

**НАБЛЮДЕНИЕ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ
ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ДЕТЕКТИРОВАНИИ СПЕКТРА ЭПР
КОРОТКОЖИВУЩИХ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В ЖИДКОСТИ**

О.А.Анисимов, В.М.Григорянц, Ю.Н.Молин

В работе впервые разрешена сверхтонкая структура при оптическом детектировании спектра ЭПР короткоживущих ион-радикальных пар, образующихся при воздействии ионизирующего излучения на жидкость.

Недавно методом оптического детектирования нами был зарегистрирован не разрешенный сигнал ЭПР короткоживущих ион-радикальных пар, образующихся в жидкости в треках ионизирующих частиц, при средней концентрации этих пар около 20 штук в образце [1]. В настоящем сообщении на примере ион-радикальной пары (бифенил)⁺/(бифенил)⁻ показано, что метод оптического детектирования позволяет при выборе надлежащих условий зарегистрировать сверхтонкую структуру (СТС) спектра ЭПР.

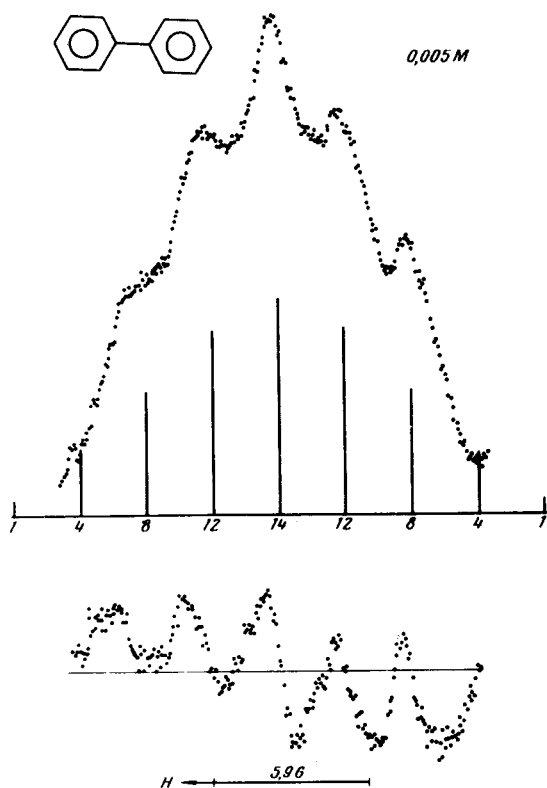
Принцип оптического детектирования спектра ЭПР для конкретного случая ион-радикальных пар ароматических молекул в неполярном растворителе сводится к следующему. Электрон и дырка, возникающие при ионизации молекулы растворителя, за короткое время ($< 10^{-10}$ сек) захватываются молекулами ароматической добавки. Образующиеся при этом ион-радикалы разделены расстоянием $\sim 100 \text{ \AA}$, не превышающем Онзагеровский радиус, и поэтому неизбежно рекомбинируют, давая, как правило, одну молекулу в электронно-возбужденном, а другую — в основном состоянии. Первоначально спины радикалов пары ориентированы, как и в исходной молекуле растворителя, антипараллельно, т. е. пара находится в синглетном состоянии. Однако за время диффузионного сближения ($10^{-7} - 10^{-8}$ сек) сверхтонкое взаимодействие способно перемещать синглетное и триплетное состояния пары. При этом в сильном внешнем магнитном поле заселяется лишь подуровень T_0 , а подуровни T_+ и T_- из-за Зеемановского расщепления с синглетным состоянием не смешиваются. В результате, в зависимости от мультиплетности пары в момент рекомбинации, электронно-возбужденная молекула будет образовываться либо в синглетном люминесцирующем состоянии, либо в триплетном (T_0) состоянии, которое в растворе не люминесцирует.

Если теперь наложить резонансное СВЧ поле, вызывающее переходы с T_0 на T_+ и T_- — подуровни, то населенность T_0 уровня уменьшится, что, в свою очередь, приведет к обеднению S-состояния, перемешанного с T_0 сверхтонким взаимодействием. В результате интенсивность люминесценции будет уменьшаться, что и позволяет производить оптическую регистрацию спектра ЭПР.

Для получения разрешенной СТС спектра ЭПР необходимо свести к минимуму два основных вклада в уширение, присущих данному методу: уширение СВЧ полем H_1 , которое приходится выбирать достаточно большим для получения хорошего отношения сигнала к шуму, и уширение за счет конечного времени жизни радикальной пары. В связи с этим мы применяли достаточно слабые H_1 ($< 0,5$ Гс), компенсируя падение амплитуды сигнала увеличением времени накопления (до 1 часа). Для увеличения времени жизни радикальной пары использовался вязкий растворитель — сквалан, для которого время рекомбинации пары ароматических ионов-радикалов составляет около 10^{-7} сек [2], а связанное с этим уширение не превышает 1 Гс.

Исследуемый раствор объемом 0,5 мл помещался в резонатор спектрометра ЭПР Вариан Е-3 в кварцевой ампуле вместе с β^- радиоактивным источником ^{90}Sr активностью 15 мкюри, заключенном в тефлоновую оболочку. Свет от образца по кварцевому световоду длиной 560 мм передавался к фотоумножителю ФЭУ-36, помещенному в пермалоевый

экран. Интенсивность флуоресценции измерялась в режиме счета фотонов. Программный блок, соединенный с блоком развертки поля спектрометра Е-3 и многоканальным анализатором LP 4840 фирмы Nokia, позволял осуществлять многократное прохождение развертки поля, при этом информация накапливалась в памяти анализатора и выводилась на дисплей, самописей и перфоленту. Использовалось 300 каналов памяти анализатора, для которых после вывода информации на ЭВМ проводилась процедура сглаживания с суммированием по 9 — 11 соседним каналам, а также численное дифференцирование.



Спектр ион-радикальной пары (бифенил)⁺/(бифенил)⁻ в сквалане с 0,005M бифенила

На рисунке приведена центральная часть спектра ЭПР и первая производная спектра для радикальной пары (бифенил)⁺/(бифенил)⁻, образующийся при ионизации раствора бифенила ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) в сквалане при комнатной температуре. Там же для сравнения схематически показана СТС спектра ЭПР анион-радикала бифенила, построенная на основании литературных данных ($A_0 = 2,73 \text{ Гс}$, $A_M = -0,43 \text{ Гс}$, $A_H = 5,46 \text{ Гс}$ [3]) без учета малого расщепления на мета-протонах, которое экспериментально не разрешается. Расщепление в экспериментальном спектре равно $2,66 \pm 0,1 \text{ Гс}$, что согласуется с литературным результатом ($2,73 \text{ Гс}$). Известно, что спектры ЭПР анионов и катионов ароматических соединений имеют аналогичную СТС [3]. Поэтому наблюдаемый нами спектр скорее всего соответствует наложению спектров аниона и катиона бифенила.

При увеличении концентрации бифенила в растворе мы наблюдали смазывание СТС, а затем, при концентрациях 0,25 — 0,5 М, сужение линии. Эти изменения, очевидно, обусловлены процессами перезарядки между ионами и нейтральными молекулами, протекающими до акта рекомбинации, т. е. на интервале времени 10^{-7} сек. Оценка с использованием этих данных показывает, что перезарядка происходит при каждой встрече иона с нейтральной молекулой.

Как следует из простых оценок (см. [1]), рассматриваемые спектры ЭПР получены при средней концентрации около 100 радикальных пар в образце. Сравнение с обычным методом ЭПР показывает, что оптическое детектирование спектра ЭПР приводит к выигрышу чувствительности примерно на десять порядков. Наблюдение СТС в таких условиях может открыть принципиально новые возможности для идентификации и молекулярной динамики короткоживущих промежуточных частиц в радиационном треке. Рассматриваемый метод может также найти применение при изучении быстрых фотохимических и термических реакций, сопровождающихся люминесценцией.

Институт химической кинетики и горения
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
23 августа 1979 г.

Литература

- [1] О.А. Анисимов, В.М. Григорянц, В.К. Молчанов, Ю.Н. Молин. ДАН СССР, 248, №2, 380, 1979.
- [2] R.S. Dixon, F.P. Sargent, V.J. Lopata, E.M. Gardy, B. Brocklehurst. Canad. J. Chem. 55, 2093, 1977.
- [3] Ф. Герсон. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М., изд. Мир, 1973.