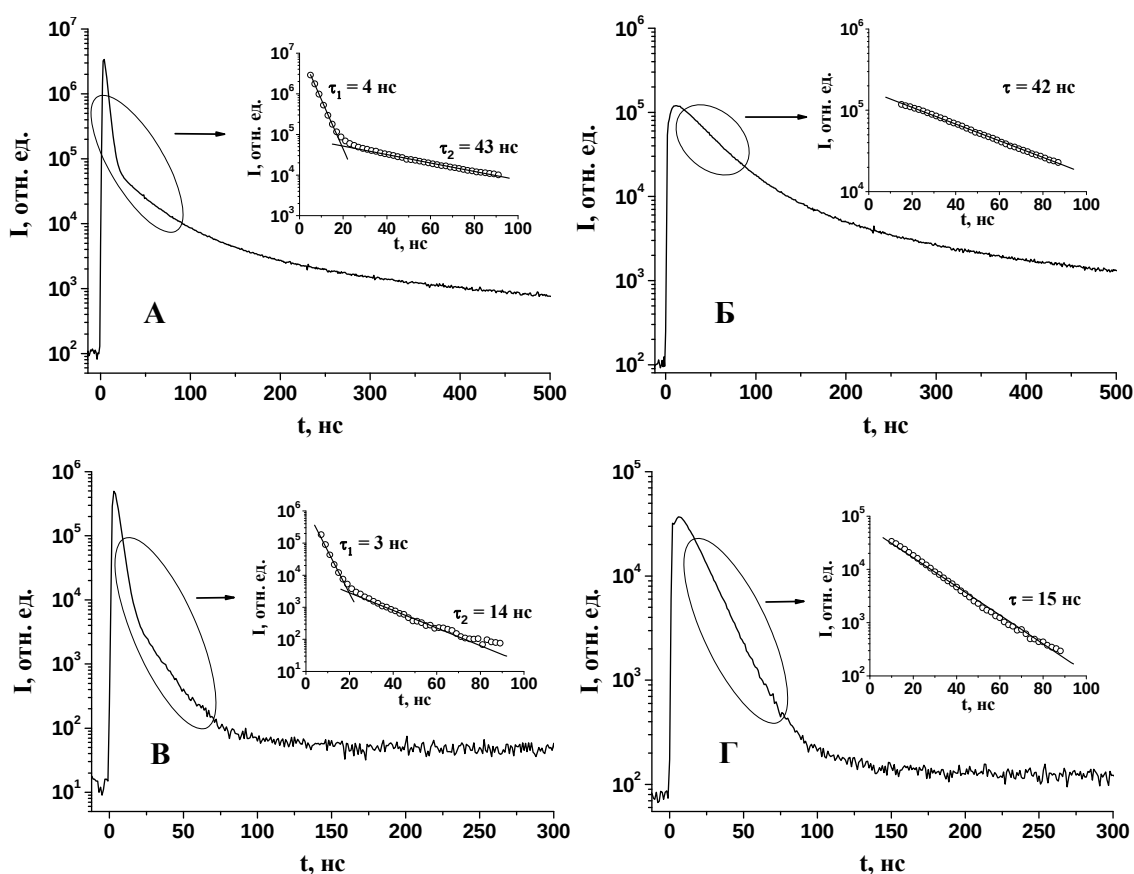


Рисунок П11. Кинетики радиационно-генерируемой люминесценции для откачанного (А Б) и при атмосферном давлении (В, Г) раствора $2 \cdot 10^{-3}$ М дифенилацетилена и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в *n*-додекане в полосе собственной люминесценции компонентов смеси (А, В) (полосовой фильтр УФС-2, $\lambda_{\text{max}} = 330$ нм) и в полосе эмиссии эксиплекса (Б, Г) (полосовой фильтр ЗС-8, $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм). На вставках приведена аппроксимация участка кинетики в диапазоне времен от 20 до 100 нс экспоненциальными функциями, определяющими время жизни эксиплекса и ДМА, а также эксиплекса в отсутствие (А, Б) и в присутствии молекулярного кислорода (В, Г).

Однако образующая эксиплексы донорно-акцепторная система, в которой «люминофор» имеет очень низкий квантовый выход люминесценции и основным источником эмиссии служит эксиплекс,

является редким случаем, когда время жизни возбужденного комплекса может быть качественно определено без полного анализа кинетики. На Рисунке П11 приведены типичные кинетики радиационно-генерируемой люминесценции для системы дифенилацетилен – ДМА в *n*-додекане, в которой дифенилацетилен имеет очень низкий квантовый выход люминесценции равный 0,00336 [183]. Кинетики флуоресценции были получены на наносекундном рентгеновском флуориметре, описанном в работе [223]. В данном случае путем счета единичных фотонов детектировалась полная интенсивность рекомбинационной люминесценции без спектрального разрешения. Полное описание экспериментальных условий время-разрешенных экспериментов под рентгеновским возбуждением приведено в работе [224]. На Рисунке П11А, П11Б приведены кинетики люминесценции, полученные в полосах эмиссии эксиплекса и в полосе собственной люминесценции компонентов смеси при использовании подходящего полосового фильтра (см. Рисунок 30Б Пункта 3.8). Как видно из Рисунка П11А, а также Рисунка П11Б, коротковолновая собственная люминесценция компонентов смеси не может быть полностью отделена от широкой неразрешенной эмиссии эксиплекса, в то время как эмиссию эксиплекса можно селективно выделить в области $\lambda > 430$ нм.

В связи с наличием стадий геминальной рекомбинации ион-радикальных пар кинетики радиационно-генерируемой люминесценции имеют универсальный степенной закон $t^{-3/2}$ на больших временах, который превалирует над всеми экспоненциальными процессами. Однако в диапазоне времен от 20 до 100 нс экспериментально полученные кинетики могут быть описаны экспоненциальными функциями (аппроксимация приведена на вставках Рисунка П11). Так, при детектировании в полосе эмиссии эксиплекса кинетика в данном диапазоне оказывается моноэкспоненциальной с характерным временем, равным 42 нс, а при детектировании в полосе собственной люминесценции компонентов смеси (Рисунок П11А) кинетика описывается двумя экспонентами с временами,

равными 43 нс и 4 нс. Первое время относится к люминесценции эксиплекса. Второе время, равное 4 нс, может быть отнесено к люминесценции ДМА ($\tau_{\text{ф}} = 2,4$ нс [25]), *n*-додекана, используемого как растворитель ($\tau_{\text{ф}} = 4,2$ нс [196], квантовый выход 0,0032 [192]), или дифенилацетилена, возбужденные молекулы которого могут образовываться в результате безызлучательного переноса энергии с растворителя и приводить к детектируемой эмиссии, несмотря на низкий квантовый выход (0,00336 [183]) и очень короткое время жизни возбужденного состояния (8 пс [181, 184]). Конкретный источник люминесценции на коротких временах неважен, поскольку для определения времени жизни эксиплекса можно использовать только кинетику, полученную с более длинноволновым полосовым фильтром ЗС-8. Полученная таким образом оценка времени жизни эксиплекса в системе дифенилацетилен – ДМА согласуется между двумя диапазонами детектирования эмиссии, а также с приведенным в Таблице 2 Пункта 3.8 значением, полученным с помощью определения относительного тушения эмиссии эксиплекса растворенным кислородом.

Стоит подчеркнуть, что описанный подход основывается на близком к нулю квантовом выходе дифенилацетилена. В случае других исследованных в данной работе образующих эксиплексы системы такая оценка времени жизни эксиплекса существенно усложняется собственной люминесценцией акцептора электронов. Все использованные в данной работе акцепторы электрона, кроме дифенилацетилена, имеют времена жизни возбужденного состояния, сравнимые либо с временем жизни возбужденного состояния молекулы ДМА (*n*-терфенил, антрацен), либо с временем жизни эксиплекса (нафталин), и имеют достаточно высокий квантовый выход (0,93; 0,36 и 0,23 для *n*-терфенила, антрацена и нафталина, соответственно [25]). Как было сказано ранее, это существенно усложняет интерпретацию экспериментальных кинетик радиационно-генерируемой люминесценции, что приводит к невозможности использовать такой подход к определению

времени жизни эксиплекса для абсолютного большинства донорно-акцепторных систем.

На Рисунках П11В, П11Г показан эффект тушения растворенным кислородом кинетик радиационно-генерируемой люминесценции для системы дифенилацетилен – ДМА. Люминесценция детектировалась как в полосе эмиссии эксиплекса, так и в полосе собственной люминесценции компонентов смеси путем использования полосовых фильтров. В отличие от приведенных на Рисунках П11А, П11Б кинетик, записанных при использовании откачанных образцов, кинетики люминесценции, приведенные на Рисунках П11В, П11Г были получены при атмосферном давлении при концентрации растворенного кислорода $2 \cdot 10^{-3}$ М [200]. Как видно из рисунков, влияние растворенного кислорода на радиационно-химические процессы позволяет полностью избавиться от степенной зависимости интенсивности люминесценции на больших временах, оставляя только начальный участок примерно до 100 нс, который может быть описан одной или двумя экспонентами, в зависимости от детектируемой эмиссии. В результате этого, полученные кинетики могут быть использованы для оценки времен жизни эксиплекса и ДМА в присутствии тушителя. На вставках Рисунков П11В, П11Г приведены аппроксимации кинетик экспоненциальными функциями с характерными временами 3 нс и 15 нс при регистрации собственной эмиссии компонентов смеси и эксиплекса, соответственно. Используя известную концентрацию растворенного кислорода, полученное выше значение времени жизни эксиплекса, и считая, что тушение эксиплекса является диффузионно-контролируемым процессом с константой скорости $k_d = (8,4 \pm 0,7) \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в *n*-додекане [181] (измерено для реакции переноса электрона с анион-радикала толана на 1,2-дибромэтан), можно оценить время жизни эксиплекса в присутствии тушителя, которое оказалось равно 25 нс. Хотя полученное значение по порядку величины совпадает со временем, определенным экспериментально, оно оказывается примерно в 1,7 раз больше. Это может быть связано с большей константой

скорости тушения эксиплекса растворенным кислородом и служит иллюстрацией того, что неизвестное время жизни не может быть оценено напрямую без использования стандартного люминофора по уравнению Штерна-Фольмера для тушения люминесценции, если скорость этого процесса не известна. Согласно работе [225] коэффициент диффузии растворенного кислорода в *n*-додекане равен $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что следует сравнивать с $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для 1,2-дибромэтана [226]. Считая радиусы реакции переноса электрона с дифенилацетиленом и тушения эксиплекса одинаковыми, такая разница в коэффициентах диффузии может дать поправочный коэффициент, близкий к 2.

П3.1.1.2 Антрацен – ДМА: Кинетики люминесценции эксиплекса при оптическом возбуждении

Образование эксиплексов в неполярных растворах при оптическом возбуждении возможно только если время жизни возбужденного состояния как минимум одного из компонентов, образующих комплекс, достаточно для протекания объемной диффузионно-контролируемой реакции со вторым компонентом смеси при разумной концентрации последнего. Поскольку концентрация донора электрона в типичном радиационно-химическом эксперименте достаточно высока и составляет порядка 10^{-2} М , в то время как для акцептора электронов достаточно концентрации порядка 10^{-4} М , именно время жизни возбужденного состояния акцептора будет определять возможность образования эксиплексов в объемной реакции с донором. Из всех исследованных в данной работе донорно-акцепторных систем образование эксиплексов при оптическом возбуждении возможно только для смеси антрацена с ДМА (время жизни возбужденного состояния антрацена равно 5,9 нс [177]) и смеси нафталина с ДМА (время жизни возбужденного состояния нафталина равно 96 нс [25]).

Также стоит отметить, что большинство донорно-акцепторных пар, использующихся в радиационной химии, состоят из простых органических молекул с достаточно широкими, не имеющими особенностей, спектрами

поглощения, расположенными в узком, обычно от 200 до 400 нм, диапазоне длин волн. В связи с этим спектры поглощения молекул, которые после ионизации растворителя и захвата заряда приводят к ион-радикальной паре, часто перекрываются, что исключает возможность селективного оптического возбуждения акцептора электронов, поскольку для эффективного образования катион-радикала вторичной ион-радикальной пары концентрация донора электронов (ДМА) должна быть порядка 10^{-2} М. Вследствие этого, в таких системах невозможно образование эксиплексов при оптическом возбуждении, так как ДМА поглощает практически весь возбуждающий свет и не приводит к эффективному образованию возбужденных комплексов в связи с коротким временем жизни возбужденного состояния (2,4 нс [25]), которого не достаточно для протекания объемной реакции, как было показано в Пункте 3.2.

Однако в системе антрацен – ДМА молекулу антрацена, имеющую сдвинутый в длинноволновую область относительно ДМА спектр поглощения, можно селективно возбудить на 375 нм. Время жизни возбужденного состояния антрацена 5,9 нс [177] достаточно для образования эксиплексов в результате объемной реакции с ДМА при концентрации последнего в смеси порядка 10^{-2} М. В результате этого, для данной системы можно получить кинетику люминесценции при оптическом возбуждении, из анализа которой можно определить время жизни эксиплекса.

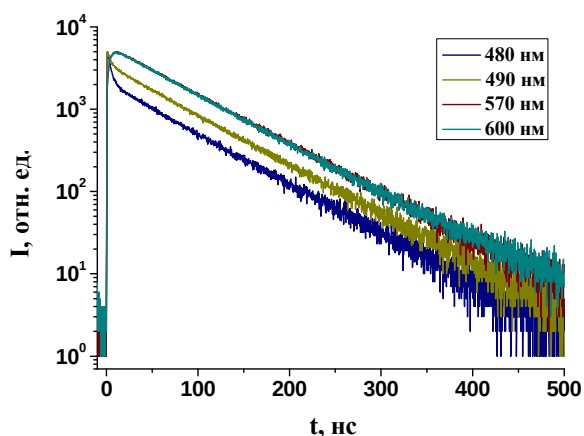


Рисунок П12. Кинетики люминесценции для откачанного раствора $5 \cdot 10^{-5}$ М антрацена и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в *n*-додекане при оптическом возбуждении на длине волны 375 нм, спектральное разрешение 5 нм, эмиссия детектируется в диапазоне длин волн от 480 до 600 нм.

На Рисунке П12 приведены кинетики люминесценции раствора антрацена и ДМА в *n*-додекане при возбуждении на длине волны 375 нм (лазерный диод EPL-375; ширина на полувысоте 80 пс), спектральном разрешении 5 нм для всех приведенных кинетик и детектировании эмиссии на нескольких длинах волн в полосе люминесценции эксиплекса в диапазоне от 480 до 600 нм (см. Рисунок 30А Пункта 3.8). Кинетики были получены в МТЦ СО РАН на стандартном пикосекундном флуориметре Edinburgh Instruments FLS-920P. Путем аппроксимации экспериментальной зависимости интенсивности эмиссии эксиплекса от времени экспоненциальной функцией (при детектировании эмиссии после 540 нм) было определено, что время жизни эксиплекса в этой системе составляет 72 нс. Полученное значение хорошо согласуется с временем, определенным по относительному тушению эмиссии эксиплекса растворенным кислородом при радиационной генерации эксиплексов, для которой в этом случае $\tau_{\phi} = 70 \pm 3$ нс согласно Таблице 2 Пункта 3.8. Кроме того, в работе [40] приведено время жизни оптически генерируемого эксиплекса в системе антрацен – ДМА в циклогексане, которое также согласуется с приведенными в Таблице 2 Пункта 3.8 значениями и составляет 77 ± 1 нс при 25°C.

П3.1.1.3 Нафталин – ДМА: Тушение эмиссии эксиплекса кислородом при оптическом возбуждении

Донорно-акцепторная пара нафталин – ДМА является типичным примером системы, в которой спектр поглощения нафталена практически полностью перекрывается со спектром ДМА [25], что приводит к тому, что селективное возбуждение нафталена невозможно. Селективное возбуждение молекулы ДМА возможно, но не приводит к эффективному образованию эксиплексов, поскольку молекула ДМА имеет достаточно короткое время жизни возбужденного состояния ($\tau_{\phi} = 2,4$ нс [25]), а концентрация нафталена, партнера по объемной реакции образования эксиплекса, как минимум на порядок меньше (см. Пункт 3.2). Использование замещенных аминов вместо ДМА позволяет сдвинуть спектр поглощения второго компонента смеси и

селективно возбудить молекулу нафталина. Например, известно образование эксиплексов нафталина с триэтиламином [39] и *N,N*-диэтиланилином [24] при оптическом возбуждении. Тем не менее, большинство используемых в радиационной химии систем имеют практически полностью перекрывающиеся спектры поглощения, поэтому в данной части мы сосредоточимся на определении времени жизни эксиплекса для типичного примера такой системы, а именно, для пары нафталин – ДМА.

Смесь нафталина и ДМА возбуждалась в области перекрывания спектров поглощения компонентов смеси (использовалась ртутная лампа на длине волны 290 нм, где коэффициенты экстинкции для нафталина и ДМА равны $3200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $2200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно [25]). Из-за высокой концентрации компонентов смеси ($4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и 10^{-2} M для нафталина и ДМА, соответственно) оптическая плотность образца на длине волны возбуждения была очень высока (около 9 для ампулы диаметром 5 мм), что приводит к полному поглощению возбуждающего света в тонком слое. Доля поглощенного компонентами смеси света определяется в соответствии с их оптическими плотностями [182], т.е. при используемых концентрациях компонентов смеси в основном возбуждается ДМА, который не приводит к эффективному образованию эксиплексов. Как было показано в Пункте 3.2, образование эксиплексов в этой системе при оптическом возбуждении возможно, поскольку большое время жизни возбужденного состояния нафталина позволяет эффективно конвертировать в эксиплекс даже небольшую долю образующихся в смеси возбужденных молекул нафталина путем объемной реакции с ДМА. Поскольку доступные коммерческие флуориметры не позволяют работать в условиях оптически плотного образца, для оценки времени жизни эксиплекса вместо время-разрешенных методов использовался описанный в Пункте 3.8 подход, основанный на относительном тушении люминесценции эксиплекса растворенным кислородом, при оптическом возбуждении образца.

На Рисунках 29Б Пункта 3.8 и П13 приведены спектры люминесценции растворов нафталина и смеси нафталина с ДМА в *n*-додекане при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм для откачанного образца и образца при атмосферном давлении. На Рисунке П13 также приведены спектры нафталина и ДМА, записанные в тех же экспериментальных условиях, но без добавления второго компонента смеси. Спектры были записаны в кварцевой цилиндрической ампуле внешним диаметром 5 мм. Детектирование эмиссии производилось в перпендикулярном к возбуждающему свету направлении, что позволяло получать спектры люминесценции с тонкого пристеночного слоя образца с высокой оптической плотностью раствора.

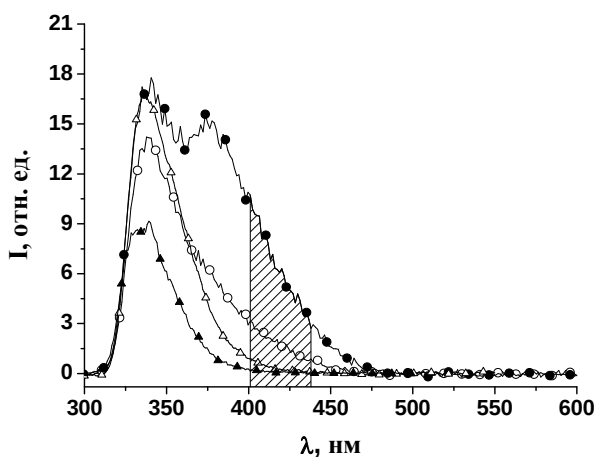


Рисунок П13. Спектры люминесценции откачанной (●) и при атмосферном давлении (○) смеси $6 \cdot 10^{-3}$ М нафталина и $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА в *n*-додекане при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм. Для сравнения приведены нормированный на максимум интенсивности эмиссии смеси спектр $1 \cdot 10^{-2}$ М ДМА (Δ) и нормированный на полумаксимум спектр $1 \cdot 10^{-2}$ М нафталина (▲). Интегральное относительное тушение полосы эмиссии эксиплекса $I_0/I - 1$ в диапазоне от 400 до 440 нм составляет 2,6.

Далее к приведенным на Рисунке 29Б Пункта 3.8 и П13 спектрам применялась процедура определения времени жизни эксиплекса через экспериментально определенное значение относительного тушения эмиссии эксиплекса растворенным кислородом, описанная в Пункте 3.8. В качестве стандарта использовался нафталин при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм, спектр тушения растворенным кислородом которого приведен на Рисунке 29Б Пункта 3.8. Для оценки времени жизни эксиплекса было

обработано шесть независимо полученных экспериментальных спектров. Степень тушения определялась отношением I к I_0 , полученных для раствора нафталина путем интегрирования всей эмиссии нафталина, а для раствора смеси нафталина и ДМА интегрированием полосы люминесценции эксиплекса в диапазоне от 400 до 440 нм. Оценочное значение времени жизни эксиплекса равно 56 ± 5 нс согласуется с ранее полученным значением для этой же донорно-акцепторной системы в случае рентгеновского облучения (см. Таблицу 2 Пункта 3.8), а также литературным значением 33 нс для сходной системы нафталин – триэтиламин в циклогексане, для которой возможно селективное оптическое возбуждение нафталина [39].

ПЗ.1.1.4 *n*-Терфенил – ДМА

Смесь *n*-терфенила и ДМА является последней донорно-акцепторной системой, время которой было оценено под рентгеновским облучением. Данная система является одной из наиболее часто используемых систем в радиационной химии. Молекула *n*-терфенила является хорошим люминофором с квантовым выходом люминесценции, равным 0,93 [25], и достаточно коротким временем жизни возбужденного состояния, равным 0,95 нс [25]. Благодаря хорошим люминесцентным свойствам молекулу *n*-терфенила часто используют в качестве акцептора электронов, как в стационарных, так и во времяразрешенных экспериментах в условиях рентгеновского облучения. Но именно высокий квантовый выход люминесценции не позволяет селективно выделить полосу эмиссии эксиплекса во времяразрешенных экспериментах при рентгеновском облучении для смеси *n*-терфенила и ДМА. Кроме того, эффективный безызлучательный перенос энергии с молекулы растворителя на молекулу *n*-терфенила приводит к детектируемой люминесценции в диапазоне времен от 20 до 100 нс, который использовался для определения времени жизни эксиплекса для системы дифенилацетилен – ДМА. Наконец, достаточно короткое время жизни возбужденного состояния не позволяет получить

эксиплексы при оптическом возбуждении при разумной концентрации компонентов смеси. Отсутствие особенностей в данной системе приводит к тому, что время жизни эксиплексов в данной системе может быть оценено только с помощью метода относительного тушения эмиссии эксиплекса растворенным кислородом, описанного в Пункте 3.8. Полученное таким образом время жизни эксиплексов в системе *n*-терфенил – ДМА составляет 65 нс и согласуется с независимо полученными (см. Таблицу 2 Пункта 3.8) или известными в литературе временами жизни эксиплексов для похожих донорно-акцепторных систем.

Таким образом, описанный в Пункте 3.8 простой и универсальный метод оценки времени жизни радиационно-генерируемых эксиплексов из стационарных экспериментов по тушению люминесценции растворенным кислородом дает величины времен, хорошо согласующиеся со значениями, независимо полученными во время разрешенных экспериментах при оптическом возбуждении или рентгеновском облучении. Данный метод может быть использован для характеристики возбужденных состояний люминофоров и различных комплексов, образующихся под воздействием рентгеновского облучения, и не требует численного моделирования неэкспоненциальных кинетик рекомбинационной люминесценции, описывающихся большим числом различных реакций с неизвестными параметрами. В качестве примера были определены времена жизни радиационно-генерируемых эксиплексов для нескольких донорно-акцепторных систем, в которых использовались акцепторы электронов с варьируемым от 96 нс до 8 пс временем жизни возбужденного состояния в паре с ДМА. Полученные значения времен жизни эксиплексов лежат в диапазоне от 50 до 70 нс для всех использованных акцепторов.

П3.2 Перенос возбуждения с молекулы растворителя

Под воздействием рентгеновского облучения возбужденные молекулы могут образовываться как при рекомбинации ион-радикальных пар, так и после безызлучательного переноса энергии с молекулы растворителя на

специально добавленный в раствор люминофор. Второй канал образования возбужденных молекул под рентгеновским облучением сходен со случаем оптической генерации. При использовании люминофоров с достаточно коротким временем жизни возбужденного состояния (например, *n*-терфенил 0,95 нс [25]) растворенный кислород практически не тушит возбужденное состояние, но вмешивается в эволюцию ион-радикальной пары, приводя к тушению рекомбинационной люминесценции (см. Пункт 3.8). Поэтому, используя в качестве растворителя изооктан и *n*-додекан, то есть алканы с нулевым и ненулевым собственным выходом возбужденных состояний (квантовый выход изооктана равен $< 10^{-5}$ [192], *n*-додекана 0,0032 [197]), можно разделить вклады двух этих каналов, изучая тушение полосы эмиссии люминофора с достаточно коротким временем жизни возбужденного состояния растворенным кислородом.

Для определения относительного вклада в люминесценцию под рентгеновским облучением описанных двух каналов генерации возбужденных молекул были получены спектры люминесценции растворов *n*-терфенила в *n*-додекане и изооктане под рентгеновским облучением и оптическим возбуждением на длине волны 290 нм в откачанных образцах и образцах при атмосферном давлении. Для каждого растворителя в случае двух различных способов генерации возбужденного состояния было получено по четыре независимых спектра тушения люминесценции, из которых по интегральному уменьшению площади полосы эмиссии *n*-терфенила была определена степень тушения растворенным кислородом.

Как видно из Рисунка П14, в случае *n*-додекана тушение кислородом полосы люминесценции *n*-терфенила под рентгеновским облучением составляет примерно 37%, а при оптическом возбуждении – 3%, для изооктана – 66% и 12%, соответственно. Таким образом, при оптическом возбуждении растворов *n*-терфенила в *n*-додекане и изооктане кислород практически не тушит возбужденные состояния *n*-терфенила из-за их короткого времени жизни ($\tau_{\text{ф}} = 0,95$ нс [25]).

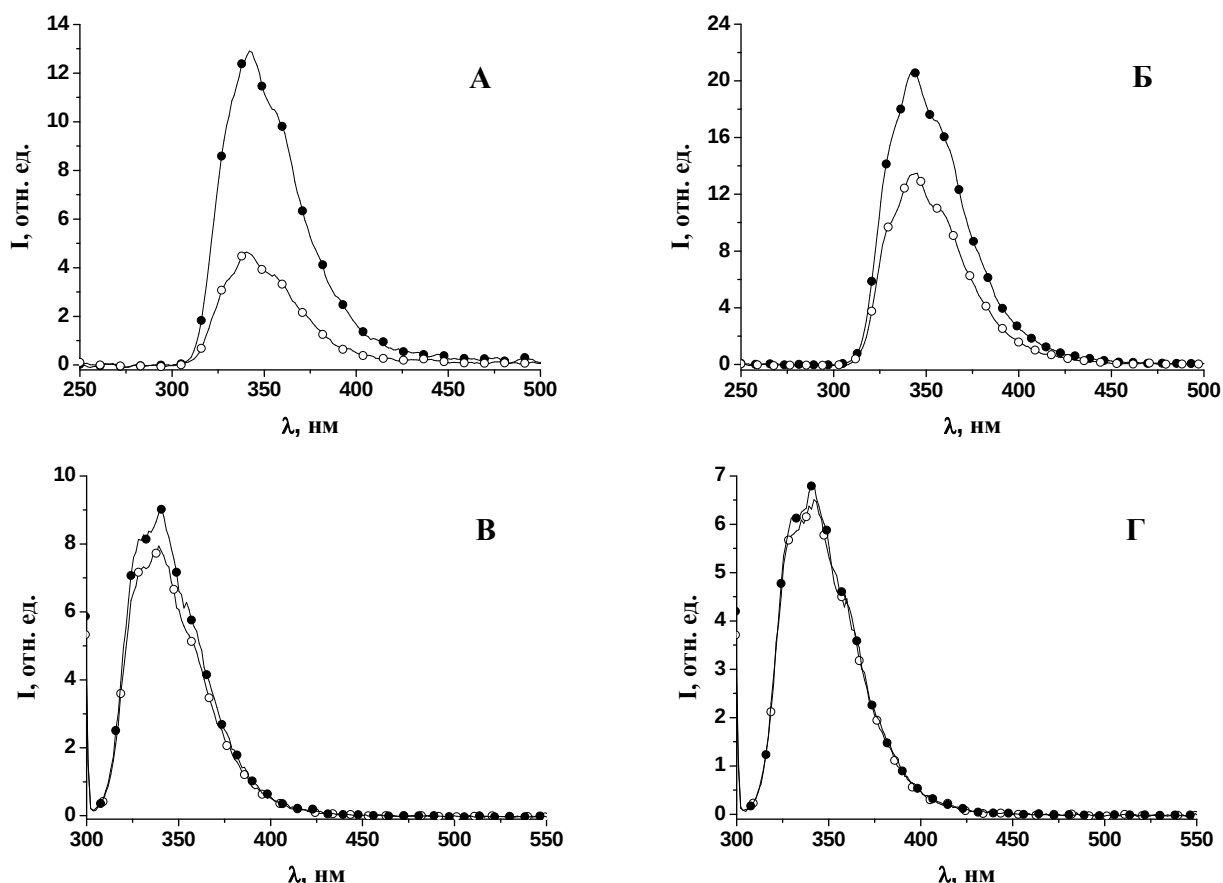


Рисунок П13. Спектры люминесценции откачанного (●) и при атмосферном давлении (○) раствора $8 \cdot 10^{-4}$ М *n*-терфенила в изооктане (А) и в *n*-додекане (Б) при рентгеновском облучении, а также раствора $4 \cdot 10^{-5}$ М *n*-терфенила в изооктане (В) и $3 \cdot 10^{-5}$ М *n*-терфенила в *n*-додекане (Г) при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм. Полоса люминесценции в диапазоне от 310 до 390 нм интегрально тушится примерно на 66% и 37% для изооктана и *n*-додекана, соответственно, при рентгеновском облучении и на 12% и 3%, соответственно, при оптическом возбуждении.

Более сильное падение люминесценции неоткачаных растворов в изооктане по сравнению с *n*-додеканом при оптическом возбуждении хорошо согласуется с уменьшением примерно в три раза вязкости растворителя (1,344 мПа·с и 0,473 мПа·с при 25°C для *n*-додекана и изооктана, соответственно [227, 228]), а также несколько большей растворимостью кислорода в изооктане ($1,9 \cdot 10^{-3}$ М и $3,2 \cdot 10^{-3}$ М, соответственно [200]). В случае рентгеновской генерации возбужденных состояний увеличение степени тушения растворенным кислородом эмиссии *n*-терфенила в изооктане связано с отсутствием не подверженного тушению канала безызлучательного переноса энергии с молекулы растворителя на *n*-терфенил, поскольку квантовый выход изооктана менее 10^{-5} [192].

Предполагая, что суммарная интенсивность люминесценции (I_{Σ}) в случае радиационной генерации возбужденных молекул в *n*-додекане определяется суммарной эмиссией возбужденных молекул *n*-терфенила, образованных в результате прямого переноса энергии с растворителя (I_1) и рекомбинации ион-радикальных пар (I_2). Считая, что в изооктане генерация возбужденных состояний происходит только в результате рекомбинации, используя полученное значение тушения люминесценции равное 66% для изооктана (тушение I_2) и 37% для *n*-додекана (тушение I_{Σ}), можно получить выражения для интенсивности люминесценции *n*-терфенила в *n*-додекане в откаченном образце (ПЗ.1) и образце при атмосферном давлении (ПЗ.2).

$$I_{\Sigma} = I_1 + I_2 \quad (\text{ПЗ.1})$$

$$0,63 \cdot I_{\Sigma} = I_1 + 0,34 \cdot I_2 \quad (\text{ПЗ.2})$$

Используя выражения (ПЗ.1), (ПЗ.2), можно оценить отношение вкладов двух этих каналов (I_2/I_1) в интенсивность люминесценции. Вклад канала безызлучательного переноса энергии в эмиссию *n*-терфенила в *n*-додекановых растворах оказывается приблизительно в 1,3 раз меньше по сравнению с рекомбинационным каналом.

Таким образом, используя сравнение величины тушения эмиссии *n*-терфенила в не люминесцирующем растворителе изооктане и стандартном люминесцирующем растворителе *n*-додекане была получена оценка вклада канала безызлучательного переноса энергии с молекулы растворителя в эмиссию люминофора, который для *n*-додекана оказался примерно в 1,3 раза меньше рекомбинационного канала.

Использованная литература:

- [215] Weber G. Polarization of the fluorescence of solutions // in Fluorescence and Phosphorescence Analysis. Principles and Applications. – ed. Hercules D.M. – Interscience Publishers (J. Wiley & Sons), New York, 1966. – P. 217-240.
- [216] Birch D.J.S., Imhof R.E. Time-domain fluorescence spectroscopy using time-correlated single-photon counting // in Topics in fluorescence spectroscopy:

Volume 1: Techniques – ed. Lakowicz J.R. – Plenum Press, New York, 1991. – Ch. 1. – P. 1-95.

[217] Lakowicz J.R., Gryczynski I. Frequency-domain fluorescence spectroscopy // in Topics in fluorescence spectroscopy: Volume 1: Techniques – ed. Lakowicz J.R. – Plenum Press, New York, 1991. – Ch. 5. – P. 293-335.

[218] Harms P., Sipior J., Ram N., Carter G.M., Rao G. Low cost phase-modulation measurements of nanosecond fluorescence lifetimes using a lock-in amplifier // Rev. Sci. Instrum. – 1999. – Vol. 70. – №. 2. – P. 1535-1539.

[219] Hong K.M., Noolandi J. Solution of the Smoluchowski equation with a Coulomb potential. I. General results // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 68. – №. 11. – P. 5163-5171.

[220] Mehnert R. Radical cations in pulse radiolysis // in Radical Ionic Systems – ed. Lund A., Shiotani M. – Springer, Netherlands, 1991. – Ch. 9. – P. 231-284.

[221] Focsaneanu K.-S., Scaiano J.C. Potential analytical applications of differential fluorescence quenching: pyrene monomer and excimer emissions as sensors for electron deficient molecules // Photochem. Photobiol. Sci. – 2005. – Vol. 4. – №. 10. – P. 817-821.

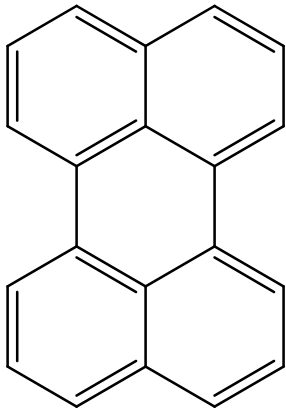
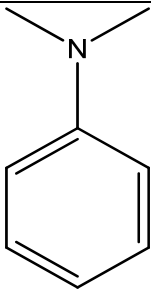
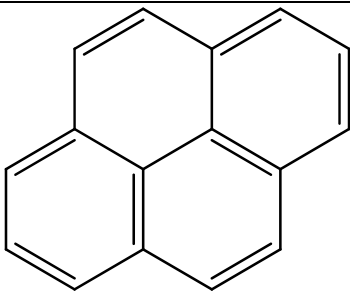
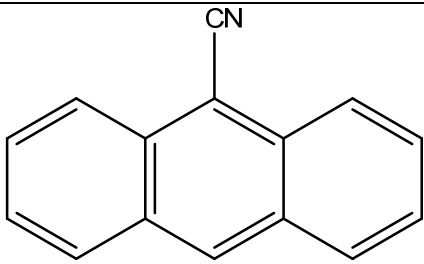
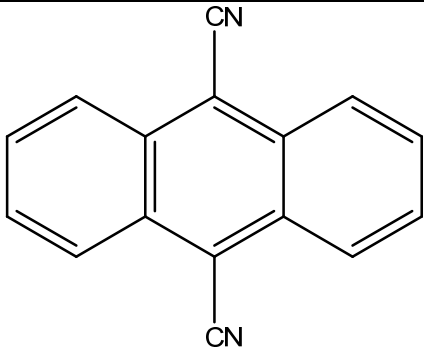
[222] Xu W., Schmidt R., Whaley M., Demas J.N., DeGraff B.A., Karikari E.K., Famer B.A. Oxygen sensors based on luminescence quenching: interactions of pyrene with the polymer supports // Anal. Chem. – 1995. – Vol. 67. – №. 18. – P. 3172-3180.

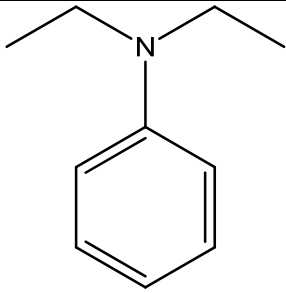
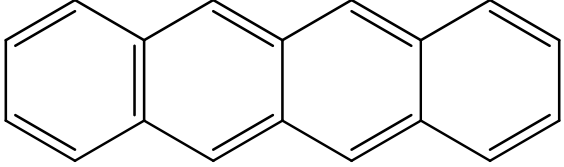
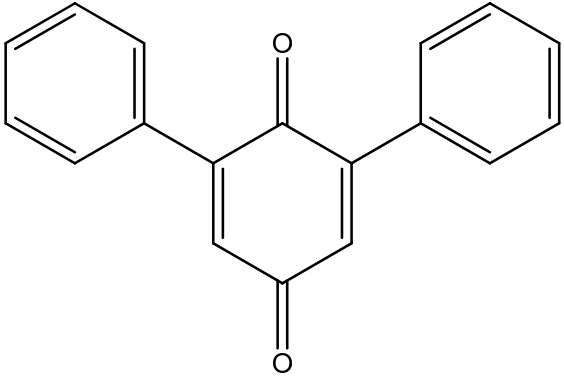
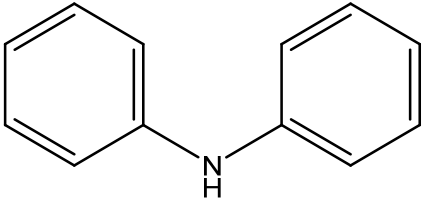
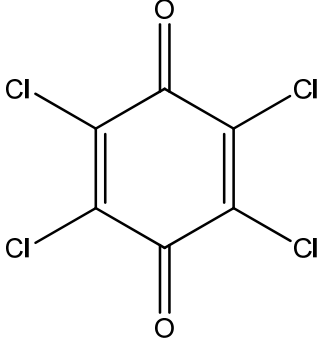
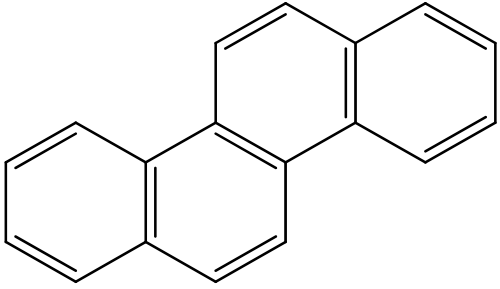
[223] Anishchik S.V., Grigoryants V.M., Shebolaev I.V., Chernousov Y.D., Anisimov O.A., Molin Y.N. Pulsed X-ray fluorometer with nanosecond resolution // Instrum. Exp. Tech. – 1990. – Vol. 32. – №. 4. – P. 813-815.

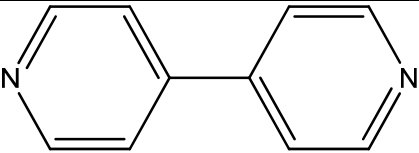
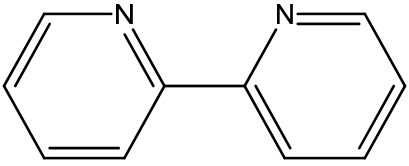
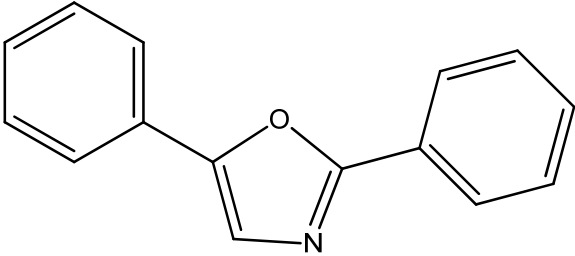
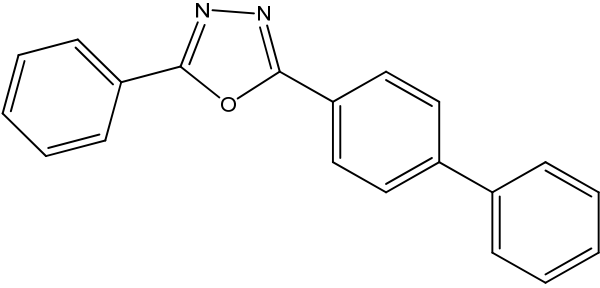
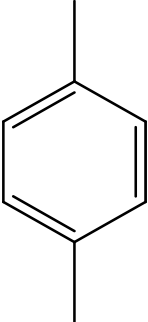
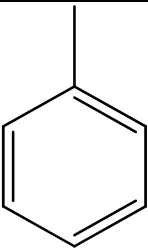
[224] Borovkov V.I., Anishchik S.V., Anisimov O.A. Time-resolved electric field effects in recombination fluorescence as a method of studying primary radiation-chemical processes // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 270. – №. 3-4. – P. 327-332.

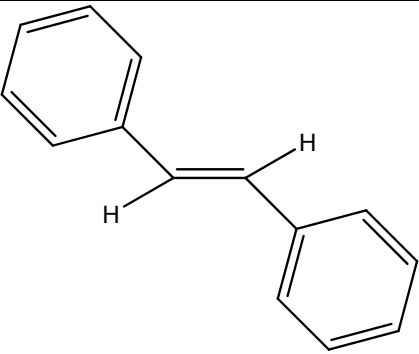
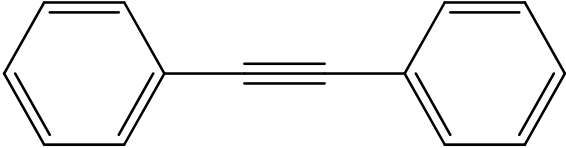
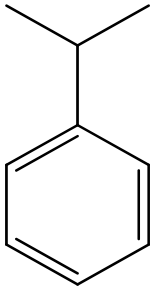
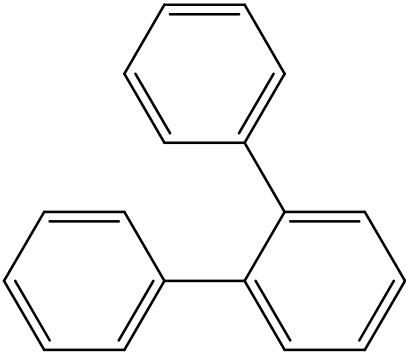
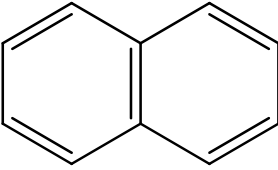
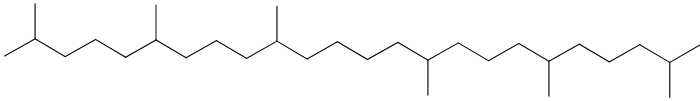
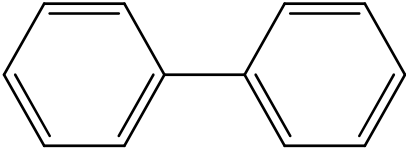
- [225] Kowert B.A., Dang N.C., Reed J.P., Sobush K.T., Seele L.G. Diffusion of dioxygen in alkanes and cycloalkanes // J. Phys. Chem. A. – 2000. – Vol. 104. – №. 38. – P. 8823-8828.
- [226] Ivanishko I.S., Beregovaya I.V., Hartmann S., Köhler W., Borovkov V.I. Intrinsic reaction parameters for electron transfer from aromatic radical anions to vicinal dibromoalkanes in alkane solutions // J. Phys. Chem. A. – 2011. – Vol. 115. – №. 35. – P. 9861-9875.
- [227] Caudwell D.R., Trusler J.P.M., Vesovic V., Wakeham W.A. The viscosity and density of n-dodecane and n-octadecane at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K // Int. J. Thermophys. – 2004. – Vol. 25. – №. 5. – P. 1339-1352.
- [228] Pádua A.A.H., Fareleira J.M.N.A., Calado J.C.G., Wakeham W.A. Density and viscosity measurements of 2,2,4-trimethylpentane (isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa // J. Chem. Eng. Data. – 1996. – Vol. 41. – №. 6. – P. 1488-1494.

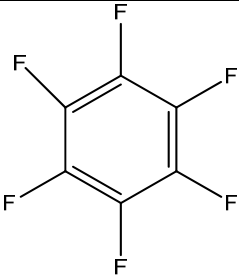
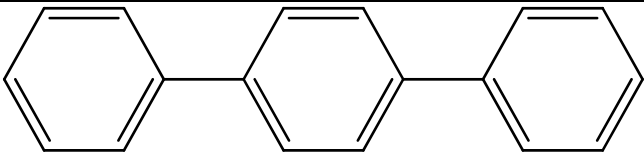
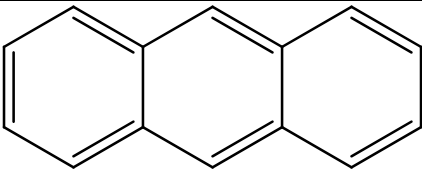
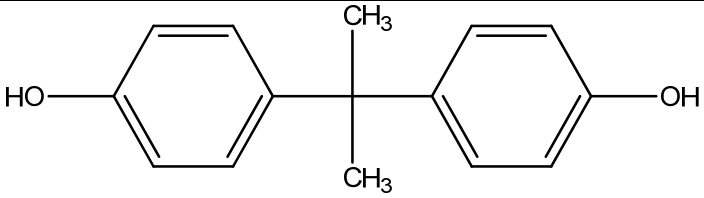
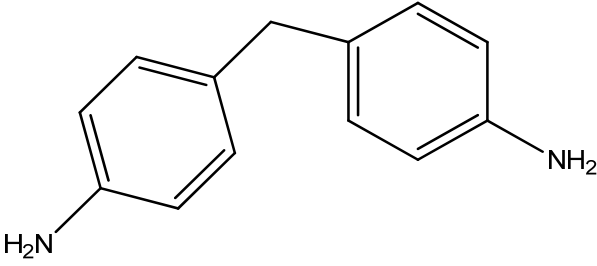
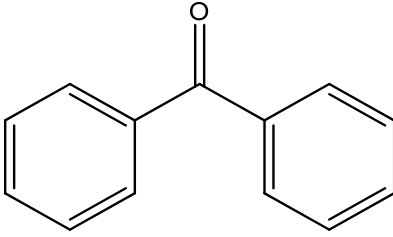
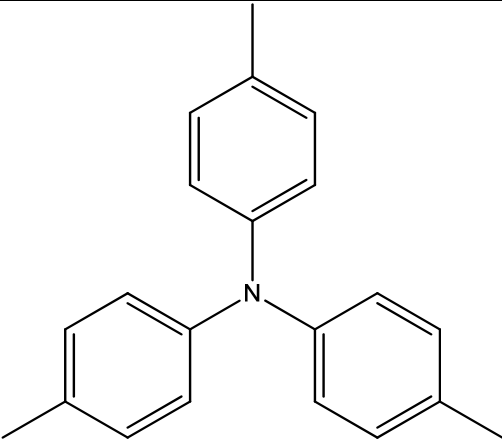
Приложение 4. Структурные формулы упомянутых соединений

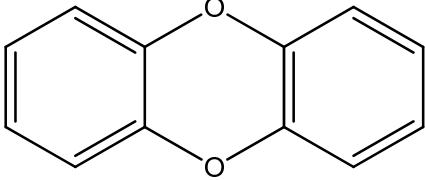
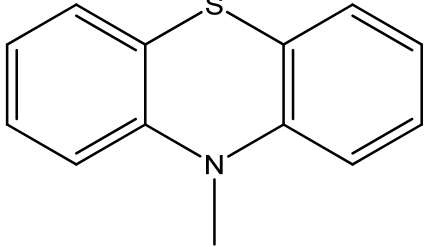
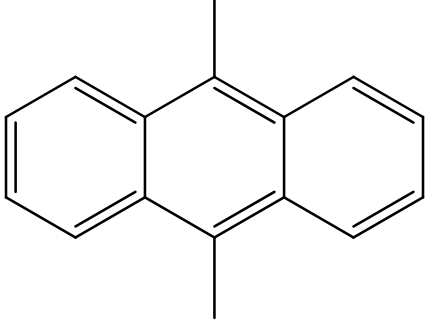
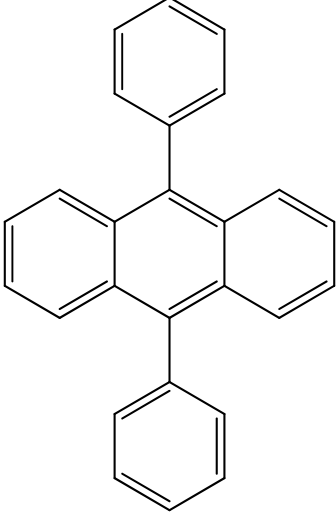
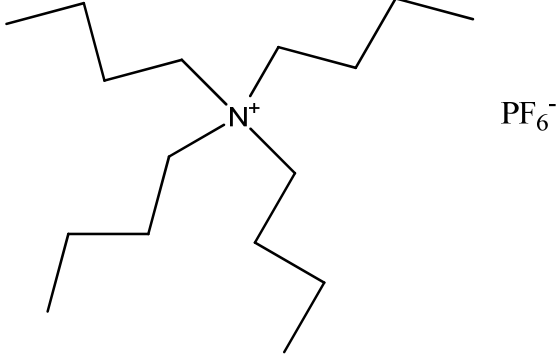
перилен	
<i>N,N</i> -диметиланилин	
пирен	
9-цианоантрацен	
9,10-дицианоантрацен	

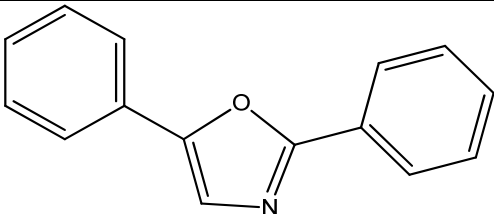
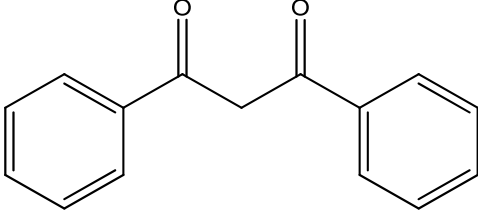
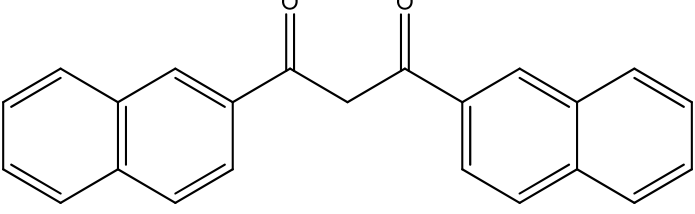
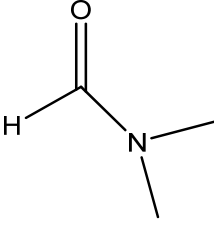
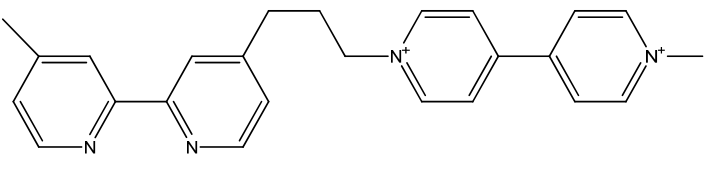
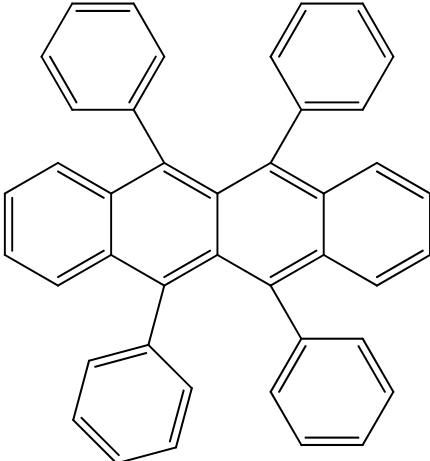
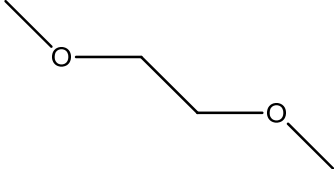
<i>N,N</i> -диэтиланилин	
тетрацен	
2,6-дифенил-1,4-бензохинон	
дифениламин	
хлоранил (2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон)	
хризен	

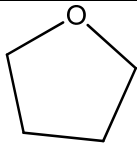
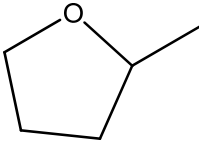
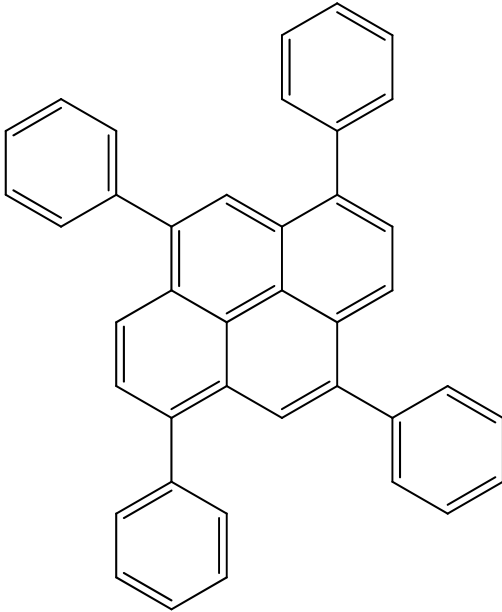
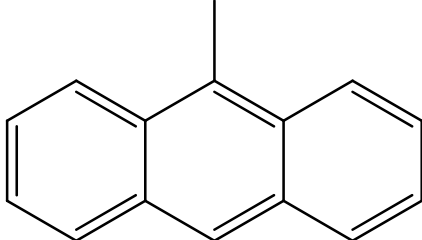
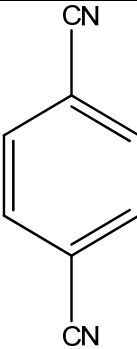
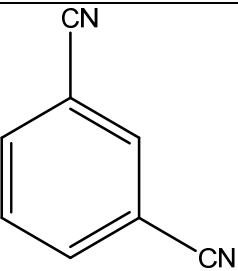
4,4'-дипиридил	
2,2'-дипиридил	
2,5-дифенилоксазол	
2-фенил-5-(4-бифенилил)- 1,3,4-оксадиазол	
<i>n</i> -КСИЛОЛ	
толуол	

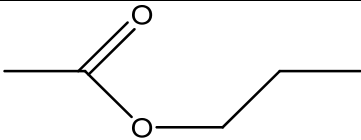
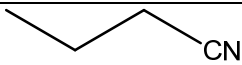
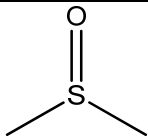
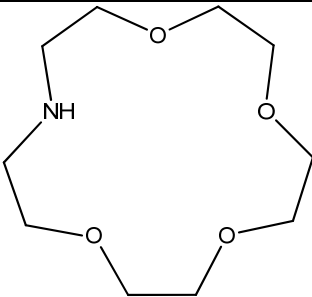
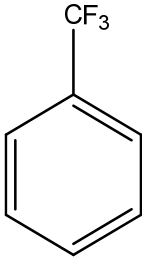
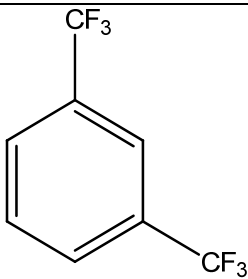
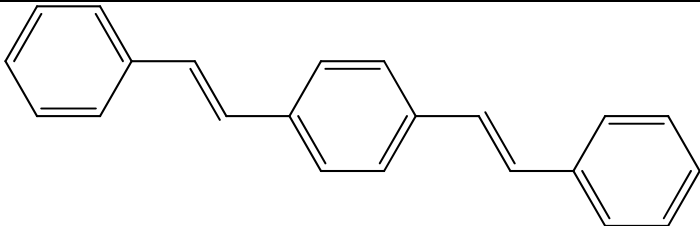
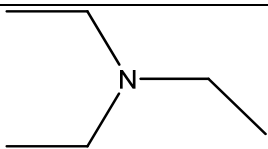
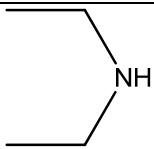
транс-стильбен	
дифенилацетилен	
кумол	
о-терфенил	
нафталин	
сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан)	
бифенил	

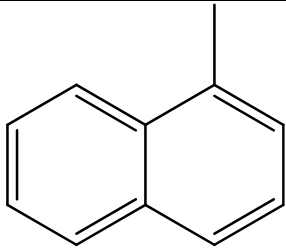
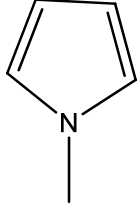
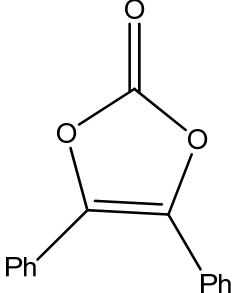
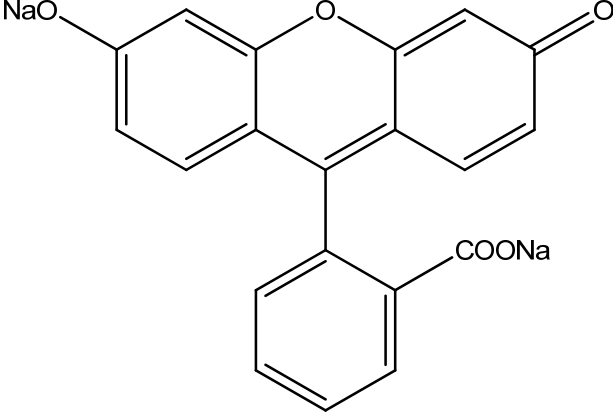
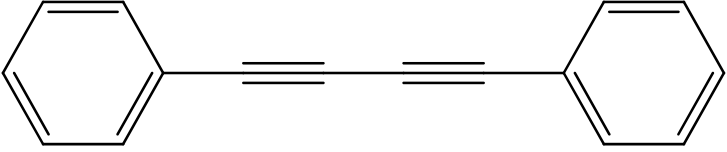
гексафторбензол	
<i>n</i> -терфенил	
антрацен	
бисфенол А	
4,4'-диаминодифенилметан	
бензофенон	
три- <i>n</i> -толиламин	

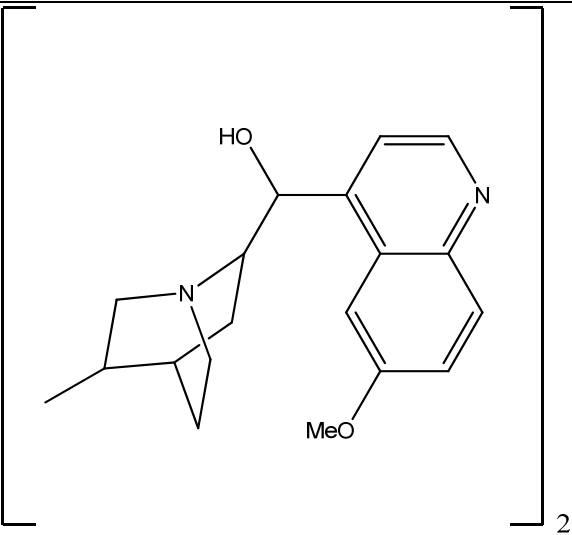
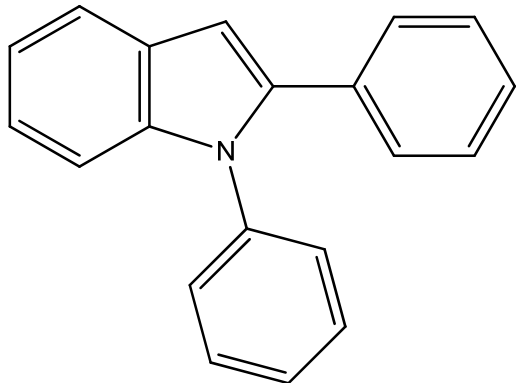
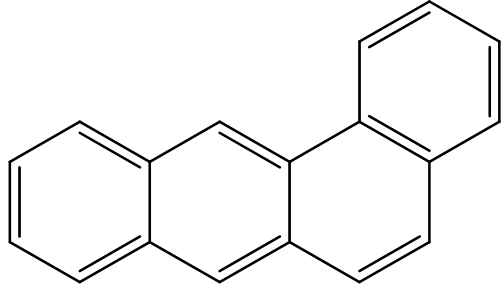
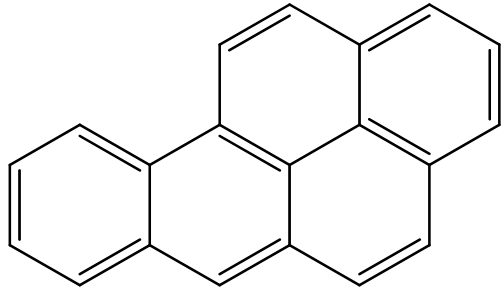
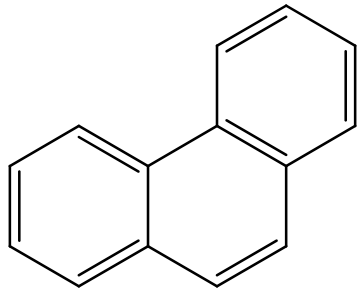
дибензо- <i>p</i> -диоксин	
10-метилфенотиазин	
9,10-диметилантрацен	
9,10-дифенилантрацен	
гексафторфосфат тетрабутиламмония	

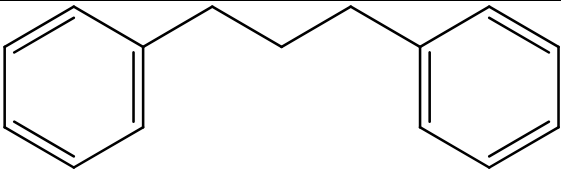
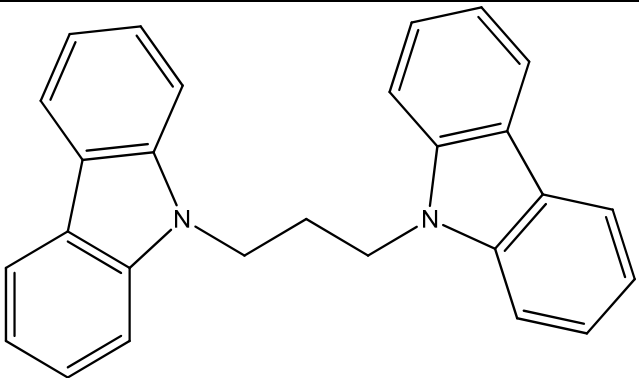
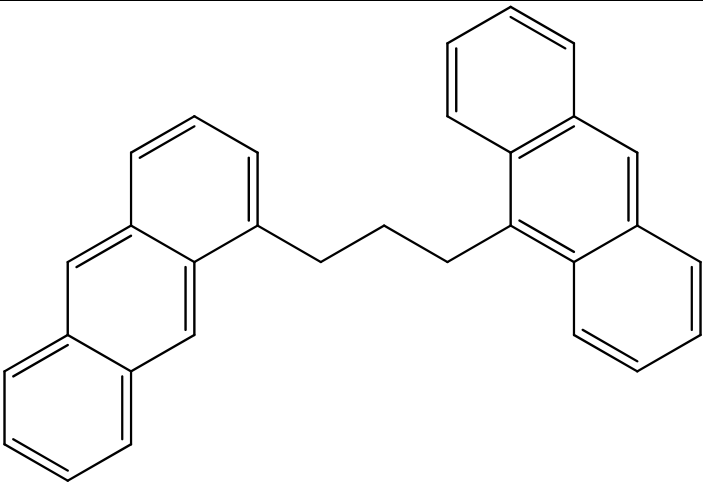
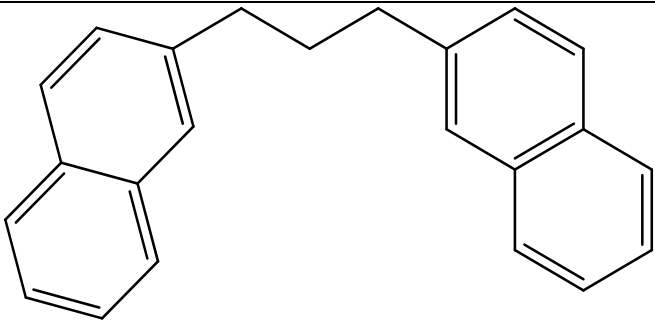
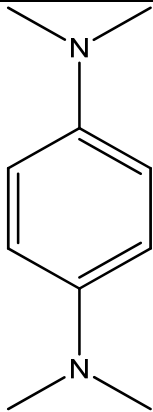
2,5-дифенилоксазол	
1,3-дифенил-1,3-пропандион	
1,3-динафтил-1,3-пропандион	
<i>N,N</i> -диметилформаид	
4-(2-(1'-метил-4-4'-бипиридиinium-1-ил)-пропил)-4'-метил-2,2'-бипиридил	
рубрен	
диметоксиэтан	

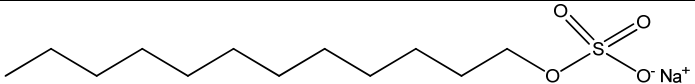
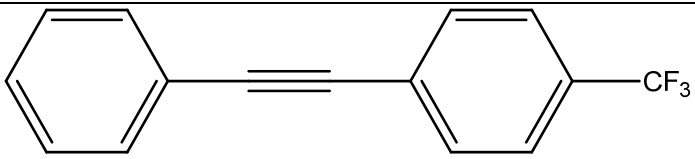
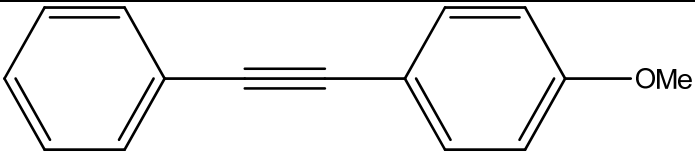
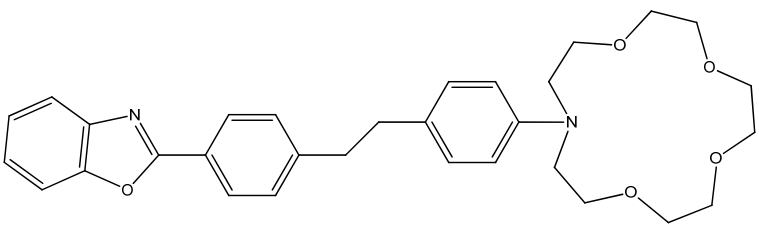
тетрагидрофуран	
2-метилтетрагидрофуран	
1,3,6,8-тетрафенилпирен	
9-метилантрацен	
1,4-дицианобензол	
1,3-дицианобензол	

пропилацетат	
бутиронитрил	
диметилсульфоксид	
1-аза-15-краун-5	
трифторметилбензол	
1,3-бис-(трифторметил)-бензол	
1,4-дистирилбензол	
триэтиламин	
диэтиламин	

α-метилнафталин	
<i>N</i>-метилпиррол	
4,5-дифенил-1,3-диоксолон-2-он	
уранин	
1,4-дифенилбута-1,3-диин	

хинин-сульфат	
1,2-дифенилиндол	
1,2-бензантрацен	
3,4-бензпирен	
фенантрен	

1,3-дифенилпропан	
1,3-бис-(<i>N</i> -карбазолил)-пропан	
1-(1-антрил)-3-(9-антрил)-пропан	
1,3-бис-(β-нафтил)-пропан	
<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	

лаурилсульфат натрия	
<i>n</i> -трифторметилтолан	
<i>n</i> -метокситолан	
2-(4-{2-[1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадец-13-ил)-фенил]-этил}-фенил)-бензоксазол	
бензоксазол	