

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 1995, том 29, № 6, с. 434 - 439

РАДИАЦИОННАЯ
ХИМИЯ

УДК 541.15+537.29

ВРЕМЯРАЗРЕШЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
В РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

© 1995 г. В. И. Боровков, С. В. Аницик, О. А. Анисимов

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

Поступила в редакцию 27.04.94 г.

После доработки 26.10.94 г.

Исследовано тушение рекомбинационной флуоресценции внешним электрическим полем в облучаемых рентгеновскими лучами гексановых, гексадекановых и сквалановых растворах *n*-терфенила и 2,5-дифенилоксазола. В наносекундном временном диапазоне измерена кинетика рекомбинационной флуоресценции $I(E, t)$ и построены кривые эффективности тушения $Q(E, t) = 1 - I(E, t)/I(0, t)$.

Показано, что вид зависимости $Q(E, t)$ имеет специфический характер: $Q(E, t) = f(pt)$, где $p = AE^2 D / r_c^2$. Здесь A – константа, зависящая от начальной функции распределения зарядов по расстояниям, E – напряженность электрического поля, D – коэффициент взаимодиффузии рекомбинирующих ионов, r_c – радиус Онзагера. Показано, что квадратичная зависимость параметра p от электрического поля – следствие того, что реакция рекомбинации ионов контролируется диффузией.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние внешнего электрического поля на процесс геминальной рекомбинации ионных пар, возникающих в растворах акцепторов под действием ионизирующего излучения, – предмет многочисленных исследований. В частности, исследовалось влияние электрического поля на наведенную излучением проводимость [1 - 10], выход атомов позитрония [11] или свободных ионов [12 - 14], рекомбинационную флуоресценцию [15 - 19]. В последнем случае в подавляющем большинстве работ исследовалось влияние поля на суммарный выход люминесценции. Эксперименты с временным разрешением флуоресценций проведены только с использованием ионизирующих излучений с низкой плотностью ионизации [20, 21]. В частности, в работе [20] исследовалось влияние внешнего электрического поля на люминесценцию жидкого аргона, криптона и ксенона под действием электронов с энергией 1.05, 0.976, 0.55 и 0.48 МэВ радиоактивного ^{207}Bi . Методом счета отдельных фотонов была изучена кинетика рекомбинационной люминесценции вnano- и микросекундном временном диапазонах в отсутствие внешнего электрического поля и в полях напряженностью до 12 кВ/см. Обнаружено сильное влияние электрического поля на кинетику люминесценции, приводящее к значительному уменьшению ее интенсивности.

Тушение рекомбинационной флуоресценции электрическим полем наблюдалось и во времязарешенных экспериментах с использованием вакуумного ультрафиолетового излучения для облучения циклогексановых растворов [21]. Од-

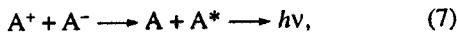
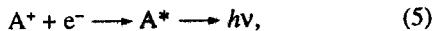
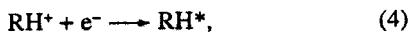
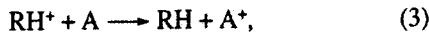
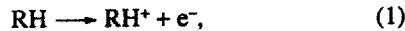
нако применение коротковолнового ультрафиолетового излучения для ионизации молекул в растворе порождает дополнительные экспериментальные трудности [10], связанные с весьма малой глубиной проникновения фотонов с энергией 7 - 10 эВ в вещества. Большая часть таких фотонов поглощается на расстоянии до 20 - 30 нм, что сравнимо с характерным размером пары материнский ион-термализованный электрон. При этом требуется учитывать влияние проводящей поверхности электродов. Ультрафиолетовое излучение с длиной волны, большей 200 нм, позволяет исследовать процессы, протекающие при ионизации некоторых люминофоров (например, N,N,N',N'-тетраметил-1,4-фенилендиамина). Однако набор таких систем с низким потенциалом ионизации ограничен. Использование мощных источников ионизирующего излучения, таких, как ускорители электронов, в экспериментах с наложением электрического поля весьма затруднительно, поскольку даже в относительно слабых полях будут возникать электрические пробои. По этой причине подходящими следует считать методы регистрации флуоресценции, не требующие больших импульсных или средних доз, например метод счета отдельных фотонов. В качестве источников радиации для экспериментов с электрическим полем наилучшим образом, на наш взгляд, подходят радионуклиды и импульсные источники рентгеновских лучей.

В настоящей работе исследовалась кинетика рекомбинационной флуоресценции, возникающей под действием рентгеновского облучения в разбавленных растворах *n*-терфенила и

ВРЕМЯРАЗРЕШЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

435

5-дифенилоксазола в предельных углеводородах. Схема реакций, протекающих в таких системах, имеет следующий вид:



где RH – молекула растворителя, A – молекула акцептора электронов и дырок (в нашем случае – терфенил и дифенилоксазол).

Как видно из схемы, рекомбинационная флуоресценция возникает в реакциях (5) - (7). При наложении внешнего электрического поля вероятность геминальной рекомбинации уменьшается, поскольку поле способствует выходу ионов в объем [12 - 19]. Реакции (6) и (7) протекают в на-миллисекундном временном диапазоне, что позволяет исследовать влияние электрического поля на кинетику.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты по изучению влияния электрического поля на флуоресценцию проводились на рентгеновском флуориметре с разрешением около 3 нс, работающем в режиме счета отдельных фотонов [22]. Исследуемый образец облучался с частотой 40 кГц импульсами рентгеновского излучения длительностью около 2 нс, которое возникало при торможении пучка электронов с энергией 30 - 40 кэВ в двухслойной мишени, ставившейся одновременно выходным окном для рентгеновского импульса. Мишень была изготовлена нанесением слоя молибдена толщиной около 1 - 2 мкм на внутреннюю поверхность алюминиевой фольги. Использование двухслойной мишени позволило значительно увеличить выход рентгеновского излучения по сравнению с мишенью из молибденовой фольги, применявшейся в [22].

Кюветы для изучения флуоресценции в присутствии электрического поля (рис. 1) были изготовлены разборной. Основные части кюветы – медные электроды 1, 3 и кварцевая трубка-изолятор 2 с вваренным отводом для откачки и перемораживания растворов. Между отшлифованными торцевыми поверхностями трубки и электродами находятся индивидуальные прокладки 4, обеспечивающие вакуумное уплотнение. Детали скрепляются вместе с помощью струбцины (не показана). Электрод 1, на который подается высокое напряжение, прижимается струбциной к трубке 2 через

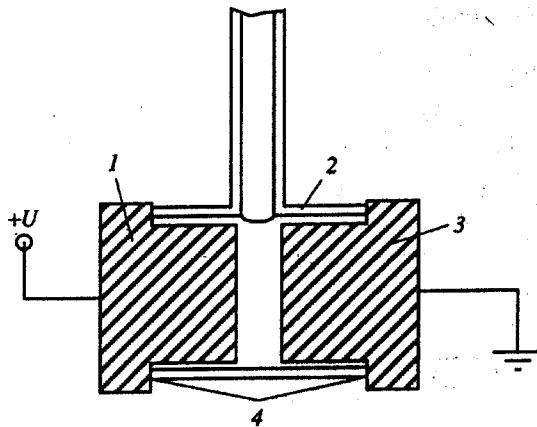


Рис. 1. Разборная кювета для проведения экспериментов по влиянию электрического поля.

изолятор (не показан). В конструкции предусмотрены специальные меры для равномерного распределения давления на торцы трубки 2. Все детали изготовлены из немагнитных материалов. Зазор между электродами составляет 2.5 мм. Описанная кювета позволяет работать с вакуумированными до 0.1 Па образцами несколько часов без заметного натекания атмосферного кислорода и достигать напряженности поля 60 кВ/см. Преимущество разборной кюветы заключается в возможности щадящей обработки электродов, а также в удобстве проведения периодической чистки кюветы. В качестве материала электродов мы использовали медь, латунь, дуралюминий. Замена одного материала на другой не приводила к заметному изменению результатов экспериментов. Такая нечувствительность к материалу связана с чрезвычайно низкими дозами и, как следствие, с очень малыми электрохимическими эффектами. Для того чтобы облучалось только межэлектродное пространство, в конструкции флуориметра предусмотрен коллиматор рентгеновского излучения. Во время эксперимента контролировалась величина анодного тока инжектора электронов. Доза, поглощенная в образце, пропорциональна анодному току, хотя зависит также и от других параметров. Относительная точность определения дозы составляет 10 - 15%. Типичная величина поглощенной дозы за один импульс составляла около 10 нГр. Флуоресценция регистрировалась фотоумножителем ФЭУ-130 через светофильтр УФС-2. Все эксперименты проводились при температуре около +20°C.

Использовавшиеся растворители предварительно очищали пропусканием через колонку с активированным силикагелем. В качестве люминесцирующей добавки применяли *n*-терфенил и 2,5-дифенилоксазол. Растворы обезгаживались

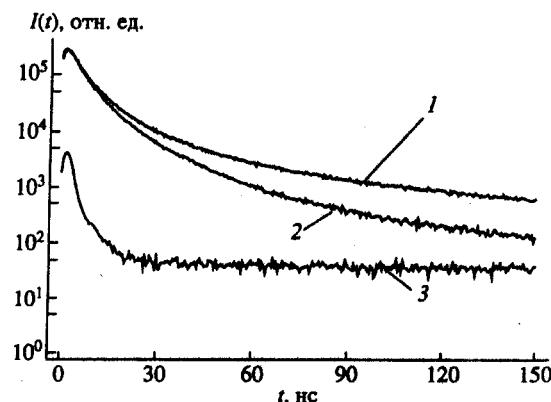


Рис. 2. Временная зависимость интенсивности рекомбинационной люминесценции: 10^{-3} моль/л раствор дифенилоксазола в гексане (1, 2); 10^{-3} моль/л раствор *n*-терфенила в CCl_4 (3). Нулевое внешнее поле (1, 3), внешнее электрическое поле 60 кВ/см (2).

многократными циклами перемораживания и откачки в специальном отделении кюветы, затем переливались в межэлектродное пространство.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 2 изображена временная зависимость интенсивности люминесценции 10^{-3} моль/л раствора дифенилоксазола в гексане под действием импульсного рентгеновского излучения. Приведены временные зависимости люминесценции в присутствии внешнего электрического поля напряженностью 60 кВ/см и без внешнего поля. Кроме этого, на рис. 2 изображена временная зависимость люминесценции 10^{-3} моль/л раствора *n*-терфенила в CCl_4 , полученная в эксперименте без внешнего электрического поля. Кривые нормированы на одинаковую поглощющую дозу. Как видно из рис. 2, кинетика люминесценции зависит от напряженности внешнего электрического поля: в электрическом поле происходит тушение люминесценции, которое связано с расстаскиванием зарядов в ионной паре внешним полем и соответственным уменьшением доли рекомбинирующих пар.

Эффективность тушения $Q(E, t)$ в каждый момент времени определяется как

$$Q(E, t) = 1 - I(E, t)/I(0, t), \quad (8)$$

где $I(E, t)$ – интенсивность люминесценции во внешнем поле напряженностью E , $I(0, t)$ – интенсивность люминесценции без поля. На рис. 3 приведены временные зависимости эффективности тушения люминесценции электрическим полем в 10^{-3} моль/л растворах *n*-терфенила в гексане, гексадекане и сквалане при различных значениях на-

пряженности внешнего поля. На рис. 3, кроме того, изображены аналогичные зависимости для 10^{-3} моль/л раствора дифенилоксазола в гексане. При вычислении эффективности тушения производилась нормировка кинетики рекомбинационной люминесценции на максимум.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как видно из рис. 3, профили кривых эффекта электрического поля имеют подобный вид. Однако временные масштабы наблюдаемых эффектов существенно различаются при переходе от одного растворителя к другому. Время нарастания электрических эффектов тем меньше, чем меньше вязкость растворителя. По данным [23, 24], вязкости гексана, гексадекана и сквалана при 20°C равны соответственно 0.33, 3.34 и 35 мПа с. Наблюданное поведение кривых естественно, поскольку время жизни ион-радикальных пар до рекомбинации определяется коэффициентом диффузии. Как видно из рис. 3, замена *n*-терфенила на дифенилоксазол не приводит к заметному изменению хода кривых при тех же напряженностях электрического поля, поскольку молекулярные размеры и люминесцентные свойства этих веществ мало отличаются.

Легко видеть из рис. 3, что эффективность тушения рекомбинационной флуоресценции электрическим полем монотонно возрастает во всем диапазоне исследуемых времен. Это связано с тем, что большему времени рекомбинации соответствуют пары с большим пространственным разделением зарядов. На такие пары внешнее электрическое поле влияет сильнее. Наблюданное поведение кривых отличается от установленного в [21], где исследовалось влияние электрического поля на временные профили люминесценции циклогексановых растворов бутил-4-фенил-2-бифенил-5-оксадиазола при фотоионизации вакуумным ультрафиолетовым излучением с энергией 7–10 эВ. В этой работе было показано, что эффективность тушения люминесценции в поле 100 кВ/см возрастала при времени до 35 нс, а затем значительно уменьшалась в диапазоне от 35 до 150 нс. Автор работы [21] отмечает, что в последнем временном диапазоне присутствует не связанные с рекомбинационной флуоресценцией свечение, которое не зависит от внешних полей и поэтому может быть причиной уменьшения электрического эффекта. В наших экспериментах, как уже отмечалось, эффективность тушения возрастила во всем рассматриваемом диапазоне, что свидетельствовало о незначительном вкладе паразитного свечения. Интенсивность последнего можно оценить из кривой 3 на рис. 2, поскольку рекомбинационная люминесценция в растворах CCl_4 отсутствует. Таким образом, в

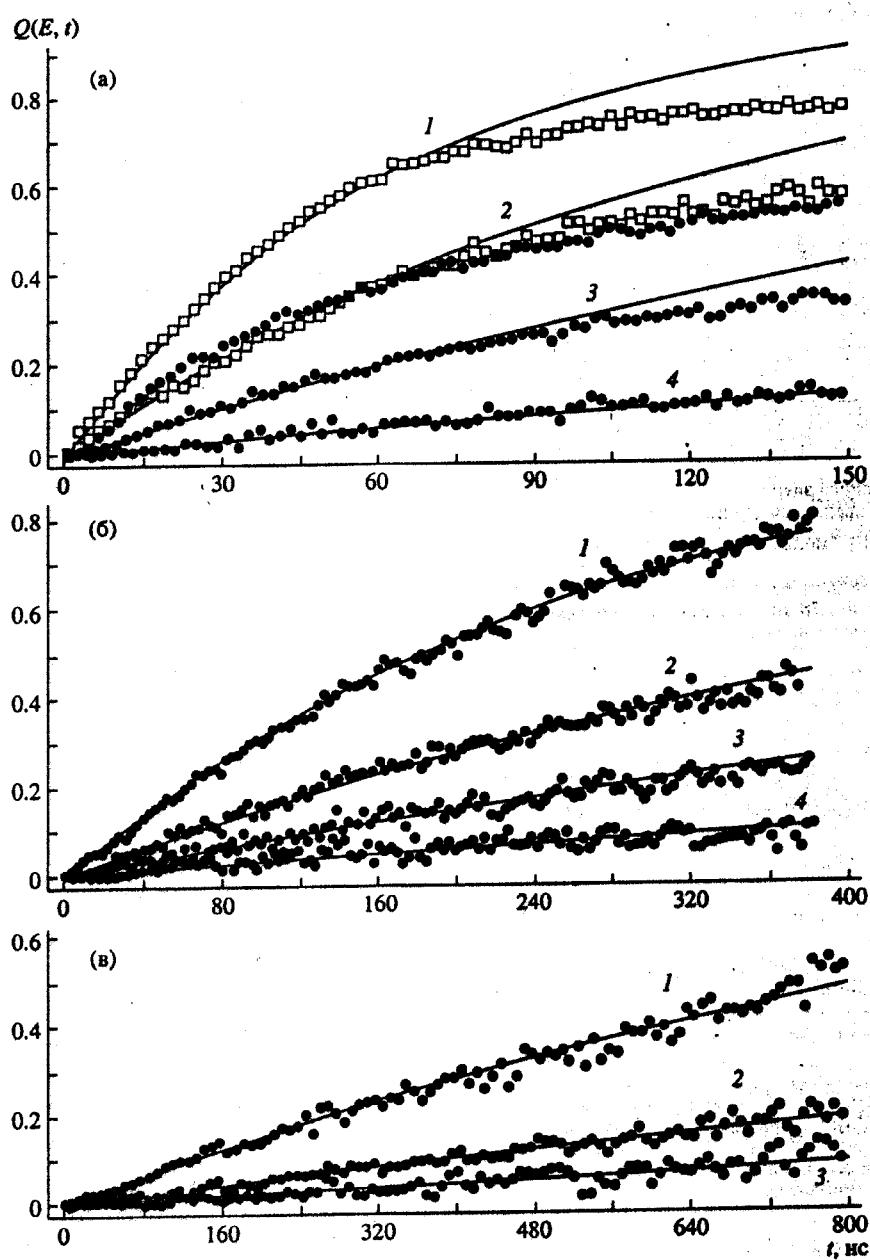


Рис. 3. Временная зависимость эффективности тушения при различных напряженостях электрического поля в гексане (а), гексадекане (б) и сквалане (в). Напряженность внешнего поля 60 (1), 36 (2), 24 (3) и 12 кВ/см (4). $\bullet - 10^{-3}$ моль/л раствор *n*-терфенила в данном растворителе, $\square - 10^{-3}$ моль/л раствор дифенилоксазола в гексане. Сплошные линии — графики функций вида $f(pr) = 1 - \exp(-pr)$.

тических условиях эксперимента в диапазоне от 30 до 800 нс вклад от паразитного свечения составляет около 50 счетов на канал. В случаях сквалана и гексадекана такой добавкой можно пренебречь. Однако в гексане, где интенсивность рекомбинационной флуоресценции меньше, вклад паразитного свечения в области 120 - 150 нс составляет

около 10 - 15%, что вызывает соответствующее уменьшение эффекта электрического поля.

Как видно из рис. 3, в более вязких гексадекане и сквалане эффект электрического поля нарастает значительно медленнее, чем в маловязком гексане. На рис. 4 кривые электрического эффекта для случаев гексана и сквалана в поле

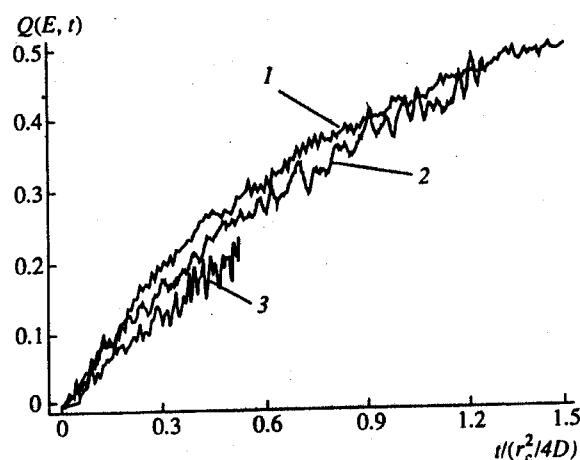


Рис. 4. Временная зависимость эффекта электрического поля, приведенная к универсальной единице времени $r_c^2/4D \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор *n*-терфенила в гексане (1), гексадекане (2) и сквалане (3). $r_c^2/4D$ равно 57 нс, 312 нс и 1.78 мкс для гексана, гексадекана и сквалана соответственно.

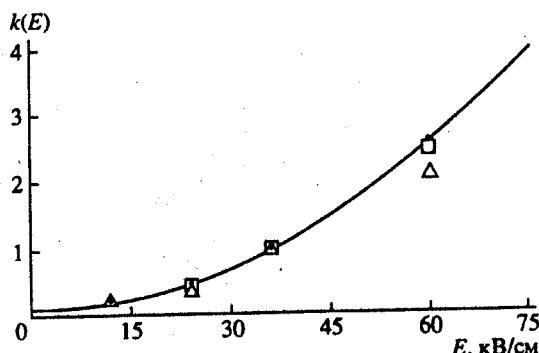


Рис. 5. Зависимость коэффициента преобразования $k(E)$ от $E \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор *n*-терфенила в гексане (Δ), гексадекане (\bullet) и сквалане (\square). Сплошная линия – полином второго порядка, наилучшим образом аппроксимирующий экспериментальные точки.

36 кВ/см приведены путем изменения масштаба оси времени к универсальной единице времени [25] $r_c^2/4D$, где r_c – радиус Онзагера, D – сумма коэффициентов диффузии рекомбинирующих ионов. Величины r_c для всех растворителей рассчитывали по формуле $r_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T$, где e – заряд электрона, k_B – постоянная Больцмана, ϵ – диэлектрическая постоянная, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость растворителя [12, 26], $T = 293$ К – температура. Рассчитанные значения r_c составляют

30.1, 27.8 и 27.3 нм для гексана, гексадекана и сквалана соответственно. Значение D для гексана взято из работы [27]. В качестве значений D для *n*-терфенила в гексадекане и сквалане использовали значения коэффициента диффузии пирена в этих растворителях [28]. Использованные значения D для гексана, гексадекана и сквалана равны 2×10^{-5} , 3.1×10^{-6} и 5.2×10^{-7} см²/с соответственно.

Как видно из рис. 4, кривые практически совмещаются. Небольшое различие связано, по-видимому, с отличием функции распределения зарядов по начальным расстояниям при переходе от одного растворителя к другому [12].

Кривые временной зависимости электрического эффекта в разных растворителях можно сравнивать преобразованием временного масштаба. Можно проделать аналогичную процедуру совмещения кривых, относящихся к различным значениям напряженности электрического поля для выяснения их полевой зависимости. Кривые для каждого растворителя при различных значениях поля накладывались по методу наименьших квадратов на кривую в поле 36 кВ/см для данного растворителя. Таким способом получались коэффициенты преобразования временной шкалы $k(E)$. Кривые хорошо накладывались одна на другую при таком преобразовании, что свидетельствует о специфической зависимости $Q(E, t)$ от напряженности электрического поля:

$$Q(E, t) = f(pt), \quad (9)$$

где p – функция от E . Выяснить зависимость $p(E)$ можно, проанализировав зависимость $k(E)$ от напряженности электрического поля, так как $k(E) = p(E)/p(E_0)$, где $E_0 = 36$ кВ/см.

На рис. 5 приведены $k(E)$ для гексана, гексадекана и сквалана. Как видно из рисунка, коэффициенты преобразования получились очень близкими для различных растворов. Исключение составляет лишь величина $k(E)$ в гексане для $E = 60$ кВ/см. Но в этом случае, как указано выше, должен в наибольшей степени проявляться не зависящий от электрического поля световой флюменьшающий наблюдаемый эффект электрического поля. Экспериментальные точки $k(E)$ хорошо ложатся на кривую, описываемую полиномом второй степени, близким к

$$k(E) = \alpha E^2. \quad (10)$$

Таким образом, есть основания предположить, что существуют универсальная квадратичная зависимость $k(E)$ и, как следствие, квадратичная зависимость p и E . Полученный результат кажется странным на первый взгляд, так как величина выхода свободных ионов и интегральной интенсивности рекомбинационной люминесценции линейно зависит от напряженности электрического поля [15, 16].

ВРЕМЯРАЗРЕШЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ 439

Суммарный эффект поля можно оценить следующим образом:

$$\begin{aligned} I_0 - I_E &= \int_0^{\infty} (I(0, t) - I(E, t)) dt = \\ &= \int_0^{\infty} I(0, t) Q(E, t) dt - E, \end{aligned} \quad (11)$$

где I_0 – интегральная интенсивность без внешнего электрического поля, I_E – интегральная интенсивность в присутствии поля. Поскольку в нашем случае кинетика люминесценции определяется диффузионно-дрейфовыми процессами, то можно ее приближенно аппроксимировать известной асимптотической формулой

$$I(0, t) = C/t^{3/2}, \quad (12)$$

где C – постоянная. Преобразуя далее, получаем

$$\begin{aligned} I_0 - I_E &= C \int_0^{\infty} (f(pt)/t^{3/2}) dt = \\ &= C \sqrt{p} \int_0^{\infty} (f(x)/x^{3/2}) dx = \beta \sqrt{p} - E, \end{aligned} \quad (13)$$

где β не зависит от E . Следовательно,

$$p \sim E^2. \quad (14)$$

Таким образом, обнаруженная нами квадратичная зависимость $k(E)$ является следствием диффузионно-контролируемой кинетики рекомбинации. В случае другого типа рекомбинации (например, туннельной) зависимость от напряженности поля должна быть иной.

Как мы упоминали выше, кривые $Q(E, t)$ для разных растворителей практически совмещаются при использовании универсальной шкалы времени в единицах $r_c^2/4D$. Поэтому для параметра p можно записать

$$p = AE^2 D / r_c^2, \quad (15)$$

где A – константа, зависящая от начальной функции распределения по расстояниям в рекомбинирующих парах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 93-03-5017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бориев И.А., Яковлев Б.С. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 3. С. 246.
2. Schmidt K.H. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 103. № 2. P. 129.
3. Лукин Л.В., Чалов А.П., Яковлев Б.С. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 9. С. 1242.
4. Лукин Л.В., Толмачев А.В., Яковлев Б.С. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. № 5. С. 415.
5. Casanovas J., Grob R., Sabattier R., Guelfucci J.P., Blanc D. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 15. № 2, 3. P. 293.
6. Choi H.T., Sethi D.S., Braun C.L. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6027.
7. Holroyd R.A., Preses J.M., Bottcher E.H., Schmidt W.F. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 4. P. 744.
8. Lee K., Lipsky S. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 15. № 2 - 3. P. 305.
9. Lee K., Lipsky S. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 19. P. 4251.
10. Casanovas J., Guelfucci J.P., Terrissol M. // Radiat. Phys. Chem. 1988. V. 33. № 3. P. 361.
11. Анисимов О.А., Райцимлинг А.М., Молин Ю.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22. Вып. 4. С. 197.
12. Schmidt W.F., Allen A.O. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2345.
13. Abell G.C., Funabashi K. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 3. P. 1079.
14. Holroyd R.A., Sham T.K., Yang B.X., Feng X.H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 18. P. 7438.
15. Bullot J., Gordier P., Gauthier M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 4. P. 1374.
16. Bullot J., Gordier P., Gauthier M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 11. P. 4908.
17. Baird J.K., Bullot J., Gordier P., Gauthier M. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 3. P. 1692.
18. Holroyd R.A., Jicha D.L. // Radiat. Phys. Chem. 1982. V. 20. № 4. P. 259.
19. Lee K., Lipsky S. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 8. P. 3650.
20. Kubota S., Hishida M., Suzuki M., Ruan(Gen) J. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 3486.
21. Klein G. // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 124. № 2. P. 147.
22. Анисимов С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В., Черноусов Ю.Д., Анисимов О.А., Молин Ю.Н. // Приморье и техника эксперимента. 1989. № 4. С. 74.
23. Handbook of Chemistry and Physics. 68-th edition. Editor in-chief Robert C. Weast. CRC Press. 1987 - 1988. P. F-42.
24. Leone J.A., Hamill W.H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 12. P. 5294.
25. Hong K.M., Noolandi J. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 11. P. 5026.
26. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. Гл. 3. С. 82, 96.
27. Sauer M.C., Jonah C.D., Naleway C.A. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 2. P. 730.
28. Olea A.F., Thomas J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 14. P. 4494.