

УДК 535.37

©1995

## КРИСТАЛЛЫ ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА КАК МАТРИЦА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

*С.А.Багнич, В.Н.Богомолов, Ю.А.Кумзеров, П.П.Першукевич*

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,  
220072, Минск, Белоруссия  
(Поступила в Редакцию 5 декабря 1994 г.)

Проведены спектрально-кинетические исследования люминесценций природного минерала хризотил-асбеста, в каналы которого введен раствор безальдегида в этаноле. Обнаружено свечение самой матрицы при возбуждении ее ультрафиолетовым светом. Зависимость формы спектра свечения от длины волны возбуждения указывает на его многоцентровую природу. Исследование люминесценции образцов хризотил-асбеста, содержащих раствор бензальдегида в этаноле, показало наличие в матрице примесных центров, являющихся ловушками для триплетных возбуждений ароматических альдегидов.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают пористые и каналные твердотельные матрицы, активированные сложными органическими молекулами. Интерес к таким системам обусловлен как особенностями влияния микроскопической структуры таких матриц на спектрально-кинетические характеристики внедренных молекул [1,2], так и возможностью широкого практического применения в качестве концентраторов солнечного излучения [3], нелинейных оптических элементов [4] или распознающих элементов в химических сенсорах [5-7].

В качестве пористых матриц широко используются золь-гелевые стекла [8,9], цеолиты [10,11] и асбесты [12], силикагель [13], пористые стекла, полученные путем выщелачивания [2], а также полимерные мембраны [14,15]. Пористые среды активно исследуются спектроскопическими методами. Так, применение прямого переноса энергии от донора к акцептору, внедренных в пористую матрицу, позволяет получать информацию об их морфологии [16]. В [14,17] с помощью вышеназванной методики были получены значения фрактальной размерности пористой структуры матрицы. В то же время использование полимерных мембран с ультратонкими цилиндрическими каналами позволяет реализовать одномерную миграцию энергии электронного возбуждения молекул. В [15] представлены результаты исследования зависимости размерности транспорта триплетных экситонов нафталина от диаметра каналов методом триплет-триплетной аннигиляции.

Еще одной системой, интересной с точки зрения возможности реализации одномерного транспорта энергии, являются кристаллы хризотил-асбеста. Целью настоящей работы является изучение возможности использования этого минерала для исследования миграции триплетных возбуждений сложных молекул.

Химический состав и структура природного минерала хризотил-асбеста описаны в [18]. Монокристаллические слои хризотил-асбеста имеют естественную кривизну  $88 \text{ \AA}$  и при росте сворачиваются внутрь и наружу, образуя волокна в виде полых цилиндров с внешним диаметром  $200\text{--}300 \text{ \AA}$  и внутренним диаметром  $20\text{--}100 \text{ \AA}$ . Пачки волокон, упакованных параллельно друг другу в гексагональную решетку, образуют прозрачные кристаллы длиной до нескольких сантиметров. В зависимости от месторождения каналы в асбестах бывают заполнены либо аморфным веществом, либо водой, которая удаляется прогревом до  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ .

В настоящей работе в качестве донора, по молекулам которого происходит миграция триплетных возбуждений, использовался бензальдегид, а в качестве акцептора — 1-бромнафталин. Бензальдегид и 1-бромнафталин очищались перегонкой в вакууме. Необходимое количество указанных веществ растворялось в этаноле. В раствор помещались кристаллы хризотил-асбеста, предоставленные Лабораторией физики анизотропных материалов Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург). Перед использованием кристаллы выдерживались в течение часа в вакуумном шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Полученный раствор обезгаживался в процессе не менее пяти циклов замораживание-откачка-размораживание и оставлялся в запаянной кювете в течение суток. После этого образцы извлекались из раствора, обмывались в чистом этаноле, обсушивались и помещались в кювету, из которой затем откачивался воздух. Оставшийся раствор использовался для проведения сравнительных исследований. Регистрация спектров люминесценции производилась на спектрометре СДЛ-2. Кинетика люминесценции образцов регистрировалась фотоэлектрически с использованием монохроматора SPM-2, фотоумножителя ФЗУ-118 и цифрового запоминающего осциллографа С9-5, связанного с ДВК-3. Для возбуждения люминесценции использовался импульсный азотный лазер фирмы Lambda Physik ( $\lambda_g = 337 \text{ nm}$ ). Все исследования проводились при температуре  $77 \text{ K}$ . При определении концентрации учитывалось изменение объема раствора при замораживании.

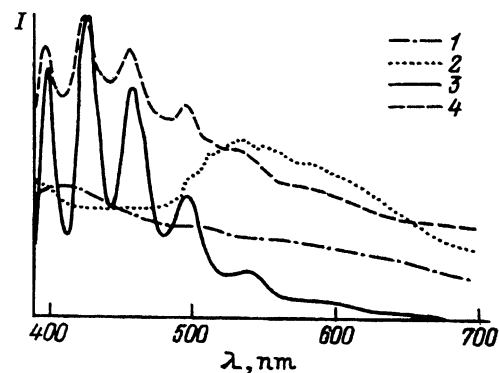


Рис. 1. Спектры люминесценции хризотил-асбеста (1,2), бензальдегида в этаноле (3) и бензальдегида в этанольном растворе в матрице хризотил-асбеста (4).

Концентрация бензальдегида —  $0.1 \text{ mol./l.}$ . Длина волны возбуждения (nm): 1,3,4 —  $350$ , 2 —  $330$ .  $T = 77 \text{ K}$ .

Из работы [12] известно, что кристаллы хризотил-асбеста прозрачны в видимой области спектра. Исследование чистых образцов, не содержащих молекул донора и акцептора, показало, что они начинают поглощать при переходе в ультрафиолетовую область. Наличие поглощения регистрировалось по свечению образцов. Как видно из рис. 1, спектр люминесценции матрицы зависит от длины волны возбуждения, что указывает на многоцентровую природу свечения. При возбуждении светом с длиной волны 350 нм наблюдается бесструктурный спектр люминесценции. При использовании для возбуждения люминесценции света с длиной волны меньше 340 нм в спектре появляется широкая полоса с максимумом в области 530 нм, интенсивность которой растет с уменьшением  $\lambda_{\text{ex}}$ . Учитывая большую разницу в длинах волн поглощения и свечения, а также их спектральное расположение, можно предположить, что данное свечение является фосфоресценцией производных нафталина [19], которые могут содержаться в заполняющем каналы хризотил-асбеста аморфном веществе. Результаты исследований показали, что последние содержат только 3% свободных каналов.

Триплетную природу свечения, наблюдаемого в области 530 нм, подтверждают и спектрально-кинетические исследования. Кинетика затухания люминесценции матрицы на длине волны регистрации 400 нм носит неэкспоненциальный характер. Время затухания люминесценции на начальном этапе составляет порядка 220 нс. В пределе больших времен оно увеличивается до 1.2 мкс. При регистрации в области 530 нм наблюдается длительная составляющая люминесценции с временем затухания 1.5 мс.

На рис. 1 представлен спектр люминесценции образца с концентрацией бензальдегида в растворе 0.1 mol./l. Незначительная доля каналов, доступных для раствора, и малые значения коэффициентов экстинкции для ароматических альдегидов [20] приводят к тому, что для концентраций бензальдегида меньше 0.1 mol./l в спектре наблюдаются лишь слабые полосы его фосфоресценции на фоне свечения матрицы. С увеличением концентрации доля свечения матрицы в общей люминесценции уменьшается (рис. 2).

Из рис. 1, 2 видно, что спектр фосфоресценции бензальдегида в этанольном растворе, заполняющем каналы матрицы, полностью сохраня-

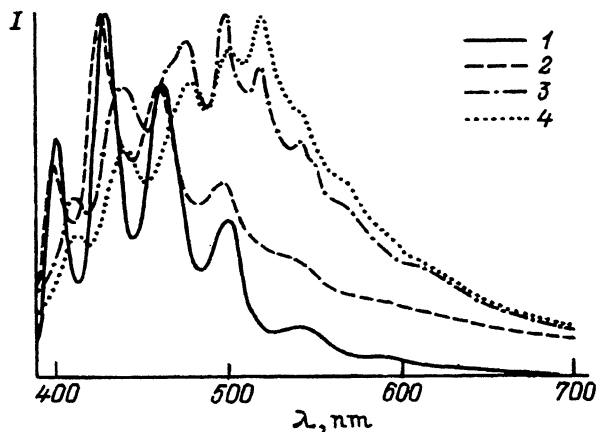


Рис. 2. Спектры люминесценции бензальдегида в этаноле (1), бензальдегида в этанольном растворе в матрице хризотил-асбеста (2,3) и чистого бензальдегида в матрице хризотил-асбеста (4).

Концентрация бензальдегида (mol./l): 1,2 — 1, 3 — 4.  $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ .  $T = 77 \text{ K}$ .

ет свою форму, но обладает более размытой структурой по сравнению со спектром фосфоресценции бензальдегида в растворе этанола. Кроме того, наблюдается коротковолновый сдвиг спектра почти на 4 nm. Очевидно, что эти изменения обусловлены влиянием матрицы. В то же время кинетики затухания фосфоресценции бензальдегида в этаноле и в матрице хризотил-асбеста практически совпадают и характеризуются временем затухания 1.74 ms. С увеличением концентрации бензальдегида наблюдается смещение спектров его фосфоресценции в длинноволновую область. Механизм данного процесса подробно описан нами в работе [21]. Совпадение величины сдвига максимумов фосфоресценции для системы бензальдегид-этанол-хризотил-асбест с аналогичной величиной для системы бензальдегид в этаноле указывает на равенство концентраций бензальдегида в обеих системах. В то же время, как видно из рис. 2, для концентрации бензальдегида 1 mol./l в спектре свечения исследуемой системы имеет место увеличение доли его длинноволновой части по сравнению со спектром фосфоресценции бензальдегида в этаноле. Этот эффект возрастает с ростом концентрации.

Аналогичное поведение наблюдалось нами в работе [22] для системы бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле. В этом случае оно объяснялось захватом ловушками (молекулы 1-бромнафталина) триплетных возбуждений донора (бензальдегид) в результате миграции последних. Очевидно, что эффективность данного процесса растет с увеличением концентрации донора. Учитывая приведенные выше результаты люминесценции образцов хризотил-асбеста (рис. 1) и эти данные, можно сделать вывод о том, что используемые в работе матрицы содержат примеси, являющиеся ловушками для триплетных возбуждений ароматических альдегидов и обладающие собственным свечением. Однако исследование кинетики затухания люминесценции данных образцов показало наличие в области 530 nm длительного свечения с временем затухания 6.2 ms. Эта величина заметно отличается от полученной нами для чистой матрицы хризотил-асбеста. Данный результат может быть объяснен следующим образом. Излучение азотного лазера попадает в самый длинноволновый край полосы возбуждения свечения в области 530 nm. При этом вполне возможна реализация ситуации, когда возбуждаются примесные молекулы только одного сорта. В процессе же захвата триплетных возбуждений бензальдегида могут участвовать ловушки разного сорта, содержащиеся в заполняющем каналы матрицы аморфном веществе.

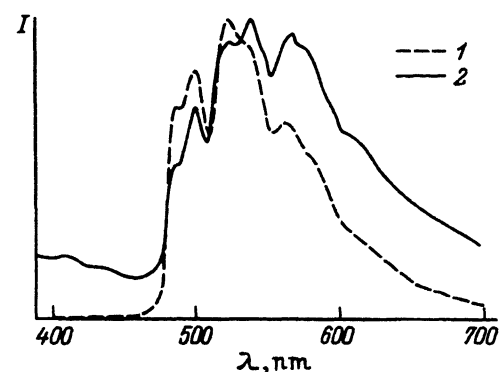


Рис. 3. Спектры люминесценции систем бензальдегид-1-бромнафталин (1) и бензальдегид-1-бромнафталин в матрице хризотил-асбеста (2).

Относительная концентрация 1-бромнафталина —  $10^{-2}$ .  $\lambda_{ex}$  = 350 nm.  $T = 77$  K.

Наличие такой неконтролируемой примеси не позволяет провести количественные исследования, как это было сделано в работе [22].

На рис. 3 представлены спектры люминесценции для систем бензальдегид-1-бромнафталин-хризотил-асбест и бензальдегид-1-бромнафталин при относительной концентрации 1-бромнафталина  $10^{-2}$ . Люминесценция системы бензальдегид-1-бромнафталин практически совпадает с фосфоресценцией акцептора. В то же время при введении этих веществ в матрицу в спектре помимо фосфоресценции 1-бромнафталина наблюдаются свечение в коротковолновой его части, соответствующее свечению матрицы (рис. 1), и дополнительное свечение в длинноволновой части, обусловленное, вероятно, свечением примесных молекул.

Таким образом, из всего вышесказанного можно сделать вывод, о том что использование природных минералов хризотил-асбеста для исследования миграции триплетных возбуждений сильно затруднено из-за содержания ими примеси, являющейся акцептором энергии и обладающей собственным свечением. Тем не менее полученные результаты не исключают возможности применения этих матриц для исследования транспорта синглетных возбуждений.

Исследования, представленные в данной работе, поддержаны грантами № RW5000 и № R1X000 Международного научного фонда.

#### Список литературы

- [1] Smit B., Siepmann J.I. *J. Phys. Chem.* **98**, 34, 8442 (1994).
- [2] Берг В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В. *Опт. и спектр.* **73**, 5, 889 (1992).
- [3] Reifeld R., Zusman R., Cohen Y., Eyal M. *Chem Phys. Lett.* **147**, 2, 142 (1988).
- [4] Zhang Y., Prasad P.N., Burzynski R. *Chemical Processing of Advanced Materials / Ed. L.L.Henon, J.K.West. N.Y. (1992). P. 825.*
- [5] Liu H.-Y., Switalski S.C., Coltrain B.K., Merkel P.B. *Appl. Spec.* **46**, 5, 1266 (1992).
- [6] Kuselman I., Lev O., *Talanta* **40**, 3, 749 (1993).
- [7] Narang U., Dunbar R.A., Bright F.V., Prasad P.N. *Appl. Spec.* **47**, 6, 1700 (1993).
- [8] Narang U., Jordan J.D., Bright F.V., Prasad P.N. *J. Phys. Chem.* **98**, 33, 8101 (1994).
- [9] Narang U., Wang R., Prasad P.N., Bright F.V. *J. Phys. Chem.* **98**, 1, 17 (1994).
- [10] Ramamurthy V., Caspar J.V., Eaton D.F., Kuo E.M., Corbin D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10, 3882 (1992).
- [11] Liv X., Iv K.-K., Thomas J.K. *J. Phys. Chem.* **98**, 30, 7877 (1994).
- [12] Бахшиев Н.Г., Богомолов В.Н., Киселев М.Б., Коростелев К.П., Петрановский В.П., Поборчий В.В. *Опт. и спектр.* **64**, 2, 439 (1988).
- [13] Leheny A.R., Turro N.J., Drake J.M. *J. Phys. Chem.* **96**, 21, 8498 (1992).
- [14] Kost S.H., Breuer H.D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 4, 480 (1991).
- [15] Kopelman R., Anacker L., Clement E., Li L., Sander L. *J. min.* **45**, 1-6 323 (1990).
- [16] Levitz P., Drake J.M., Klafter J. *J. Chem. Phys.* **89**, 8, 5224 (1980).
- [17] Dewey T.G. *Accounts Chem Res.* **25**, 4, 195 (1992).
- [18] Богомолов В.Н. *УФН* **124**, 1, 171 (1978).
- [19] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л. (1977). 311 с.
- [20] *Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. Л. (1964). Т. 2. 1168 с.*
- [21] Багнич С.А., Дорохин А.В. *ЖПС* **54**, 6, 919 (1991).
- [22] Bagnich S.A. *Chem. Phys.* **185**, 2, 229 (1994).