

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РАДИАЦИОННО-НАВЕДЕННУЮ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЮ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЦИКЛОГЕКСАНЕ ¹⁾

Е.Л.Франкевич, Т.Морроу, Г.А.Салмон

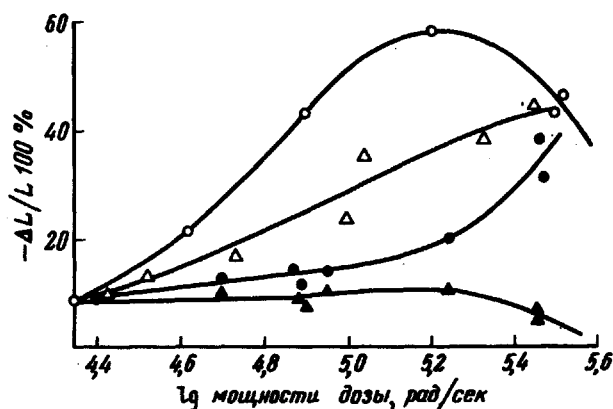
Облучение разбавленных растворов ароматических углеводородов приводит к образованию с большим выходом электронно-возбужденных молекул растворенного вещества [1 – 3]. Результаты экспериментов, в которых изучался захват зарядов [2,3], указывают, что наиболее вероятным процессом образования электронно-возбужденных молекул веществ, растворенных в циклогексане, является передача заряда от растворителя, сопровождающаяся рекомбинацией зарядов. Мы исследовали влияние электрического поля на выход электронно-возбужденных синглетных молекул антрацена (А) и пирена (П), изучая флюоресценцию растворов в циклогексане А и П.

Исследуемый раствор непрерывно протекал через кварцевую ("Спектросил") ячейку, содержащую два параллельных платиновых электрода, разделенныхзором 4 мм. Объем между электродами облучался непрерывным пучком электронов с энергией 3 Мэв, ускоренных на ускорителе Ван де Граафа. Облучение вызывало флюоресценцию, которая наблюдалась в направлении, перпендикулярном электронному пучку, обычной системой, содержащей систему зеркал, монохроматор и фотоумножитель. Интенсивность флюоресценции измерялась в максимумах спектров на длинах волн 395 и 470 мкм для нормальной и эксимерной флюоресценции пирена и на 400 мкм для нормальной флюоресценции антрацена. Ширина полосы была 10 мкм.

Приложение постоянного электрического поля $10^3 - 1,5 \cdot 10^4$ в/см вызывало уменьшение интенсивности флюоресценции как для раствора А, так и П. Процентное изменение интенсивности флюоресценции (т.е. $\Delta L/L$)₁₀₀, где L – интенсивность, исправленная на излучение Черенкова) для раствора пирена в зависимости от мощности дозы показано на рисунке. Напряженность электрического поля $1,25 \cdot 10^4$ в/см. При мощностях дозы много больших, чем указанные на рисунке ($\sim 10^9$ рад/сек), получающихся при периодическом импульсном облучении, электрическое поле не влияло на флюоресценцию. Результаты,

¹⁾ Работа выполнена в Центре радиационных исследований в Лидсе, Англия, во время пребывания Е.Л.Франкевича (Институт химической физики АН СССР) в научной командировке.

аналогичные представленные на рисунке, были получены и для растворов антрацена. В исследованном диапазоне концентраций А и П и мощностей доз $|\Delta L/L|$ увеличивалось с ростом напряженности электрического поля до $7 \cdot 10^3$ в/см; при более высоких полях, вплоть до $1,5 \cdot 10^4$ в/см, $\Delta L/L$ изменялось слабо. Качественно подобные эффекты наблюдались и при использовании переменного напряжения с частотой 50 кГц. Повышение концентрации П снижало чувствительность к



Зависимость относительного изменения интенсивности флуоресценции раствора пирена в циклогексане в электрическом поле от мощности дозы.

Кривые приведены для различных концентраций пирена: \circ — $2 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, Δ — 10^{-4} , \blacktriangle — 10^{-3} — нормальная флуоресценция; \bullet — 10^{-3} — эксимерная флуоресценция

электрическому полю как нормальной, так и эксимерной флуоресценции, но при высоких мощностях доз (10^5 рад/сек) зависимость эксимерной флуоресценции от мощности дозы отличалась от аналогичной зависимости для нормальной флуоресценции при той же самой концентрации пирена: первая повышалась с ростом мощности дозы, вторая — снижалась. Этот результат является хорошим показателем того, что электрическое поле влияет на вторичные процессы с участием заряженных частиц, приводящие к флуоресценции, а не на первичные процессы ионизации или возбуждения: в этом случае следовало бы ожидать, что чувствительность нормальной и эксимерной флуоресценции к электрическому полю будет одинаковой.

Сравнительно слабые электрические поля, подобные использован-

ным в настоящей работе, могут влиять на процессы с участием заряженных частиц следующими путями:

- а* – вызывая дрейф свободных электронов и ионов к электродам, что может привести к устранению объемной рекомбинации зарядов и
- б* – деформируя потенциальную яму, образующуюся в результате кулоновского притяжения между положительными и отрицательными зарядами. Известно, что такая деформация приводит к изменению радиационного выхода свободных зарядов [5] и может привести к изменению других характеристик облучаемой системы.

При низкой концентрации растворенных молекул только долгоживущие заряженные частицы – свободные ионы и электроны – могут передать им свой заряд. Путь *а* не может быть существенным в условиях, когда время жизни свободных зарядов (τ) в отсутствие электрического поля мало по сравнению со временем дрейфа (t) этих зарядов между электродами под действием приложенного электрического поля. Для растворов в циклогексане [6] отношение $t/\tau = 1,8 \cdot 10^3 \ell R^{0,5} / E$, где ℓ – расстояние между электродами в см, R – мощность дозы в эв на см³ в сек и E – напряженность электрического поля в в/см. Для наших условий ($\ell = 0,4$ см, $E = 1,25 \cdot 10^4$ в/см) для мощностей доз $2,5 \cdot 10^4$ рад/сек и $3,2 \cdot 10^5$ рад/сек расчет приводит к $t/\tau = 65$ и 230 соответственно. Следовательно, причина *а* не существенна; в любом случае из-за *а* чувствительность флуоресценции к электрическому полю снижалась бы с ростом мощности дозы, что противоречит экспериментальным данным. Более обнадеживающим является учет деформации потенциальной ямы, приводящей, в конечном счете, к изменению скорости рекомбинации зарядов.

Весьма интересно отметить, что чувствительности нормальной и эксимерной флуоресценции к электрическому полю оказались различными. Известно, что образование эксимерных молекул происходит в процессе $S^* + S \rightarrow S_2^*$. Если этот процесс являлся бы единственным процессом, приводящим к образованию эксимеров, то нормальная и эксимерная флуоресценции вели бы себя подобным образом во всех условиях. Обнаруженное различие в чувствительностях к электрическому полю указывает, что эксимеры образуются также в других процессах, таких например, как рекомбинация ионов P^+ и P^- [7] или образование димерных ионов PP^+ с последующей рекомбинацией.

Исследование чувствительности флуоресценции к электрическому по-

лю, обнаруженной в настоящей работе, может явиться полезным методом, позволяющим экспериментально различить процессы передачи заряда и энергии возбуждения в радиационной физике и химии.

Институт
химической физики
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
14 августа 1968 г.

Литература

- [1] J. D. McGollum, T. D. Nevitt. U. S. Tech. Rep., ASD-TDR-63-616, 1963.
- [2] T. J. Kemp, J. P. Roberts, G. A. Salmon, G. F. Thompson. Proceedings Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Akademiai Kiado, Budapest, 1967, p. 333.
- [3] F. S. Dainton, E. L. Frankevich, T. Morrow, G. A. Salmon, G. F. Thompson. Proc. for Internat. Conference on Radiation Chemistry, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, 1968.
- [4] V. L. Talrose. Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, ed by M. Haissinsky, Paris, 11, Chap. 2, 1967.
- [5] G. R. Freeman. J. Chem. Phys., 39, 1580, 1963.
- [6] G. R. Freeman, J. M. Fayadh. J. Chem. Phys., 43, 86, 1965.
- [7] E. A. Chandross, J. W. Longworth, R. F. Visco. J. Amer. Chem. Soc., 87, 3257, 1965.