

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Факультет естественных наук

Кафедра: физической химии

Дипломная работа

**ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ ПОД
РЕНТГЕНОВСКИМ ОБЛУЧЕНИЕМ**

Мельников Анатолий Романович

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Стась Дмитрий Владимирович

Список сокращений

ДМА – - *N,N*-диметиланилин

ДЭА – *N,N*-диэтиланилин

ТМПД (TMPD) – *N^l,N^l,N^d,N^d*-тетраметилбензол-1,4-диамин

МАРИ (от англ. MAgnetic field modulation of Reaction Yield) – магниточувствительный выход реакции

Толан – дифенилацетилен

Список физических констант

$\beta = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$ – магнетон Бора

$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка

$\gamma = 1,76 \cdot 10^7 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}$ – гиромагнитное отношение для электрона (СГС)

Список переводных коэффициентов

$1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \approx 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$1 \text{ Дж} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$

$1 \text{ см}^{-1} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
Общие данные об образовании эксиплексов.....	5
Природа межмолекулярного взаимодействия в эксиплексе.....	8
Радиационно-генерируемые эксиплексы.....	9
Магнитные эффекты.....	12
Магнитные эффекты в системах с эксиплексами.....	13
МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	15
Модификация МАРИ-спектрометра.....	15
Выбор материала для ампулы.....	16
Калибровка спектральной чувствительности.....	19
Условия проведения эксперимента.....	21
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	22
Система антрацен — <i>N,N</i> -диметиланилин.....	22
Спектры люминесценции при высокой концентрации <i>N,N</i> -диметиланилина.....	24
Система нафталин — <i>N,N</i> -диметиланилин.....	25
Обработка экспериментальных данных.....	27
Схема процесса.....	30
Системы с коротким временем жизни возбужденного состояния акцептора.....	31
Магнитные эффекты.....	35
ВЫВОДЫ.....	39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	40
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	44

Введение

Люминесцентные методы являются одними из самых чувствительных экспериментальных физико-химических методов исследования. Широкое применение они нашли и для изучения спин-коррелированных ион-радикальных пар в неполярных растворах, когда рекомбинация приводит к образованию электронно-возбужденных молекул, способных к люминесценции [1]. При этом в растворе рядом с возбужденной молекулой, возникшей при рекомбинации, всегда оказывается другая молекула (либо молекула этого же соединения, либо специально введенный второй компонент). Это может привести не только к ожидаемому испусканию кванта света возбужденной молекулой, но и к образованию возбужденных комплексов, например, эксиплексов. При этом системы, в которых возможно образование эксиплексов, аналогичны типичным системам, используемым в экспериментах по радиационной спиновой химии, таким как пирен/*N,N*-диметиланилин в *n*-гексане [2], антрацен/*N,N*-диметиланилин в *n*-гексане [3]. Отличие состоит лишь в том, что в экспериментах по радиационной химии используют рентгеновское облучение образца, а возбужденное состояние образуется в результате рекомбинации ион-радикальной пары.

Концентрационно-зависимое (из-за конкуренции процессов рекомбинации пары и объемной реакции возбужденной молекулы с партнером) образование эксиплексов со сдвинутыми в красную область полосами люминесценции может значительно изменить спектральное распределение интенсивности люминесценции системы по сравнению с системами, в которых эксиплексы не образуются. Поэтому оказывается важным исследование спектров люминесценции таких систем при рентгеновском облучении образца и сравнение полученных результатов с данными экспериментов, проведенных при оптическом возбуждении в тех же экспериментальных условиях. На решение этих задач и направлена представляемая дипломная работа.

Личный вклад дипломника

С непосредственным участием автора проведена необходимая модификация установки и выполнены все представленные в настоящей работе эксперименты, включая подготовку образцов и обработку результатов.

Литературный обзор

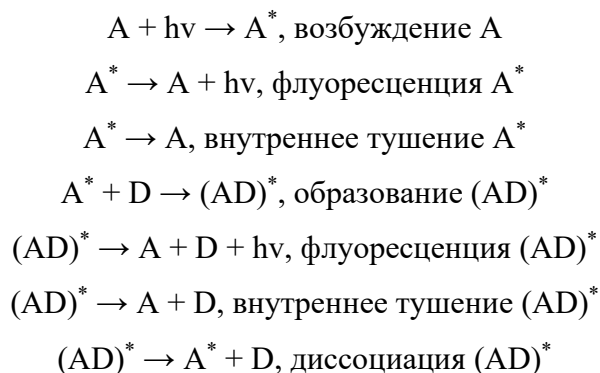
Общие данные об образовании эксиплексов

Известно, что две молекулы с замкнутыми электронными оболочками иногда могут образовать связанное состояние, если одна из них находится в электронном возбужденном состоянии. Образование таких комплексов, существующих только в возбужденном состоянии (называемых эксиплексами), не ограничивается только идентичными молекулами (эксимеры); в некоторых случаях такие комплексы могут образовываться, например, между двумя разными ароматическими углеводородами. В работе [4] была продемонстрирована возможность образования возбужденных комплексов из двух разных ароматических молекул А и В, которые имеют близкую форму, и между которыми возможно резонансное взаимодействие, то есть молекулы А и В должны иметь перекрывающиеся спектры люминесценции. Для экспериментов обычно использовались соединения типа антрацена или пирена (А) с их же алкильными производными (В) и оптическое возбуждение. При этом в спектре люминесценции смеси появлялась новая длинноволновая полоса люминесценции, которая была отнесена к люминесценции возбужденного комплекса (А-В)*. Комплексы такого типа были названы эксимерами смешанного типа («mixed excimers»), и представляли собой первый пример эксиплексов, полученных в неполярных растворах.

После этого открытия эксиплексы стали популярной для изучения областью. В работе [5] было изучено тушение флуоресценции перилена *N,N*-диметиланилином (ДМА), типичным донором электронов, в неполярных растворах, при этом наблюдалось появление широкой бесструктурной полосы люминесценции, смещенной в более «красную» область длин волн относительно спектров люминесценции отдельных компонентов смеси. Новая полоса люминесценции была отнесена к эмиссии возбужденного молекулярного комплекса (эксиплекса), образованного молекулами перилена и ДМА, который неустойчив в основном состоянии. В качестве примера на рисунке 1 приведены спектры люминесценции в системе пирен – ДМА в *n*-гексане при оптическом возбуждении, записанные при различных концентрациях ДМА в смеси.

Эксиплексы в неполярных растворах были получены и для других систем, в которых одна из ароматических молекул имеет донорную или акцепторную группу, такую как циано- (–CN) или амино- (–NH₂). Например, в работах [6, 7] наблюдали образование эксиплексов в системе пирен – *N,N*-диметиланилин, а также других ароматических углеводородов с ароматическими аминами. В работе [8] наблюдалось 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 [9]:



где A – молекула акцептора (антрацен, пирен и т.д.), D – молекула донора (ДМА), $(AD)^*$ – их 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» и «донор» применительно к захвату заряда.

Стандартным способом изучения люминесценции эксиплексов является проведение серии экспериментов при различных концентрациях тушителя (например, DMA) и фиксированной концентрации акцептора. При этом длина волны возбуждающего света выбирается так, чтобы возбуждать только один ароматический углеводород (акцептор). Чаще всего это удастся сделать, поскольку спектры поглощения компонентов системы достаточно разделены, либо DMA поглощает лишь очень незначительную часть света, поэтому его собственная люминесценция не оказывает влияния на распределение спектральной интенсивности изучаемой системы [2]. Таким образом, при возбуждении молекул акцептора в растворе всегда образуется одинаковое количество возбужденных молекул, которые могут вступать в реакцию с тушителем, образуя эксиплексы.

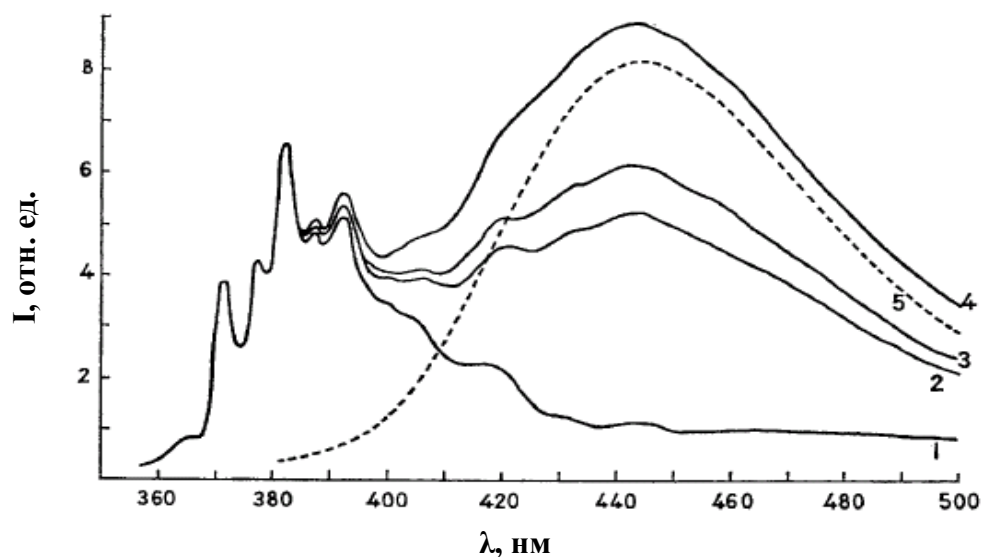


Рисунок 1. Спектры люминесценции в системе пирен – ДМА в *n*-гексане при концентрации пирена $5 \cdot 10^{-5}$ М и концентрации ДМА: 1 – 0 М; 2 – $2,36 \cdot 10^{-3}$ М; 3 – $3,15 \cdot 10^{-3}$ М; 4 – $4,72 \cdot 10^{-3}$ М; 5 – полоса люминесценции эксиплекса. Спектры взяты из работы [2].

Для обработки экспериментальных данных полученные спектры обычно нормируют на интенсивность максимума полосы собственной люминесценции возбуждаемого люминофора, после чего вычитанием двух спектров (смеси и чистого компонента) выделяют полосу люминесценции эксиплекса [2, 10]. Далее, используя координаты Штерна – Фольмера, можно получить отношения квантовых выходов эксиплекса и мономера $K_E = I_E/I_M$, которое соответствует отношению количеств возбужденных молекул эксиплекса и мономера в растворе. Кроме того, можно определить параметры $C_h(Q, E)$ – концентрации тушителя (Q - тушитель, не образующий эксиплексы с акцептором, E – образующий эксиплексы), при которой интенсивность полосы люминесценции акцептора падает вдвое. Например, для системы антрацен – ДМА в *n*-гексане, согласно [2], $K_E = 100$, $C_h(Q) = 1,7 \cdot 10^{-2}$ М, $C_h(E) = 2,1 \cdot 10^{-2}$ М. Путем сравнения величин $C_h(E)$ и $C_h(Q)$ для разных систем можно делать выводы об относительной стабильности эксиплексов, например, эксиплексы антрацена с ДМА стабильнее, чем эксиплексы пирена с ДМА, поскольку для системы пирен – ДМА $K_E = 500$, $C_h(Q) = 4,2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_h(E) = 1,9 \cdot 10^{-3}$ 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 уровня энергии эксиплекса для системы антрацен – ДМА ($h\nu_E = 20800 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с системой пирен – ДМА ($h\nu_E = 22300 \text{ см}^{-1}$).

Природа межмолекулярного взаимодействия в эксиплексе

Существует множество экспериментальных данных, которые подтверждают, что эксиплексы – это высокополярные комплексы с переносом заряда, существующие только в возбужденном состоянии [11-16]. 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.

К сожалению, энергия кулоновского взаимодействия C зависит от конфигурации комплекса, из-за чего она может быть различной даже для одной и той же системы, поэтому заранее предсказать образование эксиплекса в системе, пользуясь этим соотношением, нельзя. В работе [17] предложены более «наглядные» условия для образования эксиплексов. Согласно им, необходимо, чтобы у молекулы акцептора были большие 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, например, экспериментами для систем из перилена ($I = 7,15$ эВ) и тетрацена ($I = 7,0$ эВ) с ДМА ($I = 7,3$ эВ) или *N,N*-диэтиланилином ($I = 7,15$ эВ) [2]. 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 формирования эксиплексов. Несмотря на экспериментальные подтверждения, эти правила также остаются достаточно условными, поскольку в разных источниках можно встретить различные цифры для потенциалов ионизации и сродства к электрону, полученные разными методами [18, 19].

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), полученного 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 [2]. Это наблюдается, например, для комплексов с «полным» переносом заряда в системах с хлоранилом (тетрахлор-1,4-бензохиноном) [14, 20]. Согласно работе [21], для широкого ряда акцепторов с различными сродствами 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, например, в работе [21] показано, что 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 [21].

Радиационно-генерируемые эксиплексы

Рентгеновское облучение растворов кардинальным образом отличается от оптического возбуждения, хотя и приводит к образованию возбужденных молекул и, следовательно, люминесценции. При действии 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^{+}) и электрон (e^{-}) 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 при комнатной температуре радиус Онзагера ($r_0 \approx 30$ нм) существенно превышает r_i , величина которого лежит в диапазоне 6-10 нм [22, 23], то с вероятностью, близкой к единице, в неполярных растворах электрон может вернуться к 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^{+}/e^{-} протекает очень быстро, с временами порядка пикосекунд. Чтобы увеличить время жизни пары и тем самым получить больший контроль над системой, в раствор добавляют акцепторы заряда [24]. Вещества с большим сродством к электрону захватывают электроны (3) (например, гексафторбензол и другие фторорганические соединения), вещества с потенциалом ионизации ниже, чем у растворителя

(например, различные амины), могут захватывать дырки (2). Некоторые вещества могут захватывать как электроны, так и дырки (*пара*-терфенил, антрацен и другие полиарены). Таким образом, в растворе формируются вторичные ион-радикальные пары типа $A^{\cdot-}/D^{+\cdot}$, которые способны рекомбинировать (4, 5) с образованием электронно-возбужденных молекул A^* или D^* :



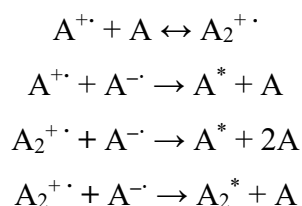
При этом в растворе создаются оптимальные условия для формирования эксиплекса, поскольку молекулы донора и акцептора в момент рекомбинации находятся рядом друг с другом. Формирование эксиплекса, в свою очередь, может значительно изменить люминесцентные свойства системы (появляется новая длинноволновая полоса люминесценции с неизвестным квантовым выходом), причем в некоторых случаях это может использоваться для записи спектров люминесценции систем с очень низким квантовым выходом люминесценции.

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 [25] была описана возможность образования катион-радикалов димеров ароматических молекул (антрацена, нафталина, пирена) при рентгеновском возбуждении неполярных растворов. Для протекающих в растворе процессов была предложена следующая схема:

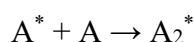


На первой стадии (6) происходит ионизация молекул растворителя с образованием первичных геминальных пар $S^{+\cdot}/e^-$, большинство из них рекомбинируют за несколько пикосекунд (7), но оставшаяся часть стабилизируется путем захвата электрона на молекулу акцептора с образованием $A^{\cdot-}$ (9). Таким образом, в растворе формируются вторичные геминальные пары $S^{+\cdot}/A^{\cdot-}$, которые после рекомбинации могут дать способные к люминесценции возбужденные молекулы акцептора (10).

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



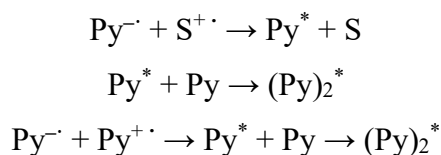
В этих условиях эксимер также образуется путем диффузионно-контролируемой реакции A^* с А, аналогичной реакции образования эксиплексов или эксимеров при оптическом возбуждении:



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 и в растворителях разной вязкости. Во всех случаях наблюдались более затянутые кинетики в случае пирена (влияние температуры и вязкости на равновесие в реакции $A^{+\cdot} + A \leftrightarrow A_2^{+\cdot}$, образование более крупных агрегатов - $(A)_2^*$).

Также образование эксимеров при рентгеновском облучении неполярных растворов пирена было исследовано в работе [26]. Доказательством возможности образования эксимеров через стадию рекомбинации в этой системе было то, что при добавлении гексафторбензола (HFB) наблюдалось уменьшение интенсивности полосы люминесценции эксимера. Это объясняется тем, что HFB является сильным акцептором электронов, в результате чего вместо пары $Py^{-\cdot}/Py^{+\cdot}$ образуется $HFB^{-\cdot}/Py^{+\cdot}$ (захватывает электроны преимущественно HFB), а поскольку пара $HFB^{-\cdot}/Py^{+\cdot}$ после рекомбинации приводит только к возбужденным молекулам Py, то интенсивности полосы люминесценции эксимера существенно уменьшается.

Итак, для образования эксимеров пирена в работе [26] были предложены стадии:



То есть, аналогично работе [25], возможна объемная, диффузионно-контролируемая реакция между Py^* и Py, а также появляется новый канал через стадию рекомбинации ион-радикальной пары $Py^{+\cdot}/Py^{-\cdot}$.

Магнитные эффекты

Воздействие внешнего магнитного поля на образец приводит к изменениям в процессе рекомбинации. Зависимость выхода реакции от приложенного внешнего магнитного поля называют магнитным эффектом. Наиболее часто 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 наблюдали в работе [27], в которой было показано, что соотношение продуктов реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием в *n*-гексане зависит от внешнего магнитного поля.

Для того 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 (геминальные пары), так и из объемных радикальных пар. В случае образования геминальной ион-радикальной пары мультиплетность не успевает измениться за время распада молекулы, поэтому пара рождается в том же спиновом состоянии, в котором находилась материнская молекула. Поэтому магнитные эффекты наблюдаются только для геминальной рекомбинации, оказываясь не чувствительными к долговременной (микросекунды) рекомбинации в объеме радикалов из разных пар (фоновые процессы) [28]. При этом часто удобно и достаточно наблюдать только стационарные магнитные эффекты.

Радикальные пары, образующие под действием рентгеновского излучения и формирующиеся по описанной в предыдущей части схеме, могут находиться в синглетном S и в триплетном T спиновом состоянии. При этом обычно считается, что рекомбинация из триплетного состояния происходит с эффективностью существенно меньшей, чем в синглетном состоянии. За время жизни ион-радикальной пары внешнее магнитное поле может изменить спиновое состояние пары и тем самым вероятность ее рекомбинации.

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 сверхтонкими взаимодействиями: 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 $\frac{1}{2}$ в сильном магнитном поле и $\frac{1}{4}$ в нулевом магнитном поле, поскольку доступны для смешивания соответственно два и четыре состояния.

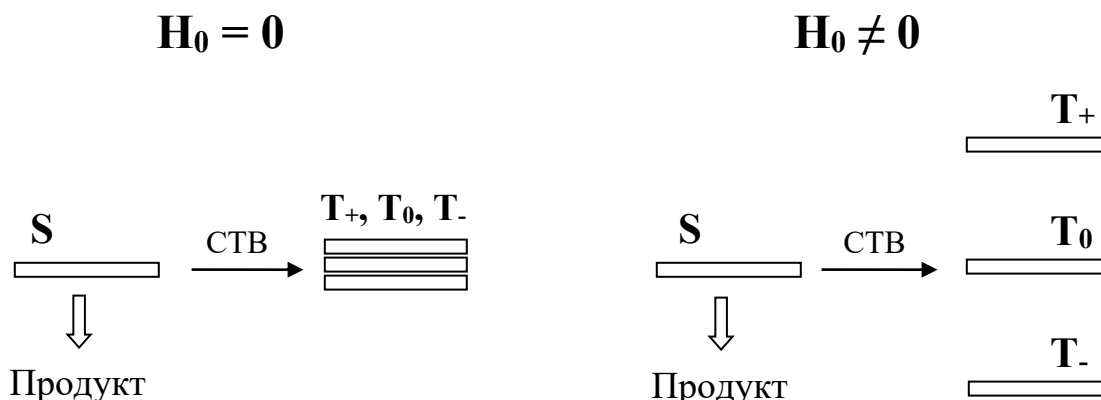


Рисунок 2. Схема уровней ион-радикальной пары во внешнем магнитном поле и без него. В высоких магнитных полях уменьшается число доступных для синглет-триплетного смешивания состояний, поэтому средняя населенность синглетного состояния оказывается выше населенности в нулевом поле.

Магнитные эффекты в системах с эксиплексами

Магнитные эффекты на люминесценции эксиплексов при их оптической генерации хорошо известны [29]. Магнитные эффекты в системах, в которых возможно образование эксиплексов, под ионизирующим облучением ранее были получены только при использовании полярных растворителей, например в системе пирен – *N,N*-диэтиланилин в метаноле [30]. Для формирования возбужденных молекул в растворе использовалось рентгеновское облучение образцов. При записи кинетики люминесценции в полосе эксиплекса (использовались оптические фильтры) наблюдался небольшой (около процента) магнитный эффект.

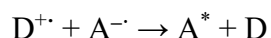
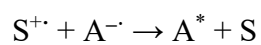
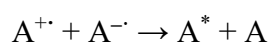
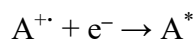
Для образования эксиплексов были предложены два пути: через стадию рекомбинации (1), или через объемную диффузионно-контролируемую реакцию возбужденной молекулы с партнером (2):



где **A** – пирен, **D** – *N,N*-диэтиланилин, $[A^{\cdot-}D^{+\cdot}]$ – их эксиплекс. В работе предполагалось, что образование частиц A^* , $A^{\cdot-}$, $D^{+\cdot}$ при рентгеновском облучении образца в метаноле происходит

аналогично неполярным растворителям, схема процессов для которых описана в предыдущей части.

На основании кинетических данных и наличия магнитного эффекта в полосе люминесценции эксиплекса был сделан вывод, что в данном случае эксиплексы образуются преимущественно через реакцию (2). 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 [31, 32]. Это объясняется тем, что возбужденные молекулы A^* образуются через рекомбинацию ион-радикальных пар:



Постановка задачи

Целью настоящей работы является исследование образования эксиплексов донорно-акцепторных систем в неполярных растворах под рентгеновским облучением. В связи с этим поставлены задачи изучения спектров люминесценции донорно-акцепторных систем в неполярных растворах под рентгеновским облучением, сравнения эффективности образования эксиплексов при рентгеновском и оптическом возбуждении такой системы и исследования спектров люминесценции под воздействием постоянного внешнего магнитного поля при рентгеновском облучении таких систем.

Методическая часть

Модификация МАРИ-спектрометра

На первом этапе работы в существующую установку для записи стационарных магнитных эффектов (так называемых МАРИ-спектров) [33] была добавлена возможность записи спектров люминесценции под рентгеновским облучением. Для этого была изготовлена оптическая система для сбора света с боковой поверхности ампулы, фокусировки и передачи света в монохроматор и далее на ФЭУ. Оптическая система представляет собой две линзы: первая, в фокусе которой стоит образец, дает практически параллельный пучок света, а вторая, расположенная перед монохроматором таким образом, что входная щель оказывается в ее фокусе, направляет свет от образца в монохроматор. С выходной щели монохроматора сигнал направляется на ФЭУ. Обе линзы помещены в специальные кожухи с резьбой, поэтому могут быть отъюстированы. Схема оптической части установки приведена на рисунке 3.

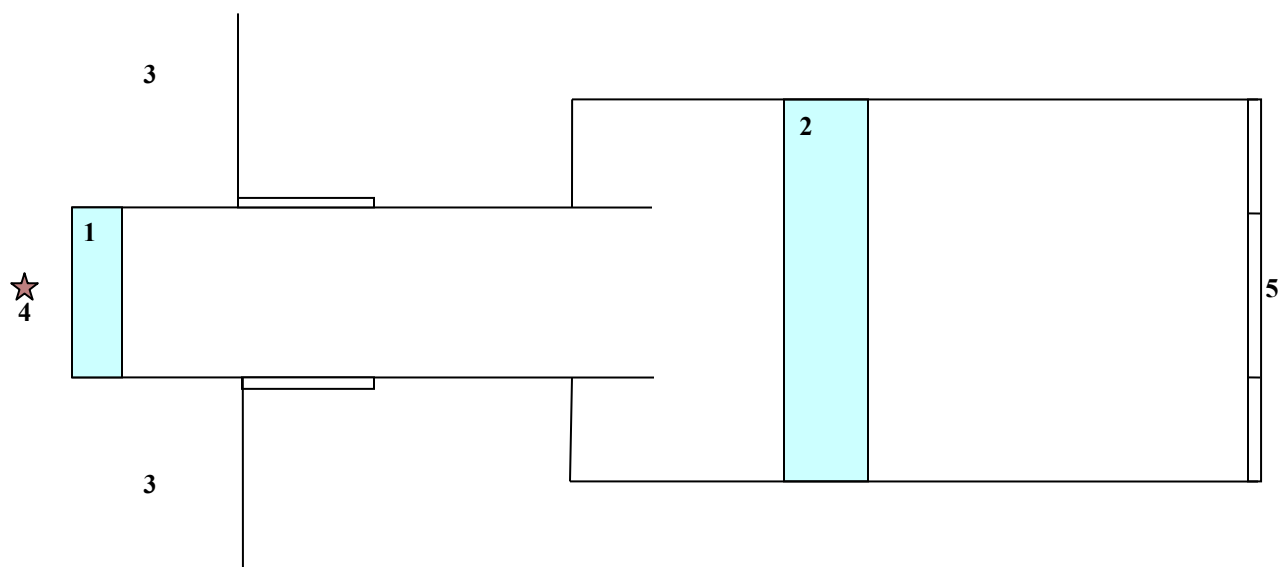


Рисунок 3. Схема оптической системы, цифрами обозначено: 1. Короткофокусная линза; 2. Длиннофокусная линза; 3. Магнит МАРИ спектрометра; 4. Образец; 5. Монохроматор МДР-206.

Для записи спектров люминесценции используется монохроматор МДР-206 с фокусным расстоянием объектива 180 мм, регулируемой шириной входной и выходной щелей от 0 до 4 мм, решеткой 1200 штр/мм и обратной линейной дисперсией для такой решетки 4,3 нм/мм. Регистрация сигнала производится ФЭУ-100, поскольку из всех доступных ФЭУ он имел наилучшую спектральную чувствительность в интересующей нас красной области, покрывая спектральный диапазон от 170 до 830 нм.

Также реализована возможность параллельной записи спектров люминесценции под рентгеновским и под оптическим возбуждением в одинаковых условиях. Для этого используется ртутная лампа высокого давления ДРШ-500 (ток пуска около 7-8 А, рабочий ток 4,5 А), свет от которой заводится в двойной монохроматор ДМР-4 и, пройдя через него, выходит в гибкий световод, конец которого вводится в установку вместо рентгеновской трубки. На рисунке 4 схематично приведена полная схема описанной установки.

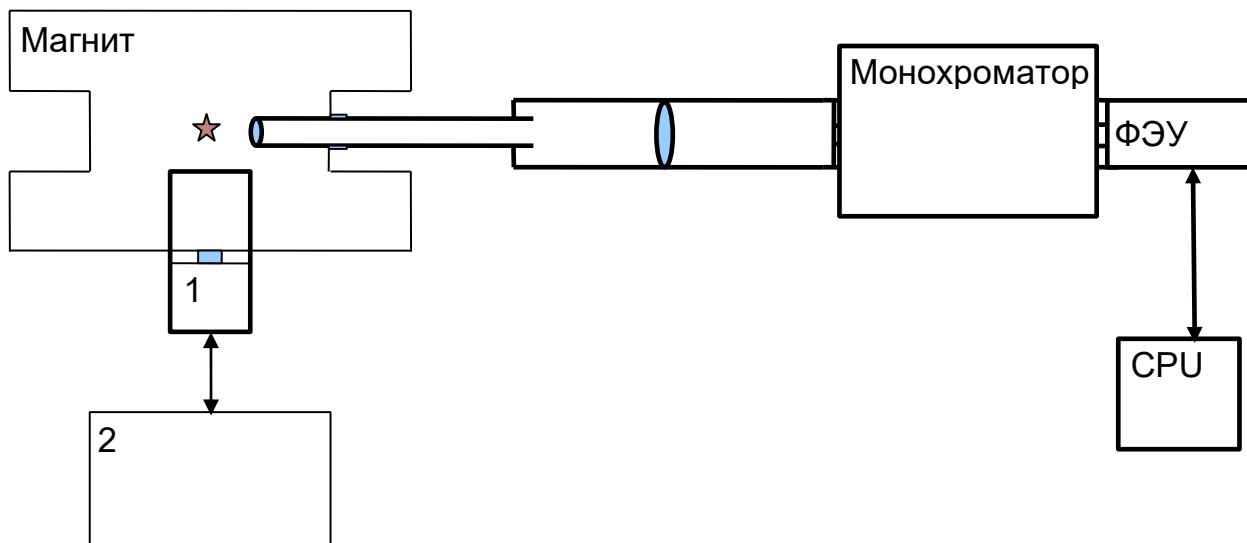


Рисунок 4. Полная схема установки, цифрами обозначено: 1. Рентгеновская трубка (или ртутная лампа с монохроматором); 2. Блок питания рентгеновской трубки (или ртутной лампы).

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 излучением, характерный спектр такой люминесценции представлен на рисунке 5. В качестве материала были опробованы различные виды стекла и кварца: оптический кварц, супрасил, пирекс и другие, типичные полученные спектры согласуются с литературой [34] и также приведены на рисунке 5. Из них видно, что все эти материалы под рентгеновским облучением имеют достаточно сильную и широкую полосу люминесценции в диапазоне 300-500 нм, накрывающую интересующую нас область спектра.

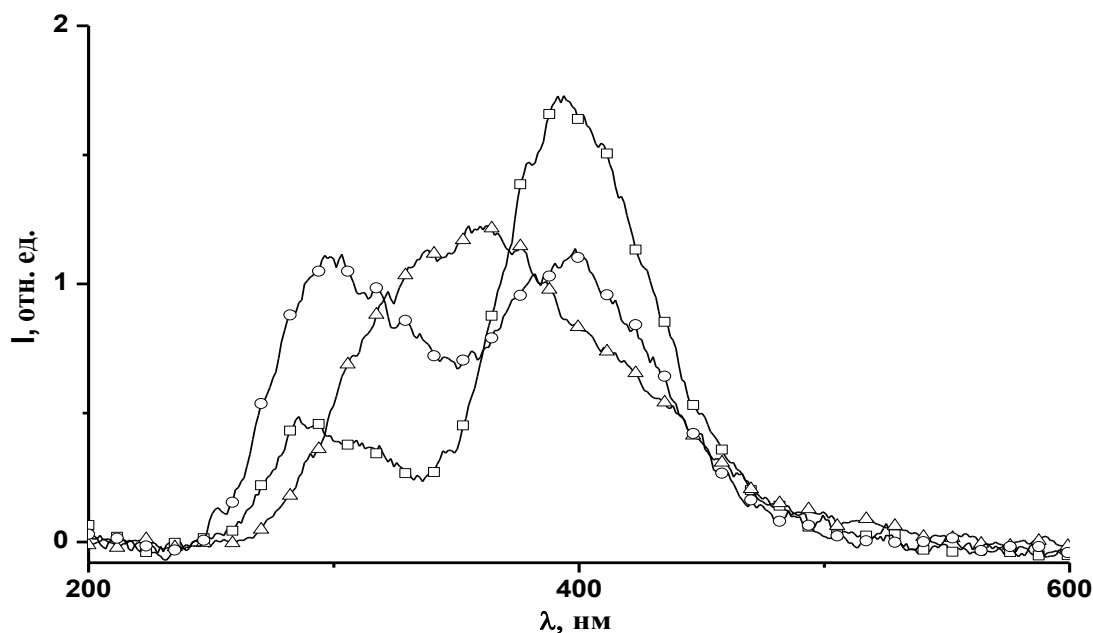


Рисунок 5. Спектры люминесценции под рентгеновским излучением (40 кВ, 20 мА; щели 2,2 мм/2,2 мм) для тонкостенных трубок из супрасила ($\square$), пирекса (Δ) и оптического кварца ($\circ$).

Оказалось, что наилучшим из имевшихся в распоряжении материалом для ампулы является молибденовое стекло. Оно практически прозрачно в интересующей нас спектральной области длиннее 320 нм, спектр оптического поглощения использованной для изготовления ампул трубки, записанный на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC (с помощью Ю. И. Глазачева), приведен на рисунке 6. При записи спектра прямоугольная кювета спектрофотометра была заполнена водой, чтобы уменьшить рассеяние света трубкой, луч был обрезан по диаметру трубки. Эксперименты показали, что интенсивность люминесценции под рентгеновским облучением у такого стекла намного меньше, чем у кварца, снятый в тех же условиях спектр люминесценции представлен на рисунке 7. 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 возбуждении практически отсутствует, спектр люминесценции пустой ампулы в чехле также приведен на рисунке 7.

При оптическом возбуждении проблемы с люминесценцией кварцевой ампулы не возникало. Во всех дальнейших экспериментах при рентгеновском возбуждении использовались стеклянные ампулы, а при оптическом – стеклянные либо идентичные кварцевые (при необходимости коротковолнового возбуждения с $\lambda < 320$ нм).

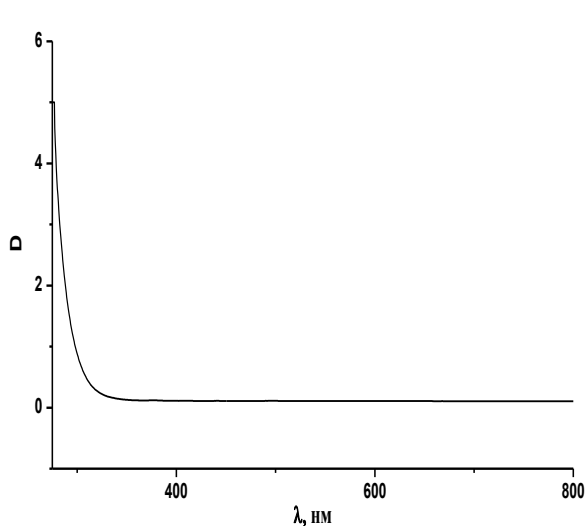


Рисунок 6. Спектр поглощения трубки из молибденового стекла, кювета была заполнена водой, луч обрезан по диаметру трубки.

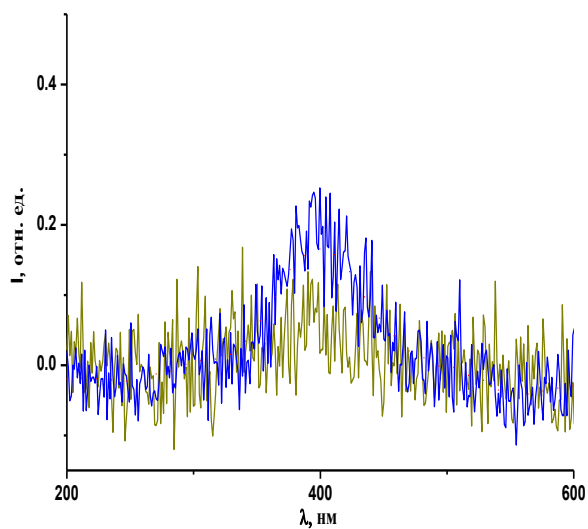


Рисунок 7. Спектры люминесценции ампулы из молибденового стекла под рентгеновским облучением: зеленый – в свинцовом чехле, синий – без чехла.

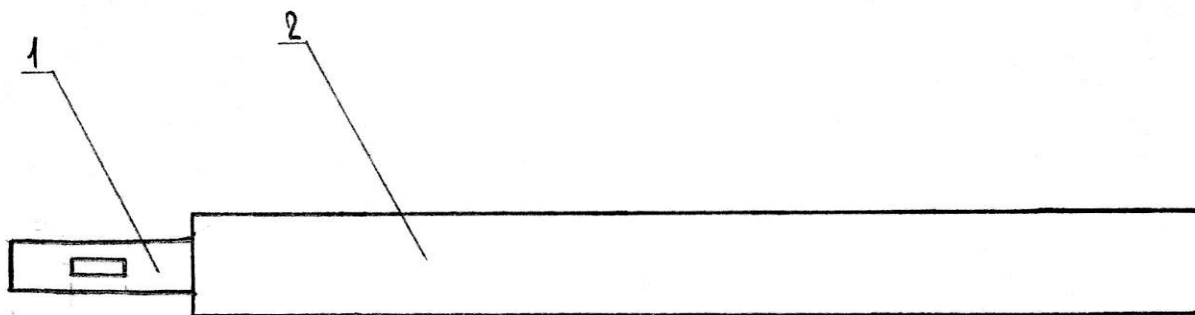


Рисунок 8. Схема чехла, цифрами обозначено: 1. Свинцовый наконечник с отверстиями для входа рентгеновского излучения и выхода люминесценции находящегося в ампуле образца (под 90°); 2. Трубка, для фиксации ампулы.

Калибровка спектральной чувствительности

Спектральную чувствительность оптической системы установки (линзы + монохроматор + ФЭУ) откалибровали двумя различными методиками совместно с В. В. Королевым.

Согласно первой методике, записывались спектры люминесценции при оптическом возбуждении (для возбуждения использовалась соответствующая линия ртутной лампы) для ряда люминофоров в кварцевой ампуле, которые сравнивались с эталонными спектрами тех же растворов, записанными на калиброванном спектрофлюориметре FLS-920P (Edinburgh Instruments). В качестве калибровочных люминофоров использовались *N,N*-диметиланилин, хинин-сульфат, уранин и 1,2-дифенилиндол (см. приложение), покрывающие большую часть спектрального диапазона (от 300 до 700 нм). Полученные спектры, после нормировки на свои максимумы, представлены на рисунках 9, 10. Далее спектры люминесценции сшивались в точках пересечения в одну кривую. После деления двух сшитых кривых была получена калибровочная кривая, изображенная на рисунке 11.

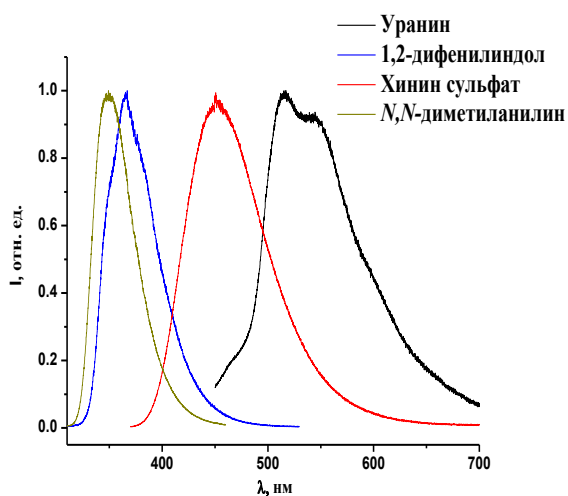


Рисунок 9. Нормированные на свои максимумы спектры люминесценции выбранных люминофоров, записанные на калиброванном спектрофлюориметре FLS-920P.

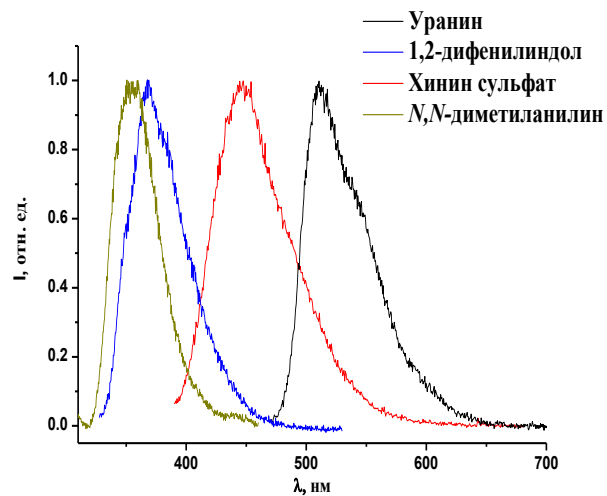


Рисунок 10. Нормированные на свои максимумы спектры люминесценции выбранных люминофоров, записанные на калибруемой установке.

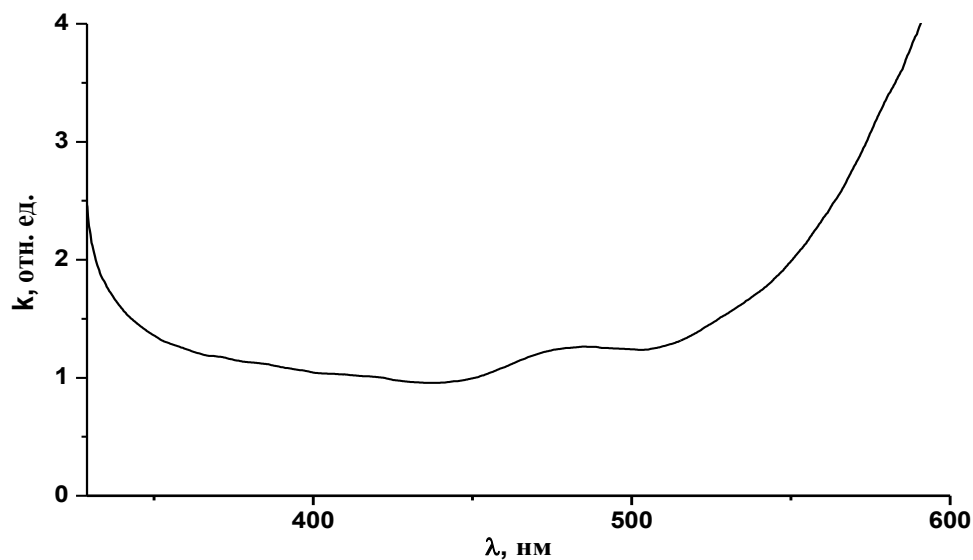


Рисунок 11. Калибровочная кривая спектральной чувствительности установки.

Согласно второй методике, калибровочная кривая была получена путем записи спектра люминесценции лампы накаливания с известной температурой нити и деления его на расчетный для черного тела данной температуры. Полученные спектры приведены на рисунке 12. Калибровочная кривая в области 300-600 нм получилась практически идентичной кривой, полученной согласно первой методике (рисунок 11).

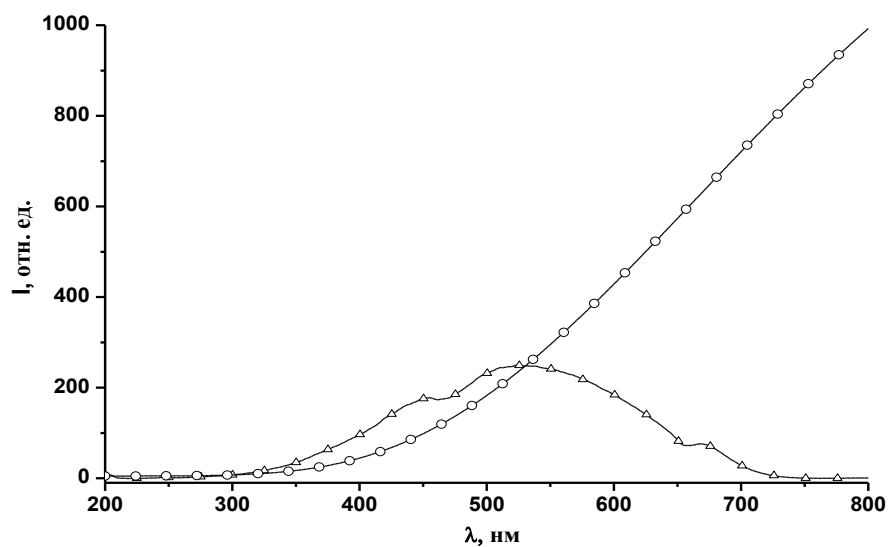


Рисунок 12. Спектр люминесценции лампы накаливания с известной температурой нити (Δ), записанный на экспериментальной установке. Расчетный спектр люминесценции для черного тела данной температуры ($\circ$).

Условия проведения эксперимента

В качестве растворителя в большинстве экспериментов использовался дополнительно очищенный *n*-додекан или *n*-гексан, предоставленные Н. Е. Ивановой, В. И. Боровковым и Н. В. Сергей. *N,N*-диметиланилин перед работой перегнали над цинковой пылью, отобрав фракцию 193-195°C, благодарим за помощь М. П. Давыдову. Чистота ДМА была проверена с помощью хромато-масс-спектрометрии, которая показала наличие незначительных примесей (менее одного процента) *N*-метиланилина и *N,N*-диметил-мета-аминоанилина, благодарим за помощь Л. В. Куйбиду. Антрацен, нафталин, дифенилацетилен, бифенил, *пара*-терфенил (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Запись спектров производилась на модифицированной установке, описанной выше, при следующих параметрах: рентгеновская трубка 40 кВ, 20 мА; щели монохроматора 2,2 мм/2,2 мм; напряжение на ФЭУ 2200 В. В случае оптического возбуждения: щели монохроматора 0,7 мм/0,7 мм, $\lambda = 366$ нм или 290 нм, ток ртутной лампы 4 А, напряжение на ФЭУ 2200 В. Воздух из образцов был откачан, используя циклы последовательной заморозки, откачки и разморозки. Все спектры были записаны в одинаковых ампулах из молибденового стекла (использовались две ампулы для двух серий экспериментов) или кварца при необходимости коротковолнового возбуждения. Для дополнительного подавления паразитного сигнала ампулы помещались в свинцовый чехол.

Результаты и обсуждение

При исследовании спин-коррелированных ион-радикальных пар, генерируемых ионизирующим облучением в неполярных растворах, обычно используются химические системы, очень сходные с типичными системами, в которых возможно образование эксиплексов. Разница состоит лишь в том, что в таких экспериментах используют рентгеновское облучение образца, а возбужденное состояние образуется в результате рекомбинации ион-радикальной пары. При этом создаются оптимальные условия для формирования эксиплекса, поскольку молекулы донора и акцептора в момент рекомбинации находятся рядом друг с другом. В связи с этим при использовании рентгеновского облучения образцов следует ожидать более эффективного образования эксиплексов по сравнению с оптическим возбуждением в таких же экспериментальных условиях. Для сравнения эффективности на втором этапе работы были изучены спектры люминесценции некоторых донорно-акцепторных систем, которые широко используются в облучаемых рентгеном растворах и потенциально способны образовывать эксиплексы, в частности, антрацен - *N,N*-диметиланилин, нафталин - *N,N*-диметиланилин, а также подобные им.

Система антрацен — *N,N*-диметиланилин

На рисунках 14, 15 приведены примеры спектров радиационно-генерируемой люминесценции для смесей антрацена и ДМА в *n*-додекане при варьируемых концентрациях антрацена или ДМА. Как видно из спектров, при введении ДМА в раствор антрацена, помимо появления собственной полосы люминесценции ДМА (слабая линия в районе 340 нм), в спектре также появляется новая длинноволновая полоса в области 500 нм. Как показано на рисунке 13, аналогичные по форме спектры с полосой на 500 нм получают и при оптическом возбуждении на 366 нм, в полосе поглощения антрацена. При увеличении концентрации одного из компонентов смеси наблюдается увеличение интенсивности принадлежащей ему полосы и полосы эксиплекса как при рентгеновском, так и при оптическом возбуждении образцов. Согласно [35], новая длинноволновая полоса относится к люминесценции эксиплексов. В этом случае время жизни возбужденного состояния антрацена (5,6 нс) [36] оказывается достаточным для образования эксиплекса в объемной диффузионо-контролируемой реакции при концентрациях ДМА в смеси $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$ М.

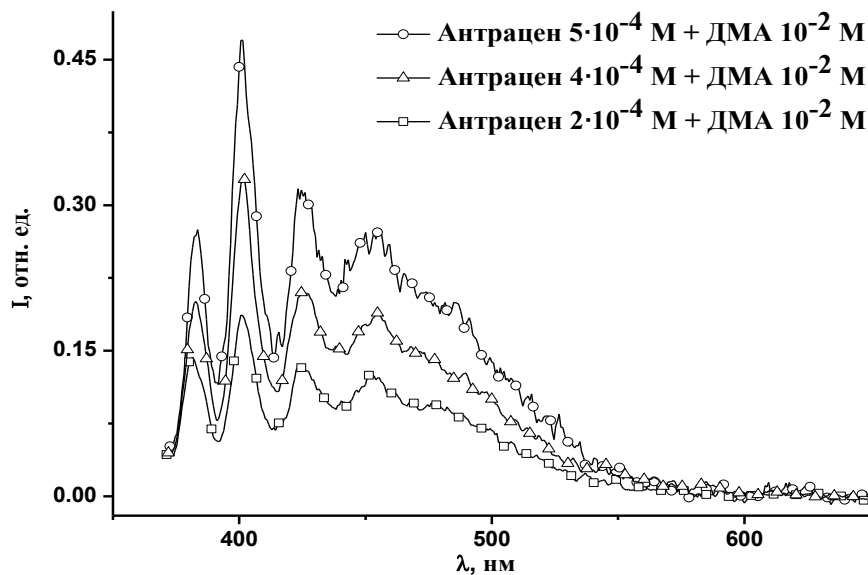


Рисунок 13. Концентрационная зависимость интенсивности полосы эмиссии эксиплекса (плечо на 480 нм за группой разрешенных линий) от концентрации антрацена. Все растворы приготовлены в додекане, спектры люминесценции сняты при оптическом возбуждении на длине волны 366 нм.

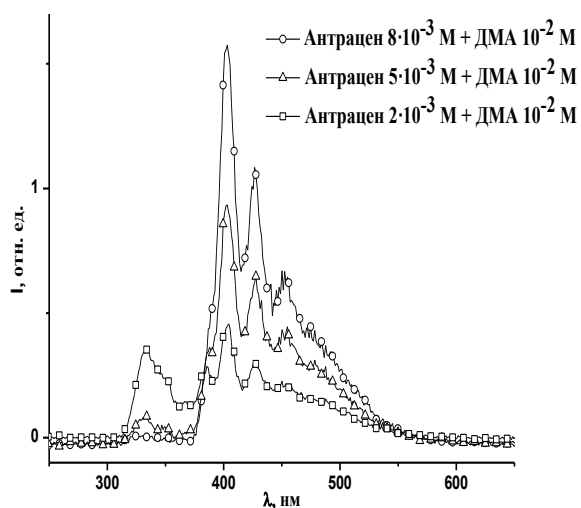


Рисунок 14. Концентрационная зависимость интенсивности полосы эмиссии эксиплекса (плечо на 480 нм за группой разрешенных линий) от концентрации антрацена. Все растворы приготовлены в додекане, спектры люминесценции сняты при рентгеновском возбуждении.

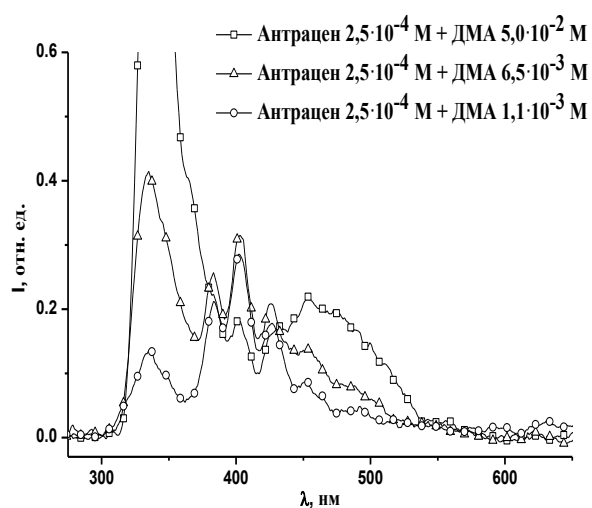


Рисунок 15. Концентрационная зависимость интенсивности полосы эмиссии эксиплекса (плечо на 480 нм за группой разрешенных линий) от концентрации ДМА. Все растворы приготовлены в додекане, спектры люминесценции сняты при рентгеновском возбуждении.

Спектры люминесценции при высокой концентрации *N,N*-диметиланилина

Поскольку рентгеновское излучение поглощается значительно слабее оптического, спектры люминесценции можно записывать при высоких концентрациях компонентов. Были записаны спектры люминесценции при очень больших концентрациях ДМА (1 М, 4 М, в чистом ДМА) и практически постоянной концентрации антрацена. Все растворы (кроме чистого ДМА) приготовлены в *n*-додекане. Полученные спектры приведены на рисунке 16. Как видно из спектров, при таких концентрациях удастся 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.

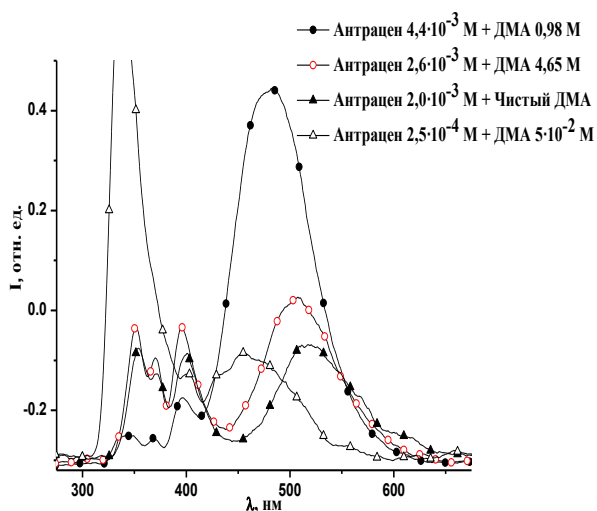


Рисунок 16. Спектры люминесценции смеси ДМА с антраценом в додекане при высоких концентрациях ДМА и практически постоянной концентрации антрацена.

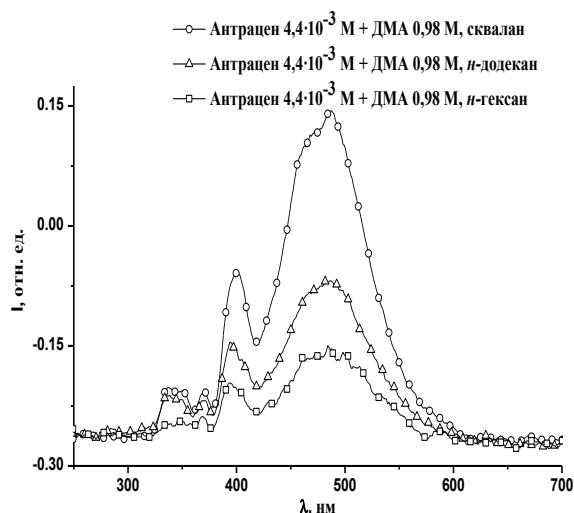


Рисунок 17. Спектры смеси ДМА с антраценом при высокой концентрации ДМА, записанные в разных растворителях.

Подобный эксперимент был также проведен в растворителях различной вязкости (сквалан, *n*-додекан, *n*-гексан). В связи с особенностями, возникающими при заморозке сквалана, растворы не были предварительно откачаны. Полученные спектры приведены на рисунке 17, падение интенсивности полос эмиссии в них согласуется с ростом эффективности тушения возбужденного состояния растворенным кислородом при уменьшении вязкости раствора.

Система нафталин — *N,N*-диметиланилин

Далее были проведены аналогичные эксперименты в системе нафталин – ДМА, в частности, были изучены концентрационные зависимости при рентгеновском возбуждении и при возбуждении ртутной лампой. Условия эксперимента и параметры системы были точно такие же, как в системе антрацен - ДМА. Стоит отметить, что в этом случае невозможно использовать концентрации акцептора порядка 10^{-4} М, поскольку нафталин и ДМА имеют практически идентичные спектры поглощения и сопоставимые коэффициенты экстинкции. Таким образом, при возбуждении смеси светом с длиной волны 290 нм происходит полное поглощение возбуждающего света *N,N*-диметиланилином (концентрация в растворе порядка 10^{-2} М, оптическая плотность $\gg 1$).

При записи спектра при оптическом возбуждении использовались ширины щелей регистрирующего монохроматора 0,7 мм/0,7 мм. Полученные спектры приведены на рисунках 18, 19. Как видно из спектров, при введении в раствор ДМА в спектре также появляется новая длинноволновая полоса в области 400 нм, интенсивность которой растет при увеличении концентрации нафталина в смеси. Полосы люминесценции ДМА и нафталина обе попадают в область 340 нм и практически полностью перекрываются.

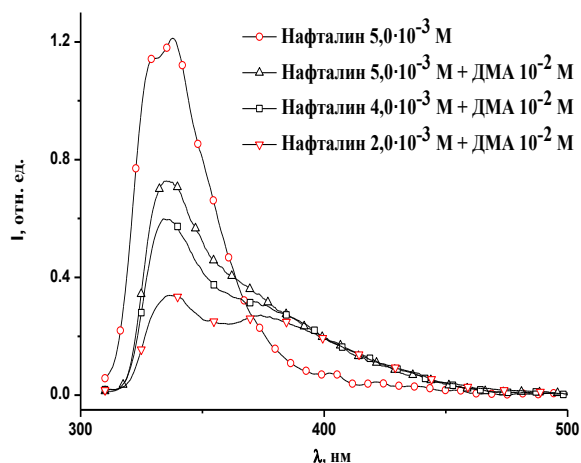


Рисунок 18. Концентрационная зависимость интенсивности полосы эмиссии эксиплекса (плечо на 420 нм) от концентрации нафталина. Все растворы приготовлены в додекане, спектры люминесценции сняты при оптическом возбуждении (290 нм) в кварцевой ампуле.

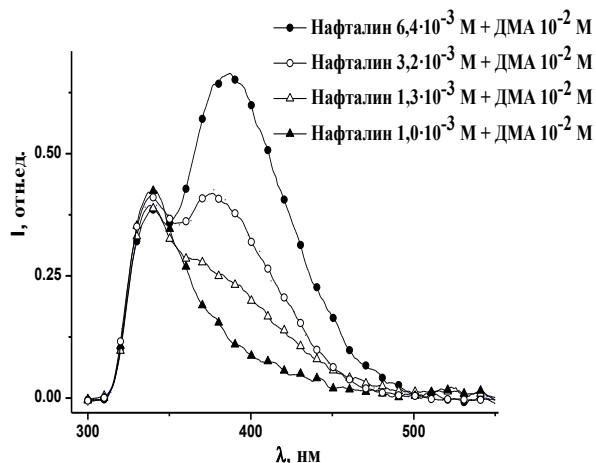


Рисунок 19. Концентрационная зависимость интенсивности полосы эмиссии эксиплекса (плечо на 420 нм) от концентрации нафталина. Все растворы приготовлены в додекане, спектры люминесценции сняты при рентгеновском возбуждении.

Аналогично нафталину, эксиплексы с молекулой ароматического амина при рентгеновском возбуждении образует бифенил ($\tau = 16$ нс [9]). Спектры люминесценции для системы бифенил – ДМА и бифенил – ТМПД приведены на рисунках 20, 21. 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 бифенил – ТМПД были записаны спектры поглощения в кювете толщиной 100 мкм (вместе с В. Ф. Плюсниным), приведенные на рисунке 22. Как видно из спектров, поглощение смеси бифенила и ТМПД практически полностью совпадает с суммой спектров отдельных компонентов.

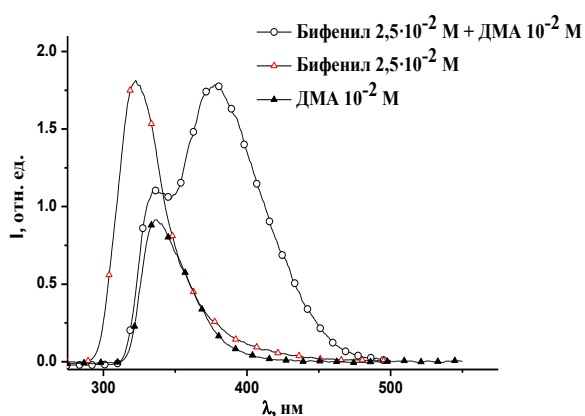


Рисунок 20. Спектр люминесценции смеси ДМА с бифенилом в додекане. Для сравнения приведены спектры чистых люминофоров.

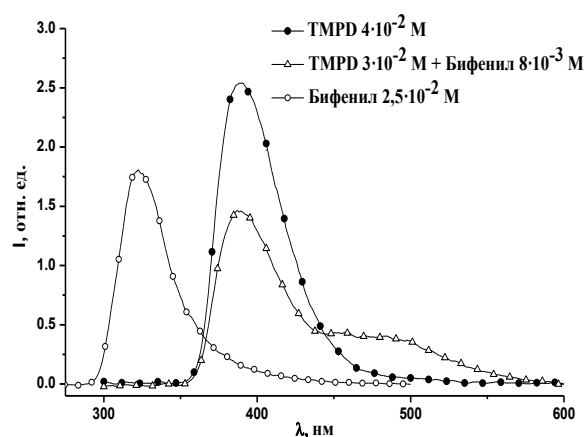


Рисунок 21. Спектр люминесценции смеси ТМПД с бифенилом в додекане. Для сравнения приведены спектры чистых люминофоров.

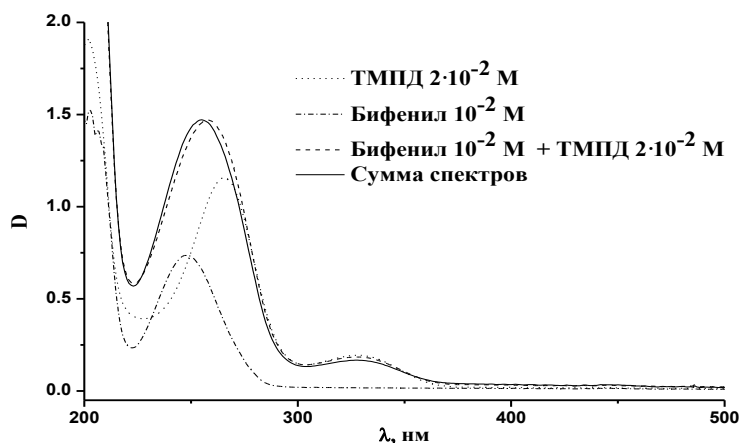


Рисунок 22. Спектры поглощения бифенила с концентрацией 10^{-2} М, ТМПД ($2 \cdot 10^{-2}$ М), а также смеси бифенила 10^{-2} М с ТМПД $2 \cdot 10^{-2}$ М в додекане, записанные в кювете толщиной 100 мкм. Для сравнения приведена сумма спектров поглощения бифенила и ТМПД.

Обработка экспериментальных данных

Для обработки экспериментальных данных в системах антрацен - ДМА и нафталин - ДМА при рентгеновском и оптическом возбуждении использовались различные подходы. Для экспериментов с высокими концентрациями акцептора (порядка 10^{-3} М) полученные спектры смеси с помощью набора гауссовых функций были разложены на спектры отдельных компонент смеси в среде Wolfram Mathematica (программы написаны И. Г. Драновым). Количество гауссовых функций, используемых для выделения спектров компонент смеси из экспериментальных спектров, было определено из предварительно записанных и проанализированных спектров люминесценции антрацена, нафталина и ДМА. Форма спектра люминесценции эксиплекса задавалась одной гауссовой функцией. Полученные разложения экспериментальных спектров для систем антрацен – ДМА и нафталин – ДМА приведены на рисунках 23, 24.

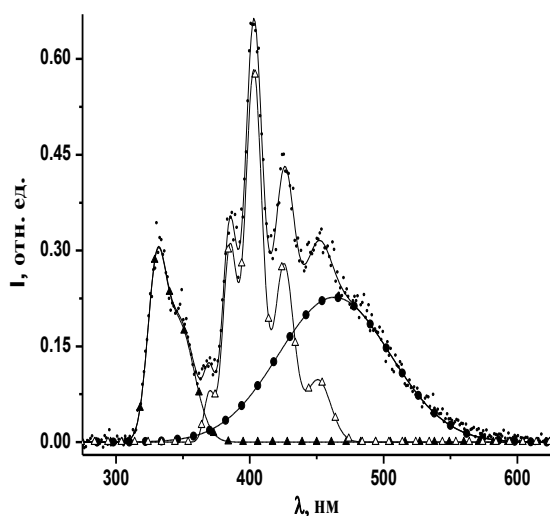


Рисунок 23. Разложение экспериментальных спектров люминесценции на отдельные компоненты (антрацен, ДМА, эксиплекс). На рисунке показано: ДМА ($\blacktriangle$), антрацен ($\circ$), эксиплекс ($\bullet$), точками показаны экспериментальные данные.

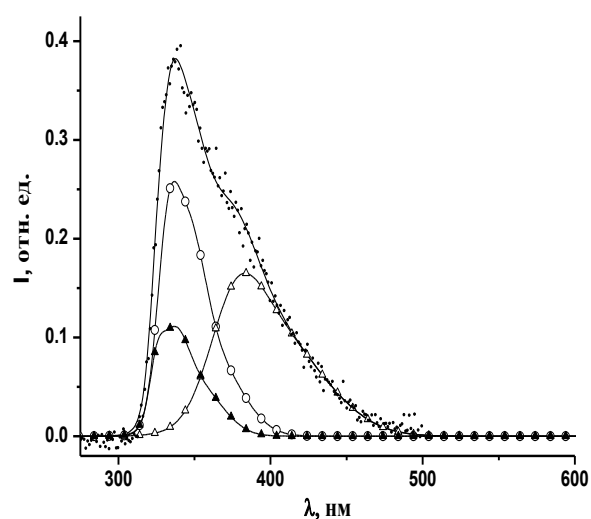


Рисунок 24. Разложение экспериментальных спектров на отдельные компоненты (нафталин, ДМА, эксиплекс). На рисунке показано: ДМА ($\blacktriangle$), нафталин ($\circ$), эксиплекс (Δ), точками показаны экспериментальные данные.

Для сравнения эффективности образования эксиплексов при рентгеновском облучении образцов по сравнению с оптическим возбуждением были построены зависимости в координатах $I_{\text{ант}}$ - $I_{\text{экс}}$, где $I_{\text{ант}}$ и $I_{\text{экс}}$ замерялись в максимумах соответствующих полос (400 нм для антрацена и 500 нм для эксиплекса), полученных в результате разложения спектров люминесценции на компоненты.

Для системы нафталин — ДМА была выбрана другая система координат. При возбуждении образцов светом с длиной волны 290 нм возбуждаются как молекулы ДМА, так и нафталина, а при таких концентрациях люминофоров (порядка 10^{-3} М для нафталина и 10^{-2} М для ДМА) систему необходимо рассматривать как оптически плотную среду (благодарим за помощь А. И. Круппу).

В этом случае для доли света, поглощенной нафталином, справедливо:

$$I_{\text{Naph}} = \frac{D_{\text{Naph}}}{D_{\text{DMA}} + D_{\text{Naph}}} \cdot I_{\text{полгл}, \Sigma}$$

Квантовый выход нафталина и эксиплекса, образующегося из возбужденных молекул нафталина, в этом случае будет определяться по формулам:

$$\varphi_{\text{naph}} = \frac{1/\tau_f}{1/\tau_f + W_{\text{безызл}}} \quad \varphi_{\text{ex}}(\text{naph}) = \frac{k_d \cdot [\text{DMA}]}{k_d \cdot [\text{DMA}] + \frac{1}{\tau_{f, \text{Naph}}} + W_{\text{безызл}}}$$

где φ_{naph} — квантовый выход люминесценции нафталина (0,23), τ_f — время жизни возбужденного состояния нафталина (96 нс), k_d — диффузионно-контролируемая константа скорости ($10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), $W_{\text{безызл}}$ — скорость безызлучательных процессов.

Тогда интенсивность люминесценции эксиплекса, образующегося из возбужденных молекул нафталина, будет равна:

$$I_{\text{exp}} = I_{\text{naph}} \cdot \varphi_{\text{ex}}(\text{naph})$$

Аналогичные выражения можно написать для интенсивности люминесценции эксиплекса, образующегося из возбужденных молекул ДМА.

Подставляя в полученные выражения известные значения параметров φ_{naph} , τ_f , k_d , можно построить теоретические зависимости интенсивности люминесценции эксиплекса от концентрации нафталина, приведенные на рисунке 25. Видно, что в данном случае эксиплекс образуется преимущественно из возбужденных молекул нафталина. Кроме того, зависимость отношения интенсивности полосы эмиссии эксиплекса к сумме интенсивностей компонентов смеси от концентрации нафталина в области концентрации 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-3}$ М, оказывается линейной. Экспериментальная зависимость в этих координатах приведена на рисунке 26, каждая точка на таком графике соответствует одному составу смеси. Интенсивности люминесценции эксиплекса, нафталина и ДМА были получены из разложения экспериментальных спектров на отдельные компоненты (рисунок 24).

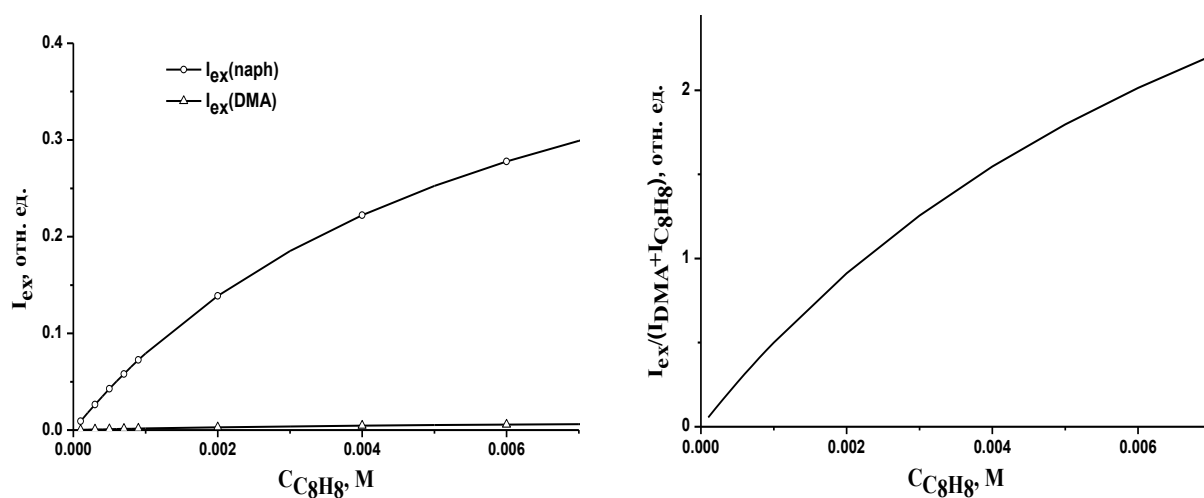


Рисунок 25. Теоретические зависимости интенсивности полосы эмиссии эксиплекса, деленной на сумму интенсивностей компонентов смеси, от концентрации нафталина, а также зависимость интенсивности люминесценции эксиплекса от концентрации нафталина.

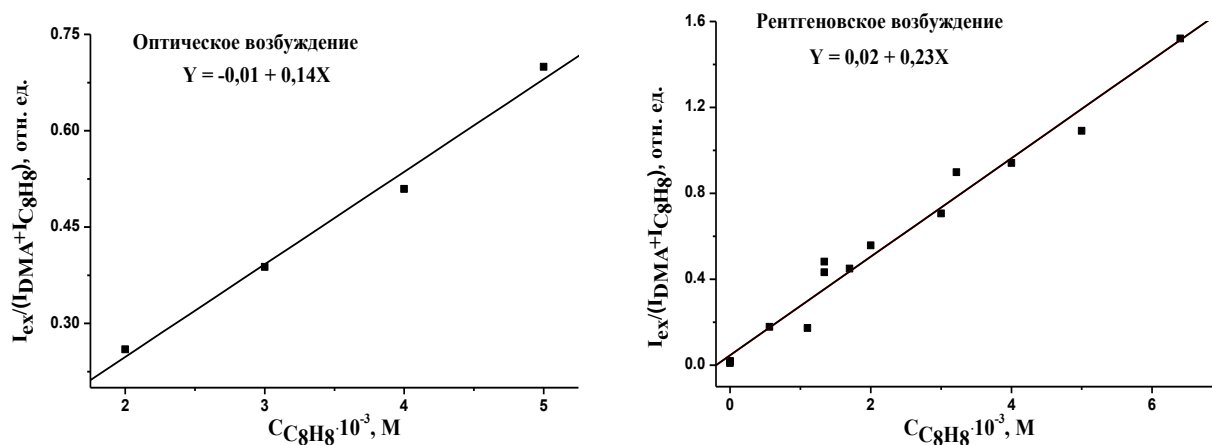


Рисунок 26. Зависимости интенсивности полосы эмиссии эксиплекса, деленной на сумму интенсивностей компонентов смеси, от концентрации нафталина при оптическом и рентгеновском возбуждении образца для системы нафталин - ДМА.

В случае системы антрацен - ДМА с концентрацией акцептора порядка 10^{-4} М (оптическая плотность меньше 0,1) для предварительной обработки экспериментальных спектров люминесценции с невысоким отношением сигнал-шум сначала использовали процедуры Wavelet фильтрации в среде Wolfram Mathematica (программы написаны И. Г. Драновым) и DIDP-фильтрации [37]. После этого были построены зависимости интенсивности полосы эксиплекса на длине волны 500 нм от интенсивности полосы антрацена на длине волны 400 нм, приведенные на рисунке 27.

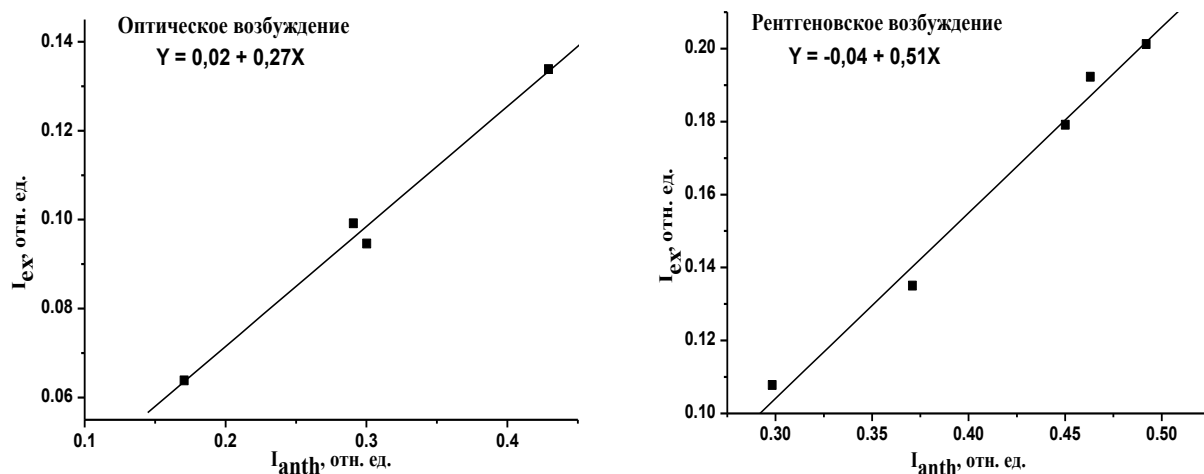
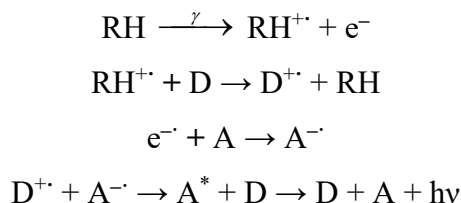


Рисунок 27. Зависимости интенсивности полосы эмиссии эксиплекса (на длине волны 500 нм) от интенсивности полосы эмиссии антрацена (на длине волны 400 нм) при оптическом и рентгеновском возбуждении образца для системы антрацен - ДМА.

Проведенный анализ показывает, что при рентгеновском возбуждении тангенс угла наклона прямых в соответствующих координатах всегда оказывается больше, чем при оптическом. Другими словами, при одинаковых концентрациях возбужденных молекул акцептора и одинаковом количестве тушителя при рентгеновском облучении в смеси образуется больше эксиплексов, что говорит о появлении дополнительного канала образования эксиплекса через стадию рекомбинации.

Схема процесса

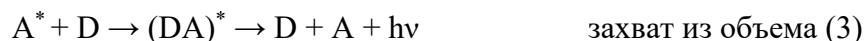
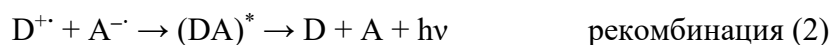
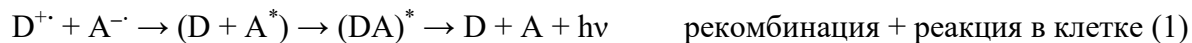
Для описания процессов, которые происходят при облучении образца рентгеновским излучением, традиционно используют следующую схему, которая подробно описана в литературном обзоре или в [1]:



где RH – молекула растворителя (додекан), D – молекула донора (ДМА), A – молекула акцептора (антрацен или нафталин).

Проведенные эксперименты показали, что к этой схеме необходимо добавить стадии образования эксиплекса. Эксиплекс может образовываться как в момент рекомбинации (2),

когда рядом с возбужденной молекулой всегда оказывается партнер, так и после рекомбинации, либо реакцией между возникшими в результате рекомбинации D и A* в клетке (1), либо путем захвата молекулы партнера из объема (3), что можно представить приведенными ниже реакциями:



Чтобы попытаться разделить эти процессы, было решено использовать различные акцепторы, имеющие отличающиеся времена жизни возбужденного состояния, поскольку стадия захвата при рекомбинации не зависит от времени жизни возбужденного состояния акцептора. Таким образом, при достаточно коротких временах эксиплексы могут образовываться только через стадию рекомбинации под рентгеновским облучением и не могут образовываться при оптическом возбуждении, где возможен только диффузионно-контролируемый захват партнера из объема. В качестве акцепторов были опробованы: антрацен ($\tau = 5,6$ нс [36]), нафталин ($\tau = 96$ нс), 9,10-дифенилантрацен ($\tau = 8$ нс), тетрацен ($\tau = 23$ нс), *пара*-терфенил ($\tau = 1$ нс), бифенил ($\tau = 16$ нс), дифенилацетилен (толан, $\tau = 10$ пс) [9], замещенные нафталины и другие, в качестве донора во всех случаях использовали ДМА. Многие из этих соединений не растворяются в неполярных растворителях (нафтолы, тетрацен), а другие не образуют эксиплексы (9,10-дифенилантрацен). Эксперименты показали, что, сокращая время жизни возбужденного состояния люминофора, оказывается возможным подавить канал образования эксиплекса в объемной реакции и выделить канал образования эксиплекса на стадии рекомбинации пары. Таким образом удалось зафиксировать эксиплекс в системе *пара*-терфенил — ДМА, который ранее (в экспериментах с оптическим возбуждением) не наблюдали.

Системы с коротким временем жизни возбужденного состояния акцептора

Было обнаружено, что при рентгеновском облучении образцов в системе *пара*-терфенил — ДМА возможно образование эксиплексов. Как и в предыдущих системах, образование эксиплексов проявляется в появлении новой длинноволновой полосы в спектрах люминесценции, в данном случае в районе 420 нм. Полученные спектры приведены на рисунке 28. Как показано на рисунке 29, при оптическом возбуждении (290 нм, спектры

поглощения *пара*-терфенила и ДМА перекрываются, оптическая плотная среда) в зависимости от концентраций компонентов смеси наблюдался либо спектр *пара*-терфенила (свет преимущественно поглощает *пара*-терфенил), либо ДМА (свет преимущественно поглощает ДМА), образование эксиплекса не наблюдалось в обоих случаях.

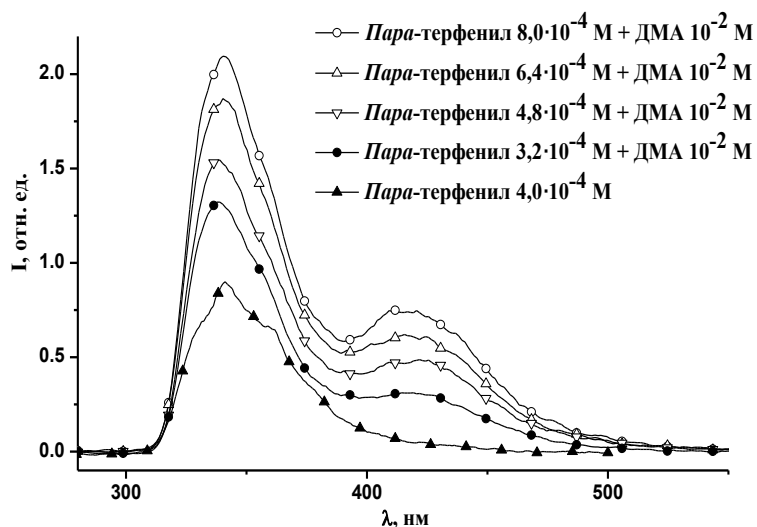


Рисунок 28. Концентрационная зависимость интенсивности полосы эмиссии эксиплекса (плечо на 420 нм) от концентрации *пара*-терфенила.

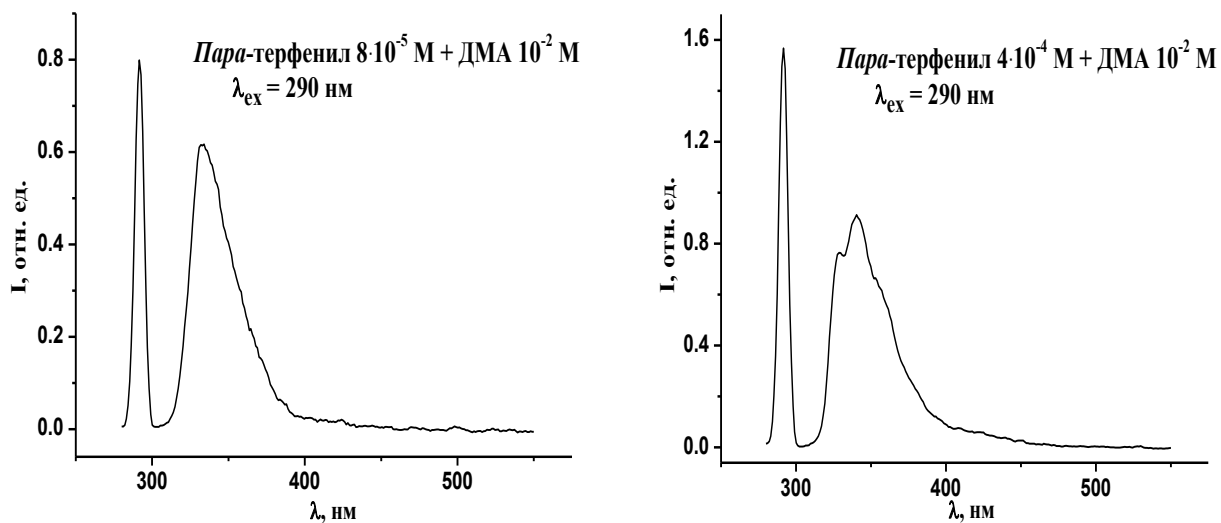


Рисунок 29. Спектры люминесценции в системе *пара*-терфенил — ДМА при оптическом возбуждении на длине волны 290 нм, записанные в помещенной в свинцовый чехол кварцевой ампуле. Все растворы приготовлены в *n*-додекане.

Стоит отметить, что эксиплексы в этой системе образуются и при низких концентрациях компонентов смеси, вплоть до $5 \cdot 10^{-4}$ М как *пара*-терфенила, так и ДМА. На рисунке 30 приведены спектры люминесценции смеси при небольших концентрациях компонентов, а также спектры люминесценции растворов только ДМА и только *пара*-терфенила. Для того чтобы наглядно продемонстрировать образование эксиплекса, все спектры были отнормированы к одной величине (максимум полосы люминесценции *пара*-терфенила). В спектрах люминесценции смеси отчетливо видно увеличение интенсивности люминесценции в районе 420 нм (полоса люминесценции эксиплекса).

При таких низких концентрациях ДМА образование эксиплекса при оптическом возбуждении эксиплексов невозможно, поскольку возбужденная молекула *пара*-терфенила должна прореагировать с молекулой ДМА, захваченной из объема. Для осуществления этого процесса необходимо либо большое время жизни возбужденного состояния, либо большая концентрация ДМА. В случае рентгеновского возбуждения анион-радикал *пара*-терфенила и катион-радикал ДМА в момент рекомбинации оказываются рядом друг с другом, поэтому их материнские молекулы способны образовывать эксиплексы и при достаточно низких концентрациях как *пара*-терфенила, так и ДМА.

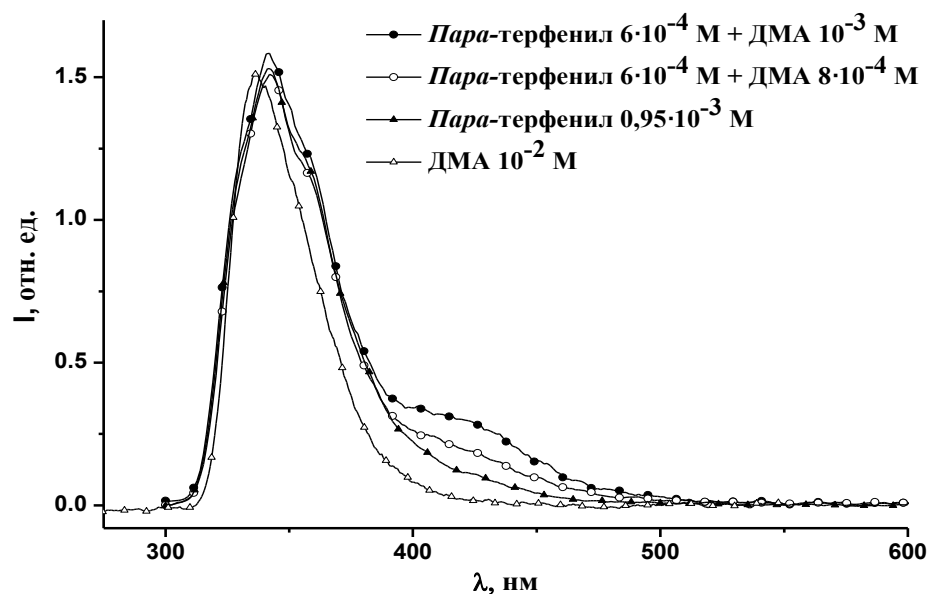
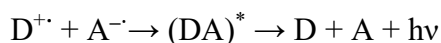
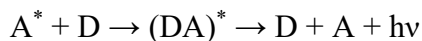


Рисунок 30. Спектры люминесценции системы *пара*-терфенил – ДМА при небольших концентрациях компонентов смеси и рентгеновском облучении. Все спектры отнормированы к максимуму полосы люминесценции *пара*-терфенила (350 нм). Для сравнения приведены спектры чистого ДМА и *пара*-терфенила.

Таким образом, в системе *para*-терфенил — ДМА эксиплекс образуется только через стадию рекомбинации ион-радикальной пары, поскольку она не зависит от времени жизни возбужденного состояния люминофора:



В случае оптического возбуждения эксиплекс образуется через реакцию возбужденной молекулы акцептора с захватываемой из объема молекулой донора, которая зависит от времени жизни возбужденного состояния акцептора:



В случае *para*-терфенила $\tau_f = 1$ нс, поэтому скорость образования эксиплекса через объемную реакцию мала.

Аналогичные результаты (образование эксиплекса только при рентгеновском возбуждении) были получены и для системы толан — ДМА. Толан, или дифенилацетилен, интересен тем, что, во-первых, имеет очень низкий квантовый выход люминесценции (0,003), поэтому практически не люминесцирует, во-вторых, время жизни его возбужденного состояния очень мало — 10 пс. На рисунке 31 приведен спектр люминесценции при рентгеновском облучении системы толан — ДМА. Видно, что в спектре люминесценции смеси присутствует только две полосы люминесценции: ДМА и эксиплекса, что очень удобно для обработки экспериментальных спектров и анализа эффективности образования эксиплексов при изменении концентрации толана или ДМА в смеси.

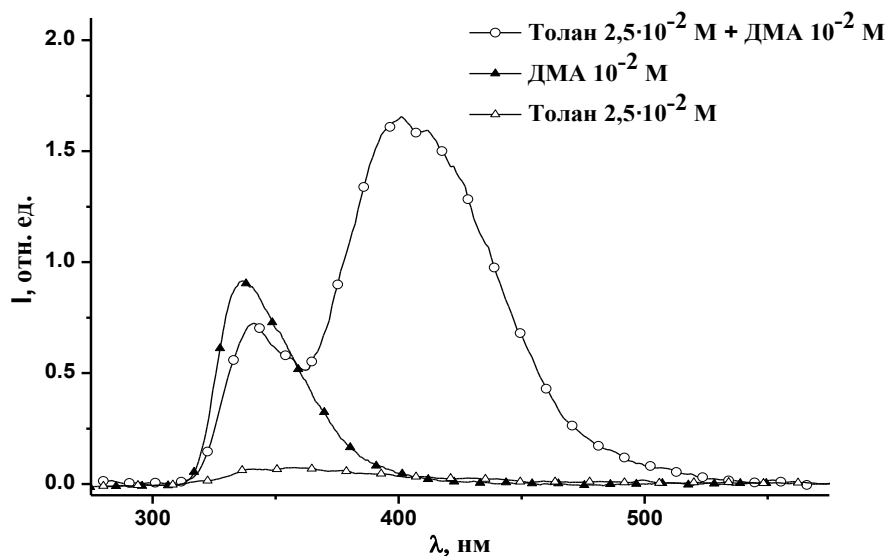


Рисунок 31. Спектры люминесценции системы толан — ДМА при рентгеновском облучении, для сравнения приведены спектры ДМА и толана. Новая полоса люминесценции (в районе 420 нм) относится к люминесценции эксиплекса.

Проведенные эксперименты показали, что, сокращая время жизни возбужденного состояния молекулы акцептора, можно выделить канал образования эксиплексов через стадию рекомбинации ион-радикальных пар (системы *пара*-терфенил – ДМА, толан – ДМА). При этом образование эксиплексов становится возможным только при рентгеновском облучении образцов, поскольку для объемной диффузионно-контролируемой реакции, протекающей при оптическом возбуждении, время жизни возбужденного состояния акцепторов слишком мало.

Магнитные эффекты

Как уже отмечалось в литературном обзоре, воздействие внешнего магнитного поля на образец приводит к наблюдаемым изменениям в процессе рекомбинации. Магнитные эффекты (зависимость выхода реакции от внешнего магнитного поля) наблюдаются только для геминальной рекомбинации, оказываясь нечувствительными к долговременной рекомбинации в объеме радикалов из разных пар [28]. 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 32 приведены спектры люминесценции при рентгеновском облучении образцов для системы *пара*-терфенил – ДМА, записанные в магнитном поле 200 Гс и без поля. Как видно из спектров, интенсивность люминесценции в полосе эксиплекса при воздействии внешнего магнитного поля оказывается выше интенсивности без поля примерно на 15%. Наличие магнитного эффекта в данном случае говорит о том, что образование эксиплекса происходит через стадию рекомбинации ион-радикальной пары. Другими словами, при воздействии внешнего магнитного поля 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, что приводит к росту интенсивности люминесценции.

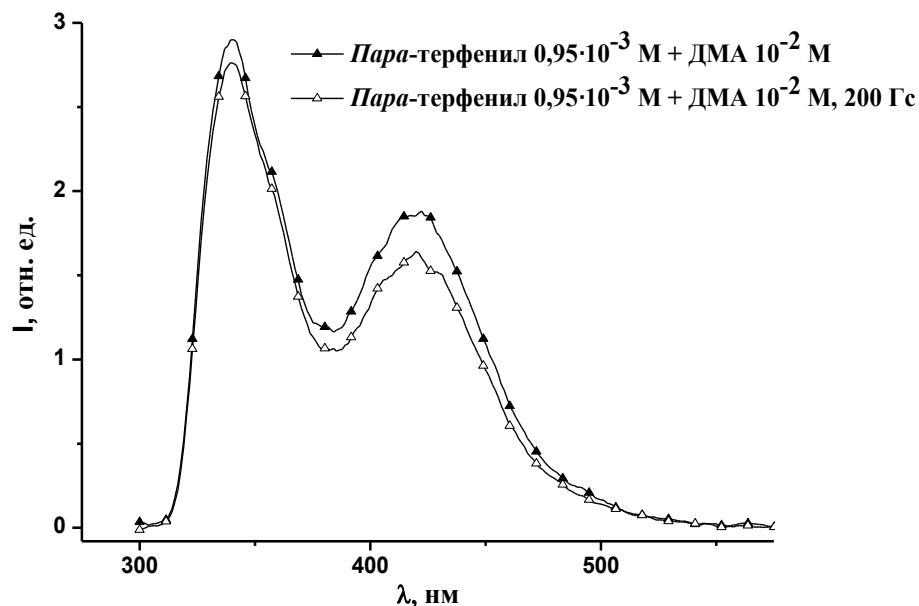


Рисунок 32. Спектры люминесценции для системы *para*-терфенил – ДМА при рентгеновском облучении образцов, записанные в магнитном поле 200 Гс и без поля. Магнитный эффект (увеличение интенсивности в полосе эксиплекса под воздействием внешнего магнитного поля) составляет примерно 15%.

Магнитные эффекты были получены и для других систем, в которых возможно образование эксиплекса, например, толан – ДМА, бифенил – ДМА. На рисунках 33, 34 приведены спектры люминесценции под воздействием внешнего магнитного поля и без него. Стоит отметить, что в системе толан – ДМА магнитный эффект оказывается равным 20%. Теоретически, максимально возможный магнитный эффект для спин-коррелированных пар составляет 100%, что соответствует удвоению сигнала в приложенном поле. Но при ионизации молекул растворителя первичные ион-радикальные пары получают не изолированными, а образуют так называемые шпоры из нескольких перекрывающихся пар, партнеры которых быстро рекомбинируют с ближайшим доступным ион-радикалом противоположного заряда, так что для захвата акцепторами остается последняя пара в шпоре. В результате примерно из пяти первичных пар образуется одна ион-радикальная пара $A^{\cdot-}/D^{+\cdot}$, которая дает магнитный эффект, если оказывается геминальной. По экспериментальным данным, предельно возможное количество спин-коррелированных ион-радикальных пар в растворе в условиях описываемого эксперимента и как следствие магнитный эффект составляет около 20% [38, 39].

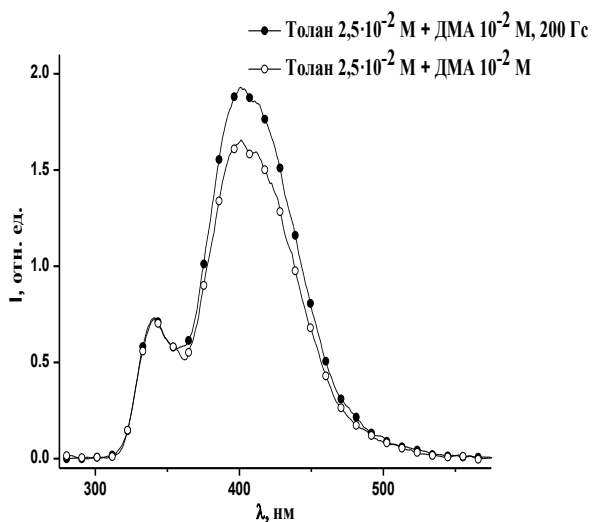


Рисунок 33. Спектры люминесценции при рентгеновском облучении образцов под воздействием внешнего магнитного поля 200 Гс и без него для системы толан – ДМА. Магнитный эффект (увеличение интенсивности в полосе эксиплекса под воздействием внешнего магнитного поля) составляет примерно 20%.

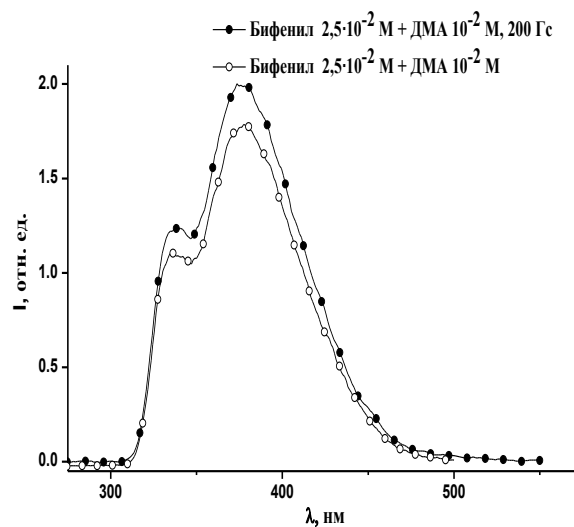


Рисунок 34. Спектры люминесценции при рентгеновском облучении образцов под воздействием внешнего магнитного поля 200 Гс и без него для системы бифенил – ДМА. Магнитный эффект (увеличение интенсивности в полосе эксиплекса под воздействием внешнего магнитного поля) составляет примерно 15%.

Проведенные эксперименты по изучению магнитного эффекта в системах толан – ДМА, бифенил – ДМА, *пара*-терфенил – ДМА показали, что полоса эксиплекса оказывается магниточувствительной, а магнитный эффект составляет 15-20%. Таким образом, в этих системах эксиплексы действительно образуются через стадию рекомбинации ион-радикальной пары.

В заключении хотелось бы выразить признательность:

Стасю Д. В., Королеву В. В., Круппе А. И., Кальнеусу Е. В., Дранову И. Г. за неоценимую помощь в проведении и интерпретации экспериментов.

А также Куйбиде Л. В., Глазачеву Ю. И., Ивановой Н. Е., Боровкову В. Н., Сергей Н. В., Давыдовой М. П., Плюснину В. Ф. и всему коллективу лаборатории быстропротекающих процессов.

Результаты и выводы

В результате проведенных экспериментов и обработки полученных данных:

- ✓ Проведена модернизация существующей установки, в результате которой в МАРИ-спектрометр были добавлены режимы записи спектров люминесценции при рентгеновском облучении и, в таких же условиях, при возбуждении светом, проведена калибровка спектральной чувствительности, подобран материал для ампулы, не люминесцирующий при рентгеновском возбуждении.
- ✓ Исследованы системы *N,N*-диметиланилин – антрацен (нафталин, *para*-терфенил), показана возможность образования эксиплекса в неполярных растворах при рентгеновском облучении образцов.
- ✓ Показано, что при рентгеновском возбуждении спектры люминесценции можно снимать при большой концентрации люминофора, вплоть до чистого вещества.
- ✓ В традиционную схему процессов, происходящих при рентгеновском возбуждении, добавлены стадии образования эксиплекса при рекомбинации ион-радикальной пары, показан вклад дополнительного канала образования эксиплекса через стадию рекомбинации.
- ✓ Показано, что подбором акцепторов с различными временами жизни возбужденного состояния можно выделить канал образования эксиплекса через стадию рекомбинации.
- ✓ Показано, что в системах толан – ДМА, бифенил – ДМА, *para*-терфенил – ДМА полоса люминесценции эксиплекса магнитоочувствительна. Магнитный эффект составляет 15-20%.

Список литературы

- [1] Molin, Yu.N., Anisimov, O.A, Melekhov, V.I., Smirnov, S.N., Optically Detected Electron Spin Resonance Studies of Electrons and Holes Involved in Geminate Recombination in Non-Polar Solvents // Faraday Disc. Chem. Soc. – 1984. – N.78. – P.289-301.
- [2] Tavares, M.A.F., Excited Molecular Complexes of Aromatic Hydrocarbons // Trans. Faraday Soc. – 1970. – V.66. – P.2431-2438.
- [3] Nishimura, T., Nakashima, N., Mataga, N., Intersystem Crossing in Anthracene-N,N-Diethylaniline Exciplex // Chem. Phys. Lett. – 1977. – V.46 – N.2. – P.334-338.
- [4] Birks, J.B., Christophorou, L.G., Resonance Interactions of Fluorescent Organic Molecules in Solution // Nature – 1962. – N.196 – P.33-35.
- [5] Leonhardt, H., Weller, A., Elektronenübertragungsreaktionen des Angeregten Perylens // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1963. – N.67. – P.791-795.
- [6] 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. – N.10. – P.203-204.
- [7] Mataga, N., Okada, T., Yamamoto, N., Electronic Processes in Hetero-Excimers and the Mechanism of Fluorescence Quenching // Chem. Phys. Lett. – 1967. – V.1. – N.4. – P.119-121.
- [8] Chandross, E.A., Ferguson, J., Mixed Excimer Fluorescence; The Importance of Charge Transfer Interaction // J. Chem. Phys. – 1967 – V.47. – N.8. – P.2257-2261.
- [9] Birks, J.B., Munro, I.H., The Fluorescence Lifetimes of Aromatic Molecules, Progress in Reaction Kinetics, vol.4. – Pergamon Press, Oxford, 1967. – 239 p.
- [10] 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. – V.18 – N.10. – P.1054-1056.
- [11] Mataga, N., Okada, T., Yamamoto, N., Solvent Effects on Charge-Transfer Spectra with Implications for the Electron-transfer Reaction in the Excited State // Bull. Chem. Soc. Japan – 1966. – V.39. – N.11. – P.2562-2563.
- [12] Boshi, R., Murell, J.N., Schmidt, W., Photoelectron Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1972. – V.54. – P.116-126.
- [13] Rehm, D., Weller, A., Bindungszustand und Fluoreszenzspektren von Hetero-Excimeren // Z. Phys. Chem. N. F. – 1970. – V.69. – N.3-4. – P.183-200.

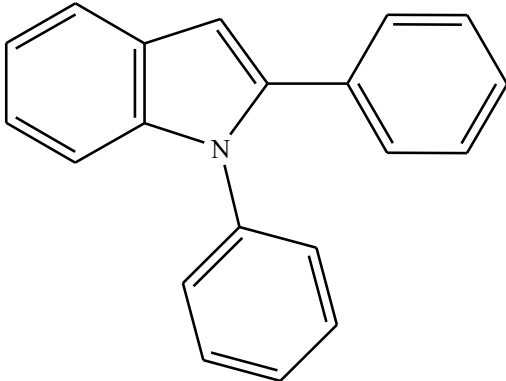
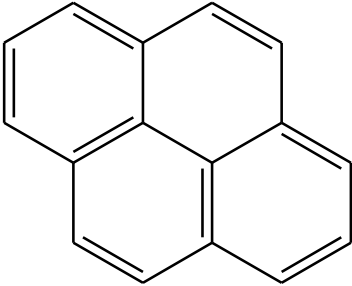
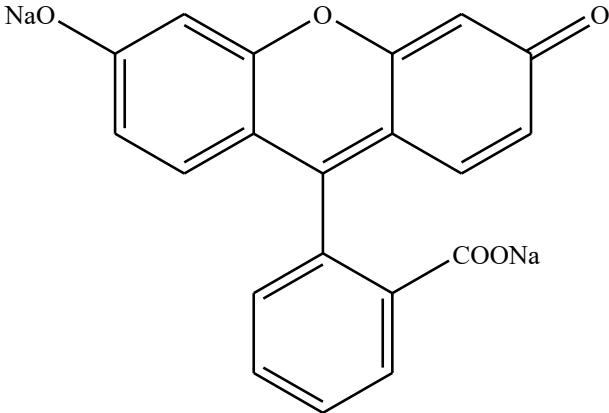
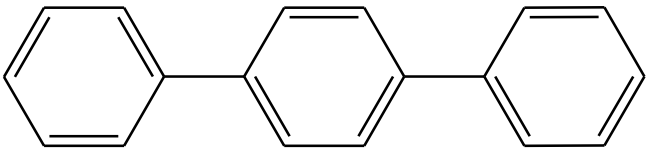
- [14] Azumi, T., Armstrong, A.T., McGlynn, S.P., Energy of Excimer Luminescence. II. Configuration Interaction between Molecular Exciton States and Charge Resonance States // J. Chem. Phys. – 1964. – V.41. – N.12. – P.3839-3853.
- [15] Okada, T., Matsui, H., Oohari, H., Matsumoto, H., Mataga, N., Heat of Formation and the Structure of Pyrene–N, N-Dimethylaniline Heteroexcimer // J. Chem. Phys. – 1968. – V.49. – N.10. – P.4717-4719.
- [16] Mataga, N., Myrata, Y., Electron Donor-Acceptor Interactions in the Fluorescent State of Tetracyanobenzene-Aromatic Hydrocarbon Complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V.91. – N.12. – P.3144-3152.
- [17] Beens, H., Knibbe, H., Weller, A., Dipolar Nature of Molecular Complexes Formed in the Excited State // J. Chem. Phys. – 1967 – V.47. – N.3. – P.1183-1185.
- [18] Wacks, M.E., Dibeler, V.H., Electron Impact Studies of Aromatic Hydrocarbons. I. Benzene, Naphthalene, Anthracene, and Phenanthrene // J. Chem. Phys. – 1959. – V.31. – P.1557-1563.
- [19] Forster, R., Ionization Potentials of Electron Donors // Nature – 1959. – V.183. – P.1253.
- [20] Briegleb, G., Czékalla, J., Die Bestimmung von Ionisierungsenergien aus den Spektren von Elektronenübergangskomplexen // Z. Elektrochem. – 1959. – V.63. – P.6.
- [21] Tavares, M.A.F., On the Intermolecular Interaction in π -exciplexes of Aromatic Hydrocarbons with Amines // J. Chem. Phys. – 1980. – V.72. – N.1. – P.43-47.
- [22] 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. – V.54. – P.4054-4059.
- [23] Fano, U., Studies of Slow Electron Action on Condensed Media // Radiat. Phys. Chem. – 1988. – V.32. – P.95-97.
- [24] Tachiya, M., Theory of Delayed Geminate Recombination // Radiat. Phys. Chem. – 1987. – V.30. – P.343-349.
- [25] 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. – V.121. – N.4-5. – P.382-385.
- [26] 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. – V.166. – N.3. – P.227-232.

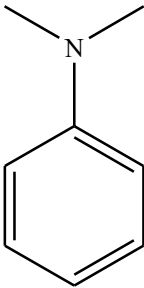
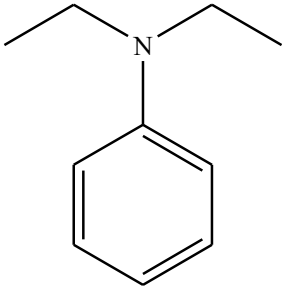
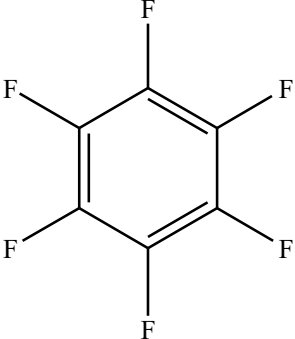
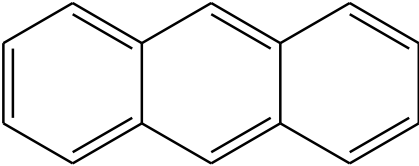
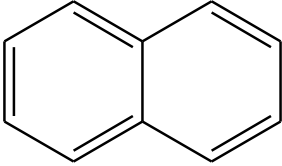
- [27] Сагдеев, Р.З., Салихов, К.М., Лешина, Т.В., Камха, М.А., Шеин, М.И., Молин, Ю.Н., Влияние магнитного поля на радикальные реакции // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т.16. – №6. – С.599-602.
- [28] Schulten, Z., Schulten, K., The Generation, Diffusion, Spin Motion, and Recombination of Radical Pairs in Solution in the Nanosecond Time Domain // J. Chem. Phys. – 1977. – V.66. – P.4616-4634.
- [29] Steiner, U.E., Ulrich, T., Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena // Chem. Rev. – 1989. – V.89. – N.1. – P.51-147.
- [30] 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.
- [31] Лаврик, Н.Л., Молин, Ю.Н., Временная зависимость магнитной модуляции флуоресценции эксиплексов пирена с диэтиланилином в метаноле // Химия высок. энергий – 1984. – Т.18. – №2. – С.136-140.
- [32] 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.
- [33] 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. – V.76. – 084102.
- [34] Kasymdzhanov, M.A., Khabibullaev, P.K., Kurbanov, S.S., Nanosecond Duration Broadband Luminescence of Quartz Glasses // Tr. J. Of Physics – 1998. – V.22. – P.475-480.
- [35] McCullough, J.J., Photoadditions of Aromatic Compounds // Chem. Rev. – 1987. – V.87. – P.811-860.
- [36] 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. – V.85. – P.2810-2816.
- [37] Efimov, Yu.Ya., Digital Iterative Deconvolution Procedure (DIDP) and Its Smoothing Properties to Treat with Experimental Spectra // Vib. Spectrosc. – 2000. – V.23. – P.57-69.
- [38] 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. – V.51. – N.1. – P.31-36.

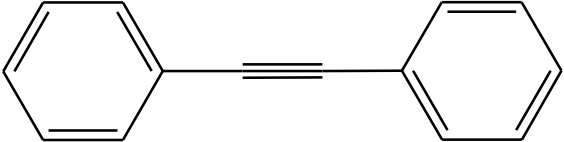
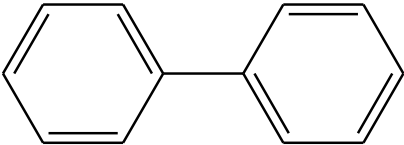
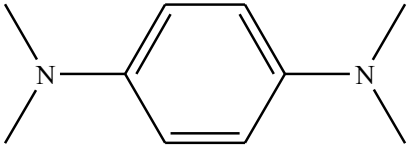
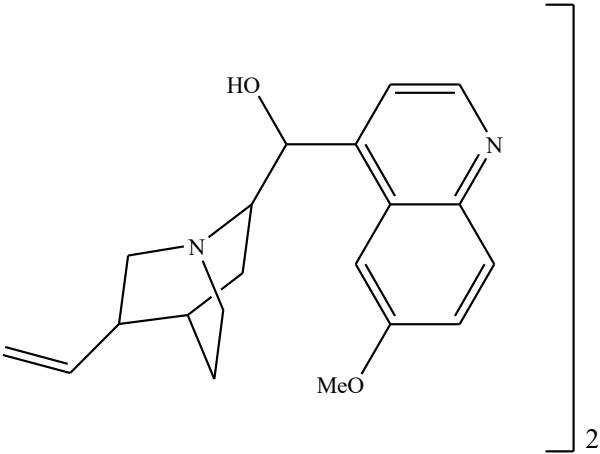
[39] Usov, O.M., Grigoryants, V.M., Tadjikov, B.M., Molin, Yu.N., Determination of a Fraction of Spin-Correlated Radical Ion Pairs in Irradiated Alkanes by Quantum Oscillation Technique // Radiat. Phys. Chem. – 1997. – V.49. – N.2. – P.237–243.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Структуры использованных соединений:

1,2-дифенилиндол	
Пирен	
Уранин	
<i>пара</i> -терфенил	

<i>N,N</i>-диметиланилин	
<i>N,N</i>-диэтиланилин	
Гексафторбензол	
Антрацен	
Нафталин	

Толан (дифенилацетилен)	
Бифенил	
N^1, N^1, N^4, N^4-тетраметилбензол-1,4-диамин	
Хинин-сульфат	 x H₂SO₄ x 2H₂O