

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ГАЗОВОЙ И КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗАХ

Н.А.Борисевич, А.Я.Гореленко, Н.А.Лысак, С.В.Мельничук,
С.А.Тихомиров, В.А.Толкачев, Г.Б.Толсторожев

Проведены исследования динамики образования аминифенилтильных радикалов при пикосекундном лазерном фотолизе бис (пара-аминофенил)-дисульфида $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$. Впервые наблюдалась люминесценция и генерация излучения свободными радикалами ароматических соединений в газовой фазе.

Люминесценция свободных радикалов, образующихся при фотолизе сложных органических соединений в растворах, явление весьма редкое вследствие эффективной рекомбинации радикалов в окружении молекул растворителя. Лишь немногие из ароматических радикалов люминесцируют в растворах ^{1–5}. Возникновение аминифенилтильных радикалов в результате селективной диссоциации S—S связи при фотолизе бис (пара-аминофенил)-дисульфида ранее доказано методами ЭПР ⁶.

В качестве источников возбуждающего излучения в настоящей работе использовались импульсы третьей и второй гармоник неодимового ($\lambda_B = 353$ нм и $\lambda_B = 530$ нм, длительность $\tau_n = 6$ пс, энергия $E = 10$ мДж) и эксимерного ($\lambda_B = 308$ нм, $\tau_n = 20$ нс, $E = 100$ мДж) лазеров. Люминесценция и генерация регистрировались с помощью полихроматора, видикона и многоканального анализатора. Спектры поглощения радикалов измерялись с помощью пикосекундного лазерного спектрометра ⁷, в котором в качестве зондирующего излучения использовались импульсы пикосекундного континуума. Автоматизированная обработка результатов кинетических измерений осуществлялась оптическим многоканальным анализатором.

На рис. 1. приведен спектр поглощения раствора бис (пара-аминофенил)-дисульфида в диэтиловом эфире (1), который лежит в УФ области спектра. При воздействии на это вещество лазерным излучением $\lambda_B = 353$ нм появляется спектр поглощения радикала, расположенный в более длинноволновой области (2). Зависимость интенсивности поглощения радикала от интенсивности возбуждающего излучения линейная, а положение и форма спектра при временах задержки зондирующего импульса вплоть до 200 пс остаются неизменными.

Кинетика разгорания поглощения исследуемого радикала иллюстрируется рис. 2. Экспериментальные зависимости оптической плотности D радикала от времени θ согласуются с расчетной кривой 1, полученной из решения уравнений баланса населенностей начального конечного состояний и уравнений переноса излучения в среде при условии гауссового про-

филя лазерного импульса длительностью $\tau_H = 6$ пс и значении характеристического времени образования радикала < 1 пс. Этот результат подтверждает, что наблюдаемое поглощение действительно принадлежит радикалам, а не продуктам каких-либо структурных перегруппировок или вторичных бимолекулярных реакций, на протекание которых потребовалось бы большее время.

При лазерном воздействии на раствор бис (пара-аминофенил)-дисульфида в диэтиловом эфире излучением $\lambda_B = 353$ нм с плотностью потока порядка $\Phi = 10^{26}$ см⁻² · с⁻¹ наблюдается люминесценция свободного радикала, спектр которой зеркально симметричен спектру поглощения (кривая 3, рис. 1). Интенсивность люминесценции квадратично зависит от плотности потока возбуждающего излучения. Это означает, что часть квантов возбуждающего излучения расходуется на фотолиз молекул бис (пара-аминофенил)-дисульфида, а часть поглощается быстрообразованными радикалами, люминесценция которых и наблюдается. Двухквантовый механизм возникновения люминесценции подтверждается последовательным воздействием на исследуемую систему ультракоротких импульсов $\lambda_B = 353$ нм и $\lambda_B = 530$ нм, когда второй возбуждающий импульс задержан относительно первого на 20 – 200 пс. При воздействии на бис (пара-аминофенил)-дисульфид излучением только $\lambda_B = 530$ нм, которое им не поглощается, и радикалы соответственно не образуются, люминесценция не регистрируется. Воздействуя на исследуемую систему излучением $\lambda_B = 353$ нм, а затем $\lambda_B = 530$ нм, попадающим в максимум спектра поглощения радикала, наблюдаем люминесценцию, интенсивность которой на порядок выше, чем при воздействии на исследуемую систему излучением только $\lambda_B = 353$ нм.

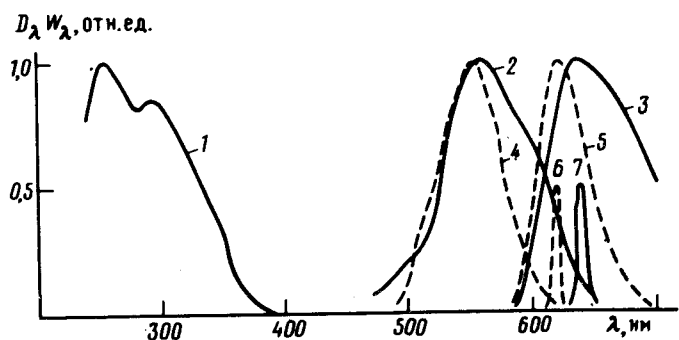


Рис. 1

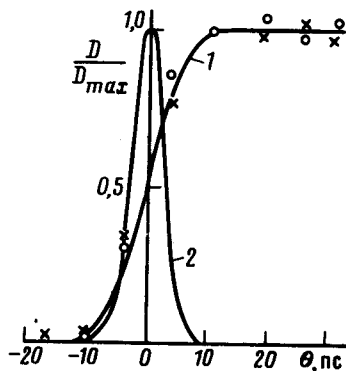


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения бис (пара-аминофенил)-дисульфида в диэтиловом эфире (1); спектры поглощения (2, 4), люминесценции (3, 5) и генерации (6, 7) аминофенилтильного радикала в растворе диэтилового эфира (2, 3, 7) и парах (4, 5, 6) при давлении диэтилового эфира 300 атмосфер ($T = 510$ К)

Рис. 2. Расчетная (1) и экспериментальные зависимости оптической плотности D/D_m аминофенилтильного радикала в гексане (x) и диэтиловом эфире (o) от времени задержки θ между импульсами возбуждающего и зондирующего излучения; 2 – временной профиль импульса возбуждения ($\tau_H = 6$ пс)

Специфической особенностью электронной структуры свободных радикалов в сравнении с обычными многоатомными молекулами является наличие у них одного неспаренного электрона, поэтому невозбужденное и первое возбужденное электронные состояния являются дублетными. Триплетных возбужденных состояний у свободных радикалов нет, а "метастабильные" квартетные лежат по энергии выше первого возбужденного дублетного. Это означает, что свободные радикалы следует относить к потенциально эффективным лазерным средам из-за отсутствия у них потерь генерируемого излучения и накачки в системе триплетных уровней, как это имеет место для обычных сложных молекул. О первом наблюдении генерации на свободных радикалах в растворах недавно сообщено в 5.

Нами обнаружено, что при возбуждении бис (пара-аминофенил)-дисульфида излучением $\lambda_B = 353$ нм в парах в присутствии постороннего газа диэтилового эфира (либо гексана) при давлении порядка 300 атмосфер наблюдается интенсивная люминесценция, которая как и в растворах имеет двухквантовый характер, а спектры ее смещены в коротковолновую область (см. рис. 1, кривые 4 и 5). В разреженных парах спектр люминесценции радикала еще более коротковолновый с максимумом $\lambda_m = 540$ нм.

Наличие интенсивной люминесценции аминифенилтильных радикалов в газовой фазе послужило предпосылкой поиска генерации излучения в парах. Известно, что добавление к парам органических соединений посторонних газов существенно снижает порог и увеличивает мощность генерации^{8, 9}. С целью оценки возможного специфического действия постороннего газа предварительно было проведено изучение особенностей генерации на свободных радикалах в конденсированной фазе в различных растворителях при накачке излучением эксимерного лазера $\lambda_B = 308$ нм. Оказалось, что несмотря на наличие интенсивной люминесценции радикала в гексане, этот раствор не генерирует. При добавлении к гексановому раствору диэтилового эфира генерация появляется. Изменение соотношения гексана и диэтилового эфира в смеси от 3 : 1 к 1 : 3 вызывает сдвиг максимумов λ_m спектров люминесценции и генерации с 623 и 626 нм к 632 и 648 нм, соответственно. Наблюдаемые сдвиги спектров для исследуемых радикалов в растворителях разной природы свидетельствуют о существенной роли межмолекулярных взаимодействий. Наименьший порог генерации радикала достигается в растворе диэтилового эфира ($\lambda_m = 637$ нм, кривые 3 и 7 рис. 1). С учетом этого поиск генерации на аминифенилтильном радикале в газовой фазе осуществлялся в присутствии постороннего газа диэтилового эфира. Спектр зарегистрированной нами генерации изображен кривой 6, рис. 1. Полученная генерация на свободных радикалах в газовой фазе, является на сегодня наиболее длинноволновой из известных для лазера на парах⁹.

Литература

1. Nagvi K.R., Vild V.P. Chem. Phys. Lett., 1976, 41, 570.
2. Okamura T., Yip K.W. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, 51, 937.
3. Morine G.N., Kuntz P.R. Chem. Phys. Lett., 1979, 67, 552.
4. Kelly D.F., Milton S.V., Huppert D., Rentzepis R.M. J. Phys. Chem., 1983, 87, 1842.
5. Ihiroka S., Kotani M. Chem. Phys. Lett., 1985, 117, 251.
6. Mörke W., Jeziersky A., Singer H. Zeitschrift für Chemie, 1979, 19, 147.
7. Борисевич Н.А., Тухомиров С.А., Толсторожев Г.Б. ДАН СССР, 1982, 268, 344.
8. Борисевич Н.А., Калоша И.И., Толкачев В.А. ЖПС, 1973, 19, 1108.
9. Борисевич Н.А., Толкачев В.А. УФН, 1982, 138, 545.