

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ ФОТООКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик*

Влияние слабых магнитных полей на скорость процессов взаимодействия парамагнитных частиц или экситонов в молекулярных кристаллах было обнаружено впервые по изменению фотопроводимости [1] и интенсивности флуоресценции [2 – 4] антрацена и тетрацена при наложении на них постоянного магнитного поля. Это явление связано с изменением вероятности перехода с сохранением спина системы двух взаимодействующих частиц (например, электрона и дырки [5], двух триплетных экситонов [6], триплетного экситона и дырки [7]) в конечное состояние. Вероятности перехода определяются смешиванием собственных функций пары взаимодействующих парамагнитных частиц, зависящим от магнитного поля.

В настоящей работе впервые обнаружено влияние магнитного поля на скорость процесса взаимодействия кислорода с возбужденным ароматическим углеводородом (тетраценом), т. е. влияние магнитного поля на скорость фотохимической реакции.

Исследование проводилось на слоях тетрацена, приготовленных на кварцевых подложках вакуумной сублимацией. В вакууме измерялась поверхностная фотопроводимость слоя, возбуждаемого светом в полосу синглет-синглетного поглощения тетрацена. При впуске кислорода в камеру с образцом фотопроводимость возрастала. Впуск других газов (азота, гелия, аргона) не приводил к изменению фототока. Увеличение фотопроводимости в присутствии кислорода на поверхности наблюдалось ранее [8 – 11]. Оно связывается обычно с появлением в результате взаимодействия кислорода с возбужденными молекулами ароматического углеводорода продуктов окисления, являющихся центра-

ми диссоциации экситонов. В таких условиях прирост фототока  $i$ , сопровождающий взаимодействие кислорода с возбуждаемым светом образцом, есть мера количества продуктов этого взаимодействия. На рис. 1 показана зависимость фототока от времени в присутствии кислорода. Прерывание света в процессе медленного возрастания фототока вызвало быстрый ( $\tau \approx 1 \text{ сек}$ ) спад и рост тока (участок  $BC$  на кривой, рис. 1). Это показывает, что фототок является практически безынерционной мерой количества продуктов окисления тетрацена.

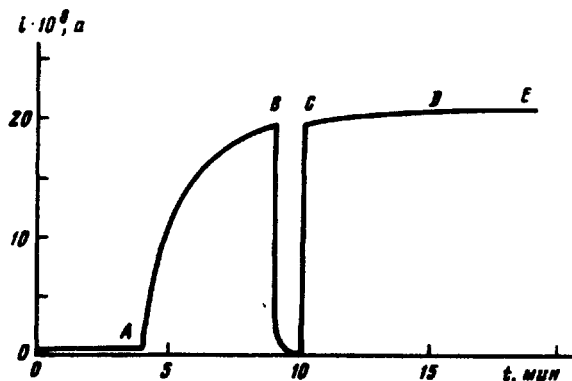


Рис. 1. Зависимость фототока в тетрацене от времени. В точке  $A$  впущен кислород, давление  $160 \text{ мм рт. ст.}$ , интенсивность света  $10^{13} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{сек}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ , толщина образца  $\sim 1 \text{ мк}$ , расстояние между электродами  $2 \text{ мм}$ , длина электродов — по  $25 \text{ мм}$ , напряжение на образце  $100 \text{ в}$ . На участке  $BC$  свет выключен

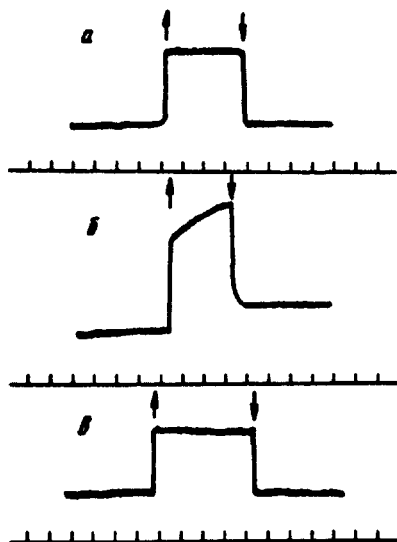


Рис. 2. Изменения фототока во времени при включении магнитного поля. Стрелками  $\uparrow$  и  $\downarrow$  показаны моменты включения и выключения магнитного поля:  $a$  — магнитное поле  $H = 2000 \text{ э}$ , образец в вакууме;  $b$  —  $H = 2000 \text{ э}$ , образец в кислороде ( $160 \text{ мм рт. ст.}$ );  $c$  —  $H = 400 \text{ э}$ , образец в кислороде. По абсциссе 1 дел. =  $1 \text{ мин}$ . Максимальные изменения фототока  $\Delta i/i \approx 3\%$

На рис. 2,  $a$  показано изменение фототока при наложении на образец в вакууме магнитного поля  $H = 2000 \text{ э}$ ; на рис. 2,  $b$  — результат наложения такого же поля на образец, находящийся в кислороде, фототок в котором возрастает со временем (участок  $DE$ , рис. 1); на рис. 2,  $c$

показано действие на образец, находящийся в тех же условиях в кислороде, магнитного поля  $H = 400$  э. Видно, что во всех случаях в изменении фототока, вызываемом магнитным полем, имеется быстро нарастающая компонента, которая наблюдалась ранее [1] и обсуждалась в [5, 12]. Но кроме того, из данных, приведенных на рис. 2, б, следует, что в кислороде магнитное поле вызывает увеличение скорости роста фототока. Два эффекта – быстрое изменение фототока  $\Delta i$  и прирост скорости увеличения фототока  $\Delta(di/dt)$ , вызываемые магнитным полем, имеют различные зависимости от напряженности этого поля, показанные на рис. 3. В полях  $H < 400$  э влияние магнитного поля на скорость увеличения фототока практически отсутствует (рис. 2, в). Специфический вид зависимости  $\Delta(di/dt)$  от  $H$  позволяет прийти к выводу, что наблюдаемое действие магнитного поля на скорость фотоокисления не является следствием известного изменения концентрации синглетных и триплетных экситонов: для последнего эффекта, связанного с делением синглетного экситона на два триплетных, зависимость от поля меняет знак при  $H = 500$  э [13]. Величина  $i_{пред}^{-1} \Delta(di/dt)$  зависит от времени после начала фотоокисления, снижаясь до значения  $\sim 10^{-3}\%/сек$  за время выхода фототока на стационарный участок,  $i = i_{пред}$ .

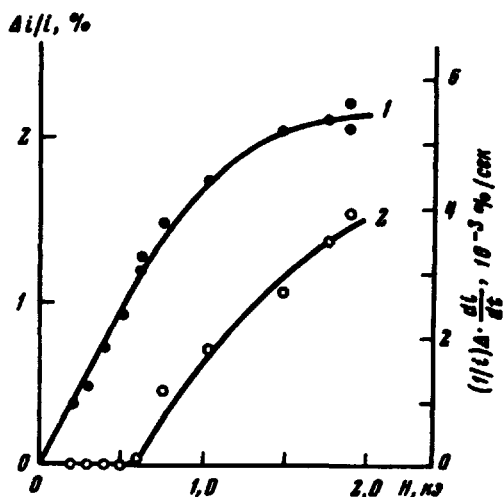


Рис. 3. Зависимости от магнитного поля относительного изменения фототока ( $\Delta i / i$ , кривая 1) и скорости фотоокисления тетрацена ( $i^{-1} \Delta(di/dt)$ , кривая 2)

Обнаружение влияния магнитного поля на скорость накопления центров диссоциации экситонов в присутствии кислорода показывает, что в их образовании участвуют парамагнитные частицы: молекула кислорода и, по-видимому, молекула тетрацена в триплетном состоянии  $M_T^*$ . Если продукт взаимодействия этих частиц находится в синглетном состоянии, и скорость реакции определяется сохранением спина, то для константы скорости процесса  $O_2 + M_T^* \xrightarrow{\gamma} MO_2^*$  (1)

можно, следуя Меррифилду [6], записать выражение типа

$$\gamma_1 = \frac{1}{9} k_1 \sum_i \frac{k_s |S_i|^2}{k_{-1} + k_s |S_i|^2},$$

где  $|S_i|^2$  — амплитуда синглетной компоненты спиновой функции пары  $O_2 + M_T$  в  $i$ -ом состоянии,  $k_s$  — частота перехода в синглетный продукт при  $|S_i|^2 = 1$ ,  $k_{-1}$  — частота "обратного рассеяния" взаимодействующих частиц,  $k_1$  — константа скорости столкновения  $O_2$  и  $M_T^*$ . Магнитное поле, слабое по сравнению с нулевым полем молекулы  $O_2$ , вызывает появление синглетной компоненты в большем числе спиновых состояний, чем в отсутствие внешнего поля, и, следовательно, увеличивает  $\gamma_1$ . Максимальное увеличение  $\gamma_1$ , необходимое для объяснения наблюдаемых эффектов, составляет 20–40%. Возможно, что синглетным продуктом, образующимся непосредственно при взаимодействии  $M_T^*$  с  $O_2$ , является синглетный кислород и молекула тетрацена в основном состоянии, реакция между которыми дает  $MO_2^*$ . Фотохимическая реакция (1) является частично обратной. С этим, по-видимому, связано уменьшение со временем влияния магнитного поля на скорость накопления  $MO_2$ , так как константа скорости обратной реакции распада  $MO_2^* \xrightarrow{\gamma_2} O_2 + M_T^*$  зависит от магнитного поля так же, как и  $\gamma_1$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
20 октября 1971г.

### Литература

- [ 1 ] Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов. Письма в ЖЭТФ, 1, вып. 6, стр. 33, 1965.
- [ 2 ] Е.Л.Франкевич, Б.М.Румянцев. Письма в ЖЭТФ, 6, 553, 1967.
- [ 3 ] R.C.Johnson, R.E.Merrifield, P.Avakian, R.B.Flippen. Phys. Rev. Lett., 19, 285, 1967.
- [ 4 ] J.-M.Donnini, F.Abetino, C.R.Acad. Sci, Paris, 266B, 1618, 1968.
- [ 5 ] Е.Л.Франкевич. ЖЭТФ, 50, 1226, 1966.
- [ 6 ] R.E.Merrifield. J. Chem. Phys., 48, 4318, 1968.
- [ 7 ] V.Ern, R.E.Merrifield. Phys. Rev. Lett., 21, 609, 1968.
- [ 8 ] А.Т.Вартанян. ДАН СССР, 71, 641, 1950.
- [ 9 ] A.Bree, L.E.Lyons. J. Chem. Soc., 5179, 1960.
- [ 10 ] S.Sakai, M.Yoshida, S.Tanaka, H.Mitsudo, Y.Ooshika. J.Phys. Chem. Solids, 28, 1913, 1967.
- [ 11 ] В.В.Слободяник, А.Н.Файдыш. Ж. физ. хим., 39, 1041, 1965.
- [ 12 ] Е.Л.Франкевич. Disc. Faraday Soc. 51, 37, 1971.
- [ 13 ] N.Geacintov, M.Pope, F.Vogel. Phys. Rev. Lett., 22, 593, 1969.