

ЕФЕКТ ВАЖКОГО АТОМА ПРИ ГАСІННІ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ АНТРАЦЕНУ

Ю.М.Лопаткін, доцент, О.А.Шовкопляс, аспірант, П.О.Кондратенко**, проф. (*Сумський державний педуніверситет, м.Суми; **ВАК України, м.Київ)*

Одна з важливих проблем радіаційної фізики і хімії - визначення закономірностей радіаційних процесів, що відбуваються в речовині під дією різноманітних видів іонізуючих випромінювань [1]. Але результати, отримані при її вирішенні, не дають можливості виконати кількісний, а іноді і якісний прогноз радіаційних змін макроскопічних властивостей матеріалів. Це зумовлено іноді відсутністю достовірної інформації про механізм і кінетику радіаційних процесів, а також кількісних моделей, що описували б характер змін тих або інших властивостей сполук і матеріалів на їхній основі [2].

Останнім часом особливий інтерес представляють матеріали, сенсibilізовані до рентгенівського випромінювання і візуалізовані у видимій області спектра. Фотоматеріалів, що не містять срібла і мають здатність реєструвати рентгенівське випромінювання, бракує і тому удосконалювання їх, а також пошук нових матеріалів, становить інтерес для науки.

Мета нашої роботи - експериментальне дослідження фізичних процесів, що протікають у полімерних шарах, які містять солі важких металів, зокрема $HgCl_2$, та впливу важкого атома на інтенсивність спектрів люмінесценції; визначення радіуса сфери впливу атомів ртуті. Вибір об'єктів дослідження обумовлений виявленням у цих шарах ефектом, що дозволяє спростити технологію виготовлення рентгеночутливих шарів і підвищити їхні фотографічні характеристики.

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ЇХНЄ ВИГОТОВЛЕННЯ.

Досліджувалися полімерні плівки з введеними в них антраценом – донором енергії збудження, і сулемою – погасником люмінесценції антрацену. Досліджувані плівки мали наступний склад: полівініловий спирт (ПВС); вода; сулема; гліцерин.

Було приготовлено п'ять плівок, аналогічних за своїм складом, що відрізнялися тільки в процентному співвідношенні концентрацією сулеми, відносно концентрації сулеми у вихідному зразку. Приготування плівок здійснювалося за наступною технологією: розчин ПВС підігрівався у воді до утворення прозорої клейкої маси. Рівномірність нагрівання забезпечувалася використанням "водяної бані", температура води в якій була 60-70 градусів за Цельсієм. Після утворення клейкої маси вона виймалася з "водяної бані" і охолоджувалася до кімнатної температури. Потім у розчин додавався гліцерин. Для введення антрацену в плівки використовували два способи. Перший спосіб: в охолоджену суміш додавали розчин антрацену в гексані, і утворену композицію тонкою кулею виливали на скляну підкладку, попередньо очищену від жирових плям за допомогою ефіру. Другий спосіб: охолоджена суміш виливалася на скляну підкладку. Після висихання ця плівка відокремлювалася від підкладки й опускалася в заздалегідь приготовлений розчин антрацену в діоксані на 1,5-2 години. Таким чином, відбувалося насичення плівок антраценом. Результат залежить від виду полімеру: поліетилен звичайно насичується досить добре через свою пористу структуру, чого, на жаль, не скажеш про ПВС. Після висихання отримані зразки можна використовувати для лабораторних досліджень.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.

Досліджувалися спектри поглинання (рис.1) і люмінесценції ароматичного вуглеводню антрацену (Ац) у полімерних шарах, що містять молекули сулеми (HgCl_2). При цьому спостерігалось гасіння люмінесценції Ац (рис.2).

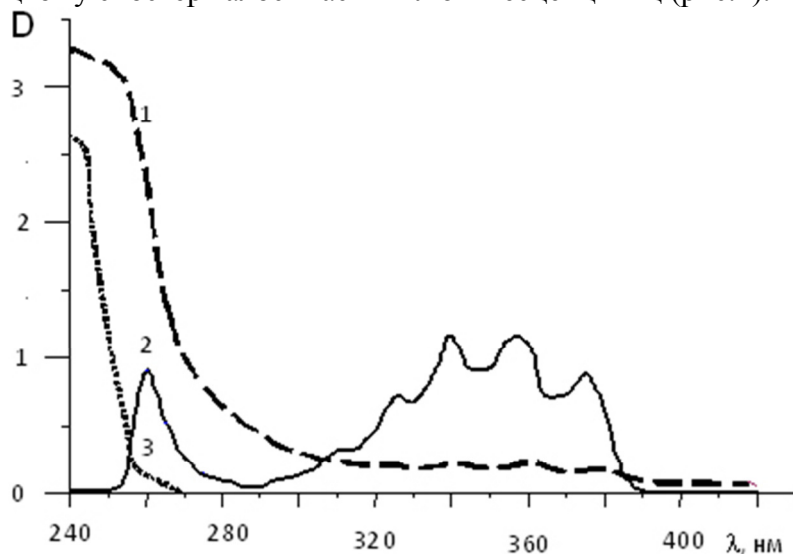


Рис. 1 – Спектри поглинання: 1 - діоксана, 2 - антрацену, 3 - сулеми.

Нескладні математичні викладки дають лінійну залежність інтенсивності флуоресценції Ац від концентрації HgCl_2 , що досить добре підтверджується експериментально (рис.2).

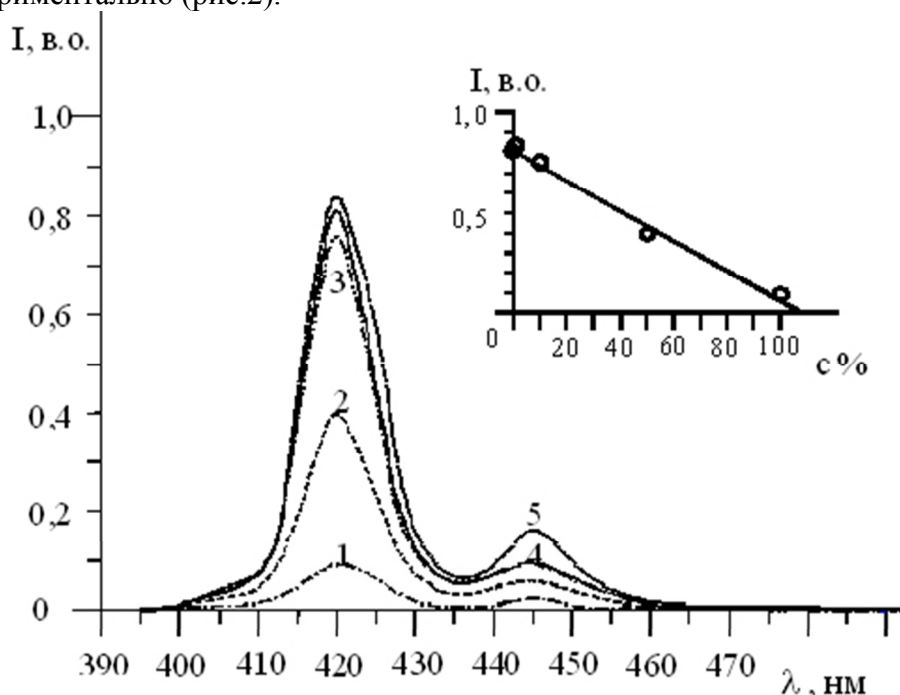


Рисунок 2 – Спектри люмінесценції зразків на основі ПВС з Ац і різною концентрацією сулеми: 100% (1), 50% (2), 10% (3), 1% (4) і 0,1% (5).

У правому верхньому куті анаморфоза залежності інтенсивності люмінесценції зразків на основі ПВС з Ац і HgCl_2 від концентрації HgCl_2 в них на довжині хвилі 420 нм.

Нехай c_{An} - концентрація молекул антрацену; V_{An} - об'єм сфери спін-орбітальної взаємодії молекули антрацену з молекулою сулеми; $V_I=1/c_{An}$ - об'єм кристала, який припадає на одну молекулу Ац. Якщо немає додаткової взаємодії між молекулами Ац і сулеми, яка збільшила б ймовірність їхнього контакту, тоді при хаотичному розподілі молекул в об'ємі шару в сфері спін-орбітальної взаємодії буде знаходитися лише частина молекул сулеми, рівна $V_{An}/V_I=c_{An}V_{An}$. Повна концентрація молекул сулеми, що входить до сфери спін-орбітальної взаємодії, буде рівною $c_{сул}c_{An}V_{An}$. Оскільки при великій концентрації сулеми флуоресценція Ац повністю гаситься, необхідно припустити, що наявність спін-орбітальної взаємодії приводить до повної конверсії синглетного збудження до триплетного стану. У такому випадку лише ті молекули Ац, у сфері яких відсутні молекули сулеми, будуть при збудженні флуоресцювати:

$$I_{фл} = I_0(1 - c_{сул}V_{An}),$$

де I_0 – інтенсивність флуоресценції Ац при відсутності сулеми.

Максимальна концентрація сулеми, яка вводилася в зразок, складала $c_{max} \approx 0,1 \text{ г/см}^3 = 0,1/271,6 \text{ моль/см}^3 = 100/271,6 \text{ моль/л} \approx 0,4 \text{ моль/л} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$. Отже, $c_{сул} = 2,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. З графіка для цієї концентрації знаходимо

$$I_{фл} / I_0 = 0,1 = 1 - 2,4 \cdot 10^{21} V_{An} \Rightarrow V_{An} \approx 4 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3.$$

Звідси радіус міжмолекулярної спін-орбітальної взаємодії становить

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V_{An}}{4\pi}} = 4,57 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 4,57 \text{ \AA}.$$

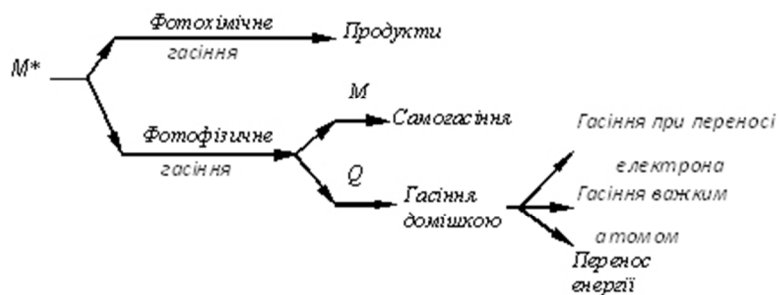
Для проміжних концентрацій сулеми результат не змінюється.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Отримані результати можна пояснити в такий спосіб.

Гасіння флуоресценції може бути пов'язано як із внутрішніми факторами (безвипромінювальні процеси, що переводять молекули в основний стан), так і з зовнішніми факторами (взаємодія збуджених молекул з іншими молекулами).

Процес гасіння може протікати за участю різноманітних механізмів [3]:



У нашому випадку має місце фотофізичне гасіння, оскільки спектральний аналіз не показує появи іншого сполучення, крім тих що беруть участь в процесах. Самогасіння виключається через незмінність концентрації Ац.

Найважливіший механізм гасіння синглетних збуджених станів - це перенос електрона, проте, природа станів, що беруть участь в процесі переносу електрона, ще не зовсім ясна. Ними можуть бути як ексиплекси, так і комплекси зіткнення. У неполярних розчинниках, коли немає ніяких доказів утворення продуктів у результаті гасіння, процес переносу електрона може бути неповним: тут може утворитися ексиплекс, що потім або флуоресцює, або утворить вихідні молекули в станах S_0 або T_1 безвипромінювальним шляхом при "поверненні" частково перенесеного електрона. Останні процеси можна розглядати як індуковану утворенням ексиплексів внутрішню

чи інтеркомбінаційну конверсію. Треба відзначити, що експлекси не обов'язково повинні люмінесцювати, а спектри поглинання можна одержати, якщо їх генерувати збудженням світловим спалахом високої інтенсивності.

Перенос енергії можна виключити, оскільки при такому взаємному розташуванні спектрів (спектр поглинання HgCl_2 розташований у далекій ультрафіолетовій області відносно спектра флуоресценції Ац) антрацен не може бути донором енергії.

Таким чином, дійдемо висновку, що гасіння люмінесценції Ац має місце внаслідок присутності важкого атома, у нашому випадку атома ртуті.

Існують як внутрішній, так і зовнішній ефекти важкого атома в залежності від того, чи входить важкий атом безпосередньо в саму молекулу чи в її оточення. В обох випадках присутність важкого атома виявляється в збільшенні імовірності синглет-триплетних переходів, як випромінювальних, так і безвипромінювальних.

Важкі атоми, введені або в молекулу самої речовини, або в розчинник, збільшують синглет-триплетне поглинання під впливом спин-орбітальної взаємодії.

Сильна залежність інтенсивності флуоресценції Ац від присутності в шарах молекул HgCl_2 підказує, що процес гасіння синглетних станів, мабуть, пов'язаний із явищем каталізу інтеркомбінаційної конверсії, коли *під впливом важкого атома прискорюється* інтеркомбінаційна конверсія в триплетний експлекс, який потім дисоціює на компоненти, що призводить до збільшення концентрації триплетних станів. Ймовірність переходу $S \rightarrow T$ залежить від різниці енергій розглянутих станів і від величини матричних елементів, таких, як $\langle \Psi_S^0 | \hat{H}_{S0} | \Psi_T^0 \rangle$.

При розгляді спин-орбітальної взаємодії в квантовій механіці в гамільтоніан вводить член \mathbf{H}_{S0} для кожного електрона: $\mathbf{H}_{S0} = k\zeta(\mathbf{L}\cdot\mathbf{S})$, де \mathbf{L} – оператор орбітального кутового моменту, \mathbf{S} – оператор спінового моменту, ζ - коефіцієнт, що залежить від поля ядер. Величина ζ і, таким чином, \mathbf{H}_{S0} пропорційні Z/r^3 (тобто Z^4 , оскільки r зв'язано з Z). Якщо Ψ_S^0 і Ψ_T^0 є хвильовими функціями "чистих" синглетного і триплетного станів відповідно, то триплетний стан, утворений при спин-орбітальній взаємодії, як показує теорія збурень, можна записати у формі [3]

$$\Psi_T = \Psi_T^0 + \sum_k \frac{\langle \Psi_{S_k}^0 | \hat{H}_{S0} | \Psi_T^0 \rangle}{(E_T - E_{S_k})} \Psi_{S_k}^0,$$

де S_k – k-і синглетний стан, а E_T і E_S – відповідно енергії триплетного і синглетного станів що збурює. Аналогічний вираз можна записати для синглетного стану. Таким чином, вплив спин-орбітальної взаємодії виявляється в домішуванні невеликої кількості станів синглетного характеру до триплетних станів і навпаки, так що більше не існує "чисто" синглетних і триплетних станів. У цьому випадку синглет-триплетні переходи можна розглядати як такі, що відбуваються між чистими синглетними і триплетними компонентами кожного гібридного стану.

Оскільки, як вказано вище, \hat{H}_{S0} практично пропорційний $\sim Z^4$, матричні елементи, а отже, і ймовірності переходів $S \rightarrow T$ для атомів також залежать від четвертого ступеня атомного номера, чому і виникає ефект важкого атома. Не можна очікувати такої ж простої залежності для органічних молекул. Проте й у цьому випадку синглет-триплетні переходи повинні бути дуже чутливі до присутності важких атомів, тим більше таких як Hg.

Взагалі кажучи, гасіння флуоресценції при наявності лише спин-орбітальної взаємодії не може бути повним навіть для такого важкого атома як ртуть. Повним гасіння може бути лише в тому випадку, якщо взаємодія глибша, а саме – створюється експлекс, який має право повністю погасити флуоресценцію. Оскільки спостерігати експлекси важко, на досліді можна простежити лише початкову і кінцеву стадії

процесу: ${}^1M^* + Q \rightarrow {}^3M^* + Q$. Підтвердженням наших міркувань може бути поява в спектрі поглинання досліджуваних шарів смуги в області 663 нм (14927cm^{-1}), що, судячи з [6], є триплетною смугою.

Висновки

Таким чином, у даній роботі:

1. Виявлено гасіння люмінесценції Ац молекулами HgCl_2 . Істотний вплив концентрації важких молекул на інтенсивність люмінесценції Ац пояснюється з одного боку, переносом електрона з можливим утворенням ексиплексов, що утворюють вихідні молекули безвипромінювальним шляхом, і з іншого боку, наявністю явища каталізу інтеркомбінаційної конверсії *під впливом важкого атома*, що звичайно супроводжується збільшенням концентрації триплетних станів і зменшенням концентрації синглетних станів.
2. Отримана теоретична залежність інтенсивності люмінесценції Ац від концентрації молекул HgCl_2 підтверджується експериментально.
3. Зроблено оцінку радіуса впливу атома ртуті ($R \approx 4,57 \text{ \AA}$), що знайде застосування при подальших дослідженнях.

SUMMARY

The experimental researches of physical processes are carried out which take place in polymeric layers containing salts of heavy metals, in particular HgCl_2 , and of influence of heavy atom to intensity of a luminescence spectra. It is determined an influence sphere radius of mercury atoms.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Брикман Б.А., Милинчук В.К. Влияние вида ионизирующего излучения на радиационные эффекты в органических веществах //ХВЭ.–1969.–Т.23, № 3.– С.195-205.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия.:В 3-х т.–М.: Наука, 1985.
3. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбуждённые состояния в органической химии.–М.:Мир,1978.–446 с.
4. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния.– М.:Мир, 1972.–448 с.