

Процессы генерации синглетного кислорода в фуллеренсодержащих средах.

2. Фуллеренсодержащие растворы*

И.В.Багров, И.М.Белоусова, А.С.Гренишин, О.Б.Данилов, А.В.Ермаков,
В.М.Киселев, И.М.Кисляков, Т.Д.Муравьева, Е.Н.Соснов

С использованием люминесцентных методов исследованы процессы генерации синглетного кислорода в растворах фуллерена при облучении источниками импульсной, импульсно-периодической и непрерывной накачки. В стационарном и импульсном режимах облучения определена концентрация синглетного кислорода в растворе. Измерены константы тушения $O_2(^1\Delta_g)$ фуллеренами C_{70} ($(7.2 \pm 0.1) \times 10^7$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$) и C_{60} (менее 6×10^4 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$) в растворе в CCl_4 . Методами оптической и ЭПР спектроскопии исследованы температурные и фотолитические изменения генерационных свойств раствора фуллерена при интенсивном непрерывном облучении. При импульсном облучении наблюдалось образование синглетного кислорода в суспензиях фуллереноподобных наноструктур, в частности астраленов. На основе раствора фуллерена в CCl_4 разработан и исследован жидкостный импульсный генератор синглетного кислорода, в котором реализован выход $O_2(^1\Delta_g)$ в газовую фазу с концентрацией до 5×10^{16} см $^{-3}$.

Ключевые слова: раствор фуллерена, синглетный кислород, люминесценция, газовая фаза.

1. Введение

Наряду с исследованием процессов наработки синглетного кислорода на фуллеренсодержащих твердофазных поверхностях и выхода его из сорбированного состояния в газовую фазу (результаты изложены в работе [1]), существенный интерес представляет также эффективность генерации синглетного кислорода в жидких фуллеренсодержащих средах и возможность вывода его из раствора в газовую фазу. Ранее уже было показано [2–6], что при использовании фуллеренов в растворе в качестве фотосенсибилизаторов имеет место интенсивная люминесценция синглетного кислорода на длинах волн $\lambda = 762$ и 1268 нм, подтверждающая образование возбужденных состояний молекулярного кислорода $^1\Sigma_g^+$ и $^1\Delta_g$ в растворе. В работе [3] определен квантовый выход $O_2(^1\Delta_g)$ при облучении бензольного раствора C_{60} излучением с $\lambda = 532$ нм: $\phi = 0.96$.

В наших предыдущих [4, 6, 7] опытах в качестве растворителя в основном использовался CCl_4 , т. к. он обеспечивает наибольшее время жизни синглетного кислорода [8]. Исследования люминесценции синглетного кислорода в растворах фуллеренов проводились как при импульсной накачке [4, 6, 7], так и при непрерывном облучении растворов фуллерена светом аргонового лазера [5].

*Должена на Международной конференции «Оптика лазеров-2006» (С.-Петербург, Россия, июнь 2006 г.).

И.В.Багров, И.М.Белоусова, А.С.Гренишин, О.Б.Данилов, А.В.Ермаков, В.М.Киселев, И.М.Кисляков, Т.Д.Муравьева, Е.Н.Соснов. Институт лазерной физики ФГУП НПК «ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 199034 С.-Петербург, Биржевая л., 12; e-mail: kiselev_v_m@yahoo.com

Поступила в редакцию 14 февраля 2007 г., после окончательного оформления – 10 сентября 2007 г.

При этом в [7] отмечались наработка тушителя синглетного кислорода при интенсивной импульсной широкополосной накачке и необратимое частичное уменьшение концентрации C_{70} в растворе, а в работе [5] при непрерывном облучении растворов C_{60} и C_{70} в тетрахлорэтилене наблюдался полный необратимый распад фуллеренов. Вместе с тем авторы [5] отмечают, что в условиях такого же облучения растворы этих фуллеренов в толуоле и п-гексане оставались неизменными в течение нескольких часов воздействия.

В то же время для решения поставленной в настоящей работе задачи реализации вывода синглетного кислорода, наработанного в растворе, в газовую фазу имеющих в научной литературе данных явно недостаточно. Целый ряд параметров процессов генерации синглетного кислорода фуллеренами в CCl_4 и в других слабо тушащих органических жидкостях остается еще малоизученным. В какой-то мере мы пытаемся восполнить этот пробел, продолжая исследования, цель которых изучить влияние режима облучения на характер люминесценции, на время жизни и концентрацию синглетного кислорода в растворе, а также исследовать условия для его эффективного выхода в газовую фазу. Кроме того, в качестве фотосенсибилизаторов синглетного кислорода в жидкой среде были исследованы суспензии в CCl_4 астраленов – фуллереноподобных многослойных полиэдральных частиц размером ~ 100 нм, свойства которых описаны в работах [9, 10].

Большое время жизни синглетного кислорода в CCl_4 , которое на четыре порядка выше его времени жизни в водных системах, используемых в химических генераторах синглетного кислорода, дает надежду скомпенсировать за счет этого более низкую концентрацию образуемого в растворе в CCl_4 синглетного кислорода и обеспечить таким образом сравнимые с получаемыми в химическом генераторе концентрации $O_2(^1\Delta_g)$, поступающего в газовую фазу.

2. Методика эксперимента

Люминесценция синглетного кислорода на $\lambda = 1268$ нм наблюдалась при импульсной, импульсно-периодической и непрерывной накачке как монохроматическим, так и широкополосными источниками излучения в области полосы поглощения раствора C_{60} (450–650 нм). В качестве источников накачки использовались вторая гармоника импульсного Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм, длительность импульса $\tau_p = 10$ нс), импульсная ксеноновая лампа ИФП-800 ($\tau_p = 500$ мкс), импульсно-периодический лазер на парах меди Kulon-LT-10CU ($\lambda_1 = 510$ нм, $\lambda_2 = 578$ нм, частота повторения $f_r = 15$ кГц, соотношение интенсивностей зеленой и желтой составляющих 3 : 2) и непрерывная металлогалогенная лампа OSRAM HQI-TS-1000. Излучение попадало в кювету с образцом сверху, а в случае ламповой накачки – снизу, через стеклянное дно кюветы. Люминесценция синглетного кислорода наблюдалась сбоку, под прямым углом к возбуждающему пучку. Излучение собиралось линзой на приемник (германиевый фотодиод) через интерференционный фильтр с максимумом полосы пропускания на $\lambda_m = 1270$ нм и ее полушириной $\Delta\lambda_{1/2} = 18.5$ нм. В отдельных случаях при наблюдении люминесценции селективирующим элементом служил монохроматор МДР-2. Замена интерференционного фильтра монохроматором приводила к снижению интенсивности сигнала люминесценции на порядок, и приемная апертура работала на пороге чувствительности. Однако поскольку было установлено, что сигнал люминесценции в растворе наблюдается только в спектральной области 1270 ± 20 нм, то во всех случаях регистрируемое свечение – это люминесценция синглетного кислорода.

Экспериментальная установка, в которой в качестве источника накачки использовалась импульсная лампа, подробно описана в [7]. При облучении непрерывной лампой применялась аналогичная осветительная схема с проецированием излучения на объект двухлинзовым конденсором. Плотность светового потока варьировалась от 1 до 8 Вт/см². При размещении лампы окном вверх система обдувалась вентилятором, чтобы избежать конвекционного нагрева раствора. Температура раствора при длительном облучении контролировалась термопарой.

Спектр излучения используемых ламп представляет собой сплошную широкую полосу, захватывающую всю видимую область, поэтому спектр возбуждающего излучения определяется полосой пропускания использовавшихся светофильтров (сплошное излучение в области

350–600 нм в случае ксеноновой лампы и в области 300–850 нм в случае металлогалогенной лампы).

Чистота исследуемого фуллерена определялась изготовителем на жидкостном хроматографе с погрешностью до 0.1%. Исследуемый фуллерен имел степень чистоты ~99.9%. Для приготовления растворов использовался CCl_4 высокой степени очистки, контролируемой изготовителем на ЯМР-спектрометре. Чистота перфторгексана согласно паспорту составляла 99%.

Концентрация C_{60} в растворе определялась по его спектрам пропускания, измеряемым на спектрофотометре JENWAY 6405 UV/Vis. При этом использовался градуировочный спектр пропускания эталонного раствора, приготовленного из компонентов, взвешенных на электронных аналитических весах с погрешностью 1%.

Максимальная концентрация C_{60} , достижимая в растворе в CCl_4 при комнатной температуре, составляет 2.68×10^{17} см⁻³ (0.445 ммоль/л или 0.32 мг/мл) [11]. При этом концентрация растворенного в той же жидкости кислорода может варьироваться от 1.36×10^{18} см⁻³ при насыщении ее воздухом до 6×10^{18} см⁻³ при насыщении ее кислородом при атмосферном давлении [12]. Время жизни синглетного кислорода в CCl_4 , напротив, несколько уменьшается при насыщении раствора кислородом: длительность люминесценции синглетного кислорода изменяется от ~30 мс [13, 14] в насыщенном воздухом растворе до 128 мс [8] в растворителе, обезгаженном более чем на 99.5%. Таким образом, здесь сказывается тушение синглетного кислорода кислородом в основном состоянии, константа скорости которого равна 1.4×10^3 л·моль⁻¹·с⁻¹ [12].

Спектры ЭПР записывались на ЭПР-спектрометре Jeol JM-ME-3x на частоте 9470 МГц. В качестве эталонов для определения g -фактора и интенсивности использовались соответственно образец MgO с ионами Mn^{2+} в его кристаллической решетке и уголь в порошке KCl с концентрацией спинов 1.2×10^{14} см⁻³.

3. Импульсный режим

На рис.1,а показаны временные развертки сигналов люминесценции на $\lambda = 1268$ нм, полученных в растворе C_{60} и суспензии астралена в CCl_4 . Полулогарифмический масштаб позволяет разделять процессы, ответственные за люминесценцию. Видно, что сигнал в суспензии астралена состоит из двух линейных участков с разной скоростью затухания. Самый быстрый процесс соответствует

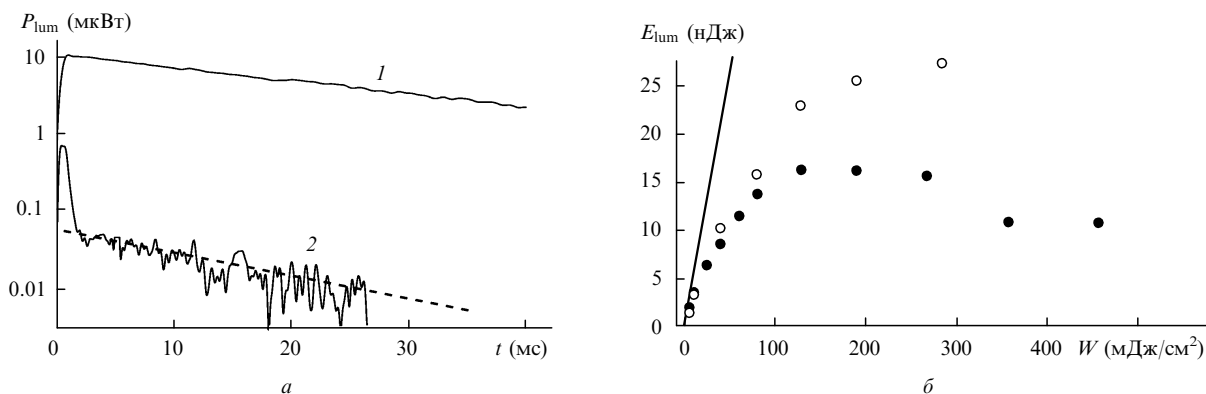


Рис. 1. Импульсы люминесценции синглетного кислорода в растворе C_{60} в CCl_4 при ламповой накачке с плотностью энергии излучения $W = 10$ мДж/см² (1) и в суспензии астралена в CCl_4 при ламповой накачке с $W = 190$ мДж/см² (2) (а), а также энергия люминесценции синглетного кислорода в растворах, приготовленных из двух партий фуллерена (○, ●) в зависимости от плотности энергии накачки (б).

люминесценции синглетного кислорода, находящегося на поверхности твердого сенсибилизатора, тушение которым уменьшает длительность люминесценции. Более длительный процесс – люминесценция синглетного кислорода, вышедшего в раствор. Длительность этой хвостовой части определяется скоростью тушения синглетного кислорода растворителем и растворенными в нем веществами. Длительность люминесценции составляет 14 мс для суспензии астралена и 25 мс для раствора C_{60} .

На рис. 1,б приведены зависимости энергии люминесценции, пропорциональной количеству наработанного синглетного кислорода в растворах C_{60} в CCl_4 , от плотности энергии импульса накачки для растворов, приготовленных из двух разных партий фуллерена. При увеличении интенсивности возбуждающего импульса сначала наблюдается линейный рост энергии люминесценции (прямая линия), при плотностях энергии $W > 10$ мДж/см² – выход на насыщение, а при $W > 100$ мДж/см² – спад. Характер полученных зависимостей обусловлен двумя процессами, идущими при больших интенсивностях облучения: снижением эффективности возбуждения нижнего триплетного состояния фуллерена за счет обратного насыщенного поглощения [15] и, как следствие, ограничением количества образуемого синглетного кислорода, а также образованием в растворе тушителей синглетного кислорода. Наличие первого процесса подтверждает характерная зависимость амплитуды импульсов люминесценции от плотности энергии накачки, выходящая на насыщение при достижении определенной плотности энергии накачки W . Нарботка в растворе тушителей сопровождается уменьшением длительности τ импульсов люминесценции, наблюдаемым при увеличении W и концентрации n_q нарабатываемых тушителей: $\tau = (kn_q)^{-1}$. Совместное действие этих двух эффектов приводит к наблюдаемому на рис. 1,б снижению количества нарабатываемого синглетного кислорода. Таким образом, можно говорить об оптимальной плотности энергии накачки, характерной для каждого конкретного раствора.

В эксперименте также получена зависимость длительности люминесценции синглетного кислорода $\tau_{1/e}$ от концентрации C_{60} в растворе. На рис. 2 показана зависимость скорости тушения $O_2(^1\Delta_g)$ от концентрации фуллерена. Видно, что в пределах погрешности определения времени $\tau_{1/e}$ зависимость линейна, что свидетельствует о тушении синглетного кислорода в растворе с константой $k_x = (6 \pm 1) \times 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Представляется маловероятным, чтобы тушителем являлся сам фуллерен C_{60} , по-

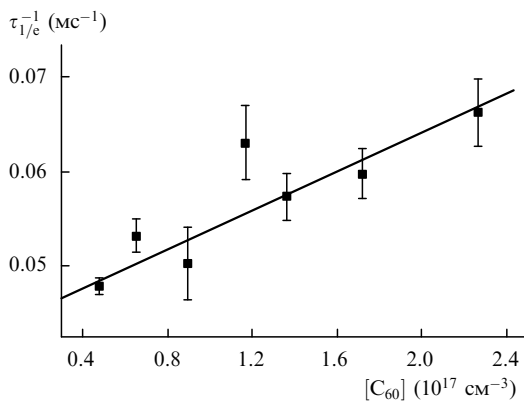


Рис. 2. Зависимость скорости тушения люминесценции синглетного кислорода от концентрации фуллерена C_{60} в растворе в CCl_4 .

скольку в растворах, приготовленных из разных партий фуллерена и растворителя, скорость этого тушения меняется случайным образом. Длительность люминесценции в разных растворах составляла от 10 до 30 мс. Это наводит на мысль, что тушителем в таких растворах является неучтенная примесь. Известно [15], что основными загрязнителями фуллерена C_{60} могут быть близкие к нему по массе фуллерены, образующиеся одновременно с ним в дуговом разряде, и, в частности, фуллерен C_{70} . В нашей предыдущей работе [7] была исследована зависимость скорости тушения синглетного кислорода в растворе C_{70} , которая позволяет оценить константу скорости этого процесса: $k_{C_{70}} = (7.2 \pm 0.1) \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Чтобы обеспечить тушение, иллюстрируемое рис. 2, концентрация C_{70} в растворе должна составлять 0.08 % от концентрации C_{60} . Поскольку растворимость C_{70} в CCl_4 [16] сравнима с растворимостью C_{60} в CCl_4 , наблюдаемую зависимость можно объяснить наличием примеси C_{70} в исходном порошке фуллерена. Отсюда можно сделать вывод о том, что тушение синглетного кислорода фуллереном C_{60} не проявляется при $t < 30$ мс. Это дает верхнюю оценку константы скорости тушения синглетного кислорода фуллереном C_{60} ($k_{C_{60}} < 6 \times 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹), которая на порядок меньше приведенной в [3]. Использование в качестве растворителя CCl_4 вместо сильно тушащего бензола [3] позволяет определить константу $k_{C_{60}}$ более корректно. В силу вышесказанного различие кривых на рис. 1,б для двух партий фуллерена может быть объяснено разными концентрациями примесей C_{70} .

Возвращаясь к рис. 1,а, можно сравнить импульсы люминесценции в растворе C_{60} и в суспензии астралена (кривые 1 и 2), полученные при накачке одной и той же лампой. Интегрально сигналы различаются в 1000 раз. Интенсивность накачки в случае астралена в 19 раз больше при приблизительно одинаковом (по массе) содержании фуллерена в растворе и астралена в суспензии. Таким образом, фуллерен C_{60} в растворе генерирует синглетного кислорода на четыре порядка больше, чем твердофазный астрален той же массы в той же среде. Выполненные оценки максимальной концентрации синглетного кислорода, реализуемой в импульсном режиме в растворе фуллерена C_{60} в CCl_4 , дают 1.2×10^{17} см⁻³.

4. Импульсно-периодический режим

Точное определение количества генерируемого синглетного кислорода в растворе возможно при стационарном режиме облучения, когда за время τ в растворе устанавливается равновесная концентрация синглетного кислорода n_s . Простые теоретические оценки показывают, что процесс установления описывается формулой

$$n(t) = n_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (1)$$

а сама равновесная концентрация синглетного кислорода, образованного в системе, определяется числом поглощенных в единицу времени и в единице объема квантов возбуждающего света n_{hv} , совокупным квантовым выходом синглетного кислорода ϕ для данного фотосенсибилизатора и временем жизни синглетного кислорода в системе:

$$n_s = n_{hv} \phi \tau. \quad (2)$$

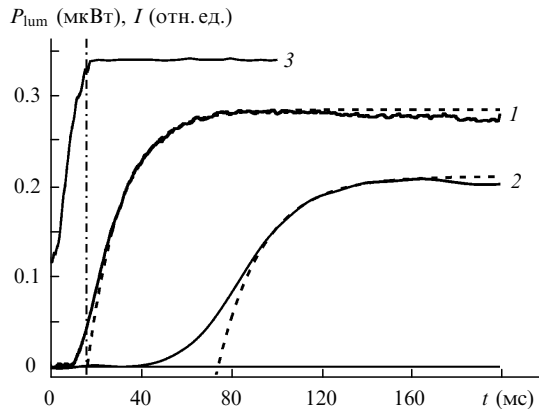


Рис.3. Временные зависимости сигналов люминесценции в стационарном режиме облучения: установление свечения в растворе C_{60} в CCl_4 при лазерной (1) и ламповой (2) накачке. Штриховые кривые – аппроксимация по формуле (1), кривая 3 – интенсивность I лазерного излучения накачки.

Стационарный режим достигается при равенстве скоростей наработки синглетного кислорода и его тушения. Очевидно, что такая ситуация возможна не только при непрерывном облучении, но и при облучении импульсно-периодическим источником, когда время жизни синглетного кислорода в изучаемой системе не меньше периода следования импульсов. В нашем случае при использовании лазера с частотой повторения импульсов 15 кГц период составляет 70 мкс, что много меньше времени жизни синглетного кислорода в CCl_4 .

На рис.3 приведены временные зависимости сигналов люминесценции сразу после включения источников облучения. Кривая 3 иллюстрирует процесс включения лазерного облучения, штрих-пунктирная линия показывает начало облучения с полной интенсивностью. Развитие люминесценции в растворе (кривая 1) начинается еще до достижения максимальной интенсивности излучения накачки, чем и определяется отличие кривой 1 от зависимости вида (1) на начальном участке этой кривой. Наблюдаемое небольшое уменьшение сигнала при больших t объясняется нестабильностью тока приемника излучения. Таким образом, величина стационарного сигнала, соответствующего заданной концентрации синглетного кислорода, довольно точно определяется аппроксимацией регистрируемой зависимости теоретической функцией. Эту величину можно связать с концентрацией синглетного кислорода, рассчитываемой по формуле (2), где число поглощенных квантов накачки при равномерной засветке всей площади поперечного сечения кюветы определяется выражением

$$n_{hv} = \frac{I}{hvL} \{1 - \exp[-D(v)]\}. \quad (3)$$

Здесь I – интенсивность облучения на частоте ν ; $D(\nu)$ – оптическая плотность раствора; L – высота столба жидкости в кювете.

Зная концентрацию и оптическую плотность раствора и измерив в нем длительность люминесценции синглетного кислорода при импульсном облучении, можно вычислить стационарную концентрацию n_s с погрешностью не более 10%. Для сигнала, представленного на рис.3 (кривая 1), концентрация синглетного кислорода, нарабатываемого в растворе, составляет $2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

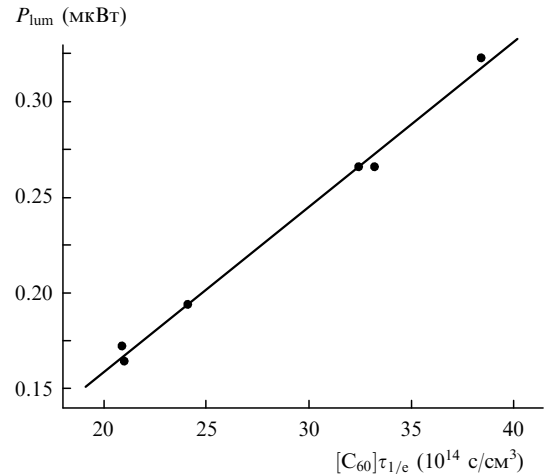


Рис.4. Зависимость мощности стационарной люминесценции от произведения концентрации фуллерена C_{60} и времени жизни синглетного кислорода в растворе.

Стационарная люминесценция при лазерной накачке исследована нами в растворах с различной концентрацией фуллерена. Поскольку имеет место слабая зависимость времени жизни синглетного кислорода от концентрации, время затухания импульсной люминесценции в каждом случае также необходимо учитывать при анализе результатов. На рис.4 представлена мощность стационарной люминесценции синглетного кислорода в растворах с разной концентрацией в зависимости от произведения концентрации фуллерена в растворе и времени затухания импульсной люминесценции. Наблюдаемая линейная зависимость подтверждает применимость формул (2) и (3): в пределах слабо поглощающего слоя жидкости выражение в фигурных скобках в формуле (3) – это оптическая плотность D , пропорциональная концентрации раствора.

При лазерной накачке проверена также и зависимость мощности стационарной люминесценции раствора от интенсивности облучения его в диапазоне средних интенсивностей $I = 0.1 - 1 \text{ Вт/см}^2$: ослабление интенсивности накачки нейтральными фильтрами приводит к пропорциональному уменьшению сигнала люминесценции.

5. Непрерывный режим

Результаты исследований, проведенных при импульсном облучении растворов фуллеренов, показали предпочтительность использования C_{60} в качестве сенсibilизатора синглетного кислорода, т. к. в этом случае время жизни $O_2(^1\Delta_g)$ в растворе CCl_4 может достигать 50–60 мс. Кроме того, такой раствор является более устойчивым при интенсивном импульсном облучении и способен практически полностью восстанавливать свои временные и спектральные свойства после окончания воздействия [7]. Исходя из этих данных, нам представлялось необходимым в дополнение к исследованиям в импульсном режиме выполнить испытания устойчивости этих растворов и в режиме непрерывного облучения.

При переходе от лазерного источника к лампе с широкополосным непрерывным излучением большой мощности можно было ожидать увеличения интенсивности стационарной люминесценции. Однако в опыте этого не наблюдается. В растворе, в котором при лазерном облучении образуется синглетный кислород с концентра-

цией $2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при облучении лампой эта концентрация на 25 % меньше (кривая 2 на рис.3). В данном случае выход на стационарное значение происходит медленнее в связи с отсутствием в экспериментальной схеме быстроедействующего затвора, а значит, и более медленным включением излучения накачки.

Также при облучении непрерывной лампой не обнаруживается пропорциональности мощности люминесценции интенсивности излучения накачки. Изменение интенсивности от 1 до 8 Вт/см² приводит к увеличению сигнала люминесценции всего в два раза. Таким образом, наблюдается насыщение концентрации нарабатываемого синглетного кислорода, аналогичное имевшему место в случае импульсного облучения (рис.1,б).

Факт наработки тушителей подтверждают исследования влияния длительности облучения непрерывной лампой на время тушения импульсной люминесценции в растворе, а также исследования спектров пропускания раствора.

Изменение длительности сигнала люминесценции синглетного кислорода, наблюдаемого в растворе C₆₀ в CCl₄, при воздействии на него мощного непрерывного облучения иллюстрирует рис.5,а. Отметим, что в процессе облучения раствора непрерывно контролировалась его температура, что позволило представить на этом рисунке длительности сигнала люминесценции, приведенные к комнатной температуре. На рис.5,б показана деформация спектра поглощения раствора C₆₀ в CCl₄ после достаточно продолжительного (180 мин) воздействия на него непрерывного облучения. Из приведенных на рис.5 результатов измерений можно заключить, что даже при столь интенсивном облучении такого заметного изменения длительности люминесценции, которое наблюдалось при импульсном облучении раствора, в данном случае не происходит. При этом с течением времени после облучения (через 48 ч) время жизни синглетного кислорода в растворе восстанавливается до начального значения, что полностью аналогично полученным в [7] результатам при импульсном воздействии. Отсюда следует, что и в случае непрерывного облучения имеет место наработка комплексов фуллерена и кислорода, которые выступают в качестве активных тушителей и с течением времени распадаются на исходные составляющие.

Подтверждением этому являются результаты исследований ЭПР-спектров раствора до интенсивного облучения и после него, где отчетливо наблюдается появление после облучения ЭПР-резонанса, соответствующего этим комплексам, и постепенное уменьшение его интенсивности (рис.5,в). На рис.5,в показан резонанс, возникающий в растворе после облучения, а также снижение его интенсивности со временем. Значение g -фактора, определенное из спектра для этого резонанса, составляет 2.0030 ± 0.0004 , что совпадает с величиной g -фактора для ЭПР-резонанса в твердых фуллереновых пленках [17] и в порошках [18]. Поскольку данный резонанс принято связывать с присутствием дефектов C₆₀⁺, можно сделать вывод о том, что в нашем случае образование комплекса сопровождается переносом заряда, а это вполне возможно в случае образования димеров C₆₀-O или C₆₀-O₂ [18].

В то же время при непрерывном световом воздействии на раствор имела место наработка нерастворимого в CCl₄ осадка, который осаждался на дно объема с раствором. При импульсном облучении раствора такого эффекта не наблюдалось. Можно было бы предположить, что

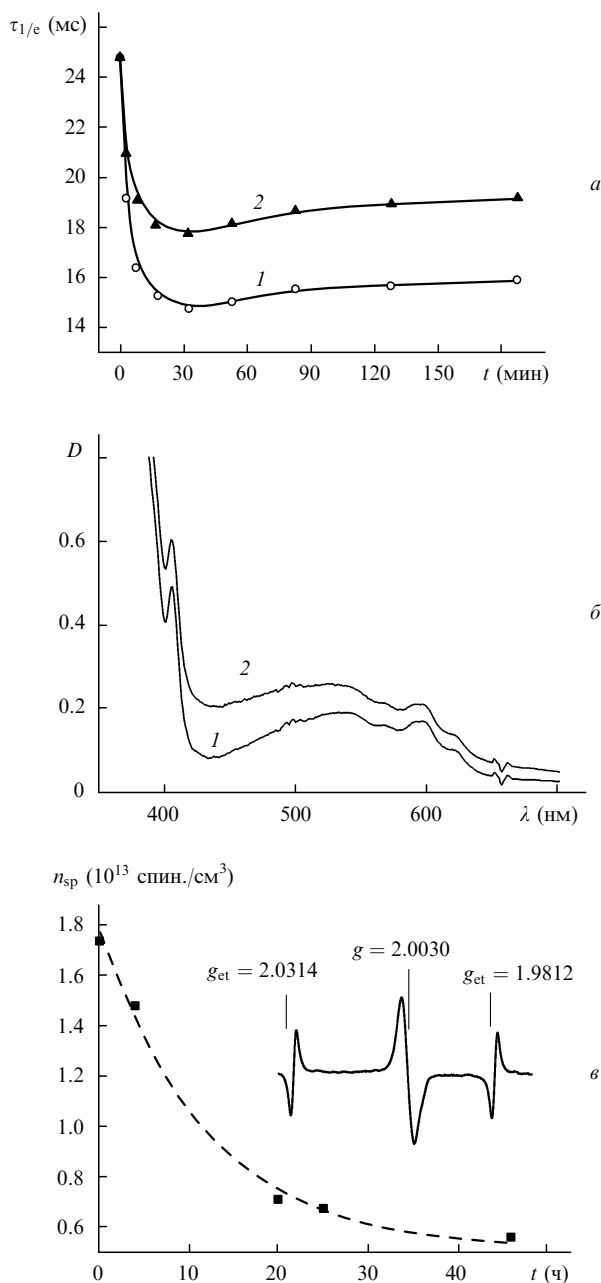


Рис.5. Время жизни синглетного кислорода $\tau_{1/e}$ в растворе фуллерена (C₆₀ в CCl₄) как функция времени облучения t : измеренные (1) и приведенные к комнатной температуре (2) величины (а); спектры поглощения раствора фуллерена до (1) и после (2) интенсивного непрерывного облучения в течение 180 мин (б); временная зависимость интенсивности появившегося резонанса, пропорциональной концентрации спинов n_{sp} , обусловленных наработанными комплексами, и ЭПР-спектр раствора после интенсивного непрерывного облучения в течение 30 мин (в).

это тепловой эффект, т. к. температура раствора поднялась до 50 °С, однако при обычном нагреве данный эффект не наблюдался. Вместе с тем полученные спектры поглощения показывают, что существенного изменения концентрации фуллерена C₆₀ в растворе CCl₄ не происходило и при непрерывном, и при импульсном облучении, т. е. в образовании осадка участвовала незначительная доля растворенного фуллерена. Результирующий спектр (рис.5,б) представлял собой суперпозицию спектра поглощения начального раствора и спектра рассеяния на нерастворимой взвеси образовавшихся продуктов ре-

акции. Нароботка этой взвеси, по-видимому, связана с совместным действием двух факторов: интенсивного облучения и сопровождающего его нагрева раствора.

6. Жидкостный генератор синглетного кислорода на основе раствора C₆₀ в CCl₄

Для повышения эффективности люминесценции синглетного кислорода и реализации его выхода из раствора в газовую фазу была разработана специальная конструкция кюветы с раствором C₆₀ в CCl₄, помещенная внутри коаксиальной лампы накачки (рис.6). Выход кюветы подключался к вакуумной системе, которая должна была прокачивать наработанный синглетный кислород через камеру, имитирующую лазерную кювету кислород-иодного лазера. На пути к лазерной камере устанавливалась криогенная ловушка для предотвращения попадания паров растворителя в активную зону лазерной кюветы. Была предусмотрена подача потока молекулярного кислорода через специальный рассекатель в виде фильтра

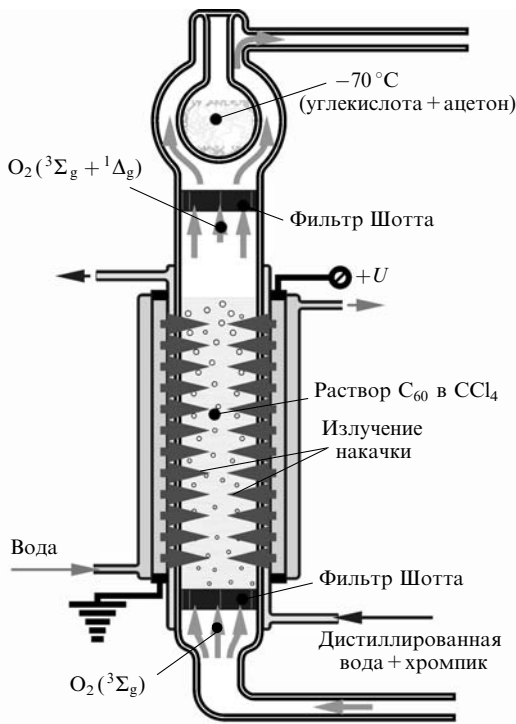


Рис.6. Схема генератора синглетного кислорода жидкостного типа.

Шотта в нижнюю часть накачиваемой области раствора фуллерена. Этот поток выполняет две основные функции: восполняет расход кислорода в растворе и обеспечивает более эффективную транспортировку синглетного кислорода из раствора в газовый объем. В какой-то степени данная система повторяет барботажную схему генератора синглетного кислорода, используемую в химическом кислородно-иодном лазере (ХКИЛ) [19–21], только вместо водного раствора H₂O₂–KOH(NaOH) с продувом через него газообразного хлора был взят раствор фуллерена в CCl₄, облучаемого светом накачки, с продувом через него кислорода. Одновременно с кислородом может продуваться и буферный газ.

Раствор облучался излучением импульсной коаксиальной ксеноновой лампы с длительностью импульса ~ 500 мкс. Условия накачки были идентичны описанным в [7], за исключением того, что объем лампы в данном случае был в 9 раз, а площадь сечения, через которое протекал разрядный ток, в 28 раз больше. Следствием этого была существенно меньшая плотность тока разряда в лампе и более низкая яркостная температура. Вместе с тем коаксиальная конструкция лампы обеспечивала существенно более высокую эффективность использования накачки, чем в [7].

Схема регистрации позволяла наблюдать сигналы люминесценции на $\lambda = 1268$ нм, как из объема раствора, так и из газовой фазы на разном расстоянии от поверхности жидкости и от зоны облучения. Кроме того, были измерены сигналы оптической накачки в области $\lambda = 500 - 800$ нм, что дало возможность определить временной интервал световых наводок от источника накачки и исключить его из анализа наблюдаемого излучения люминесценции синглетного кислорода на $\lambda = 1268$ нм.

Предварительные результаты исследований, проведенных с использованием данной схемы генератора, иллюстрирует рис.7, на котором представлены сигналы люминесценции синглетного кислорода на $\lambda = 1268$ нм из объема раствора и из газовой фазы над ним. В первую очередь следует отметить, что длительности сигналов люминесценции из газовой фазы незначительно отличаются от таковых из раствора. При этом конкретные механизмы тушения возбужденного состояния кислорода в жидкой и газовой фазах, по-видимому, все-таки различны. Этот факт недостаточно понятен, т.к. вряд ли можно ожидать выхода в газовую фазу наработываемого в растворе тушителя, который определяет время жизни синглетного кислорода в жидкости. Все это требует

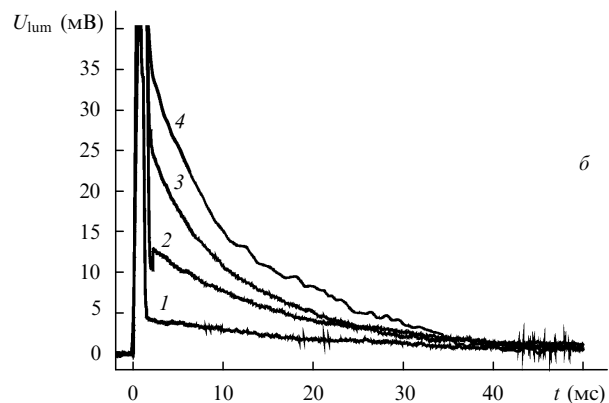
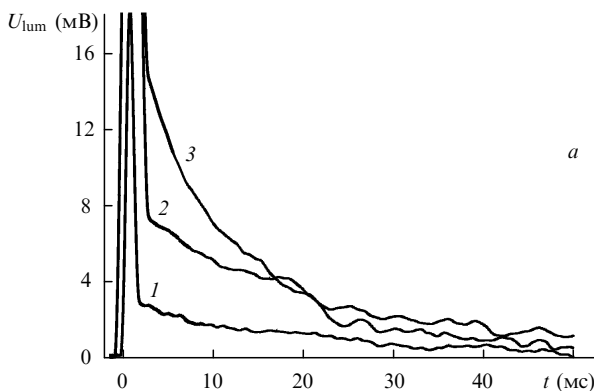


Рис.7. Сигналы люминесценции синглетного кислорода из раствора (а) и из газовой фазы над раствором (б) при объемной плотности энергии накачки 76 (1), 300 (2) и 680 мДж/см³ (3, 4). Кривая 4 получена при продуве кислорода через раствор.

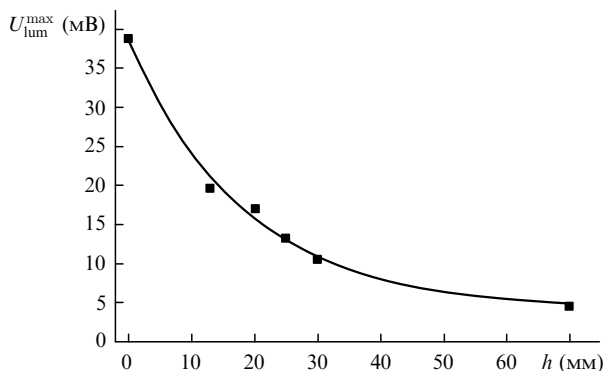


Рис. 8. Зависимость амплитуд сигналов люминесценции синглетного кислорода из газовой фазы от высоты h над уровнем жидкости.

дальнейшего детального исследования и осмысления. Заметим, однако, что по сравнению с временем жизни синглетного кислорода, выходящего в газовую фазу с твердофазной поверхности при ее облучении, где он эффективно тушится продуктами, образующимися в результате взаимодействия света с фуллереновой поверхностью [1], в данном случае время жизни его существенно больше. Следующий характерный момент, иллюстрируемый рис. 8, связан с достаточно быстрым спадом интенсивности люминесценции, а следовательно, и концентрации синглетного кислорода в газовой фазе, определяющей эту интенсивность, при удалении зоны регистрации сигнала люминесценции от поверхности раствора. Такое поведение интенсивности объясняется тушением синглетного кислорода по мере его удаления от поверхности раствора, хотя длительность сигналов люминесценции остается одинаковой во всем объеме наблюдения его люминесценции в газовой фазе. При этом максимальная интенсивность люминесценции, наблюдаемой непосредственно над поверхностью раствора, более чем в два раза превышает сигнал люминесценции из объема раствора, примыкающего к границе раздела жидкость – газ, но заметно уступает интенсивности люминесценции из зоны облучения.

Нужно также отметить, что эффективность выхода синглетного кислорода в газовую фазу в сильной степени зависит от интенсивности продува газообразного кислорода через облучаемый объем раствора, увеличиваясь в 2–3 раза по мере возрастания интенсивности продува по сравнению с эффективностью выхода в отсутствие продува (см. рис. 7). Интенсивность же продува определяется давлением кислорода на входе в жидкую среду. Это давление (до 1 атм) определяет также и концентрацию газообразного кислорода, растворенного в CCl_4 . При этом в условиях насыщения раствора кислородом продув через него инертного газа (неона) дает практически то же увеличение сигнала люминесценции, что и продув кислорода. Такой эффект, однако, имеет место только до тех пор, пока сохраняется запас кислорода в растворе. По мере выноса кислорода из раствора сигнал люминесценции уменьшается и может быть восстановлен только при повторном насыщении раствора кислородом. Из этого можно сделать вывод о том, что продуваемый через раствор неон выполняет функцию носителя наработанного синглетного кислорода. Попадая в объем пузырьков газа,двигающихся вверх через облучаемый раствор фуллерена, синглетный кислород с их помощью более эффективно выносится в газовую фазу. Естественно, что

наряду с синглетным кислородом в газовый объем над облучаемым раствором выносится и невозбужденный кислород. Точное измерение соотношения концентраций возбужденного и невозбужденного кислорода осуществляется с помощью ЭПР-спектрометра, однако результаты этих измерений будут приведены в следующей публикации.

Оценивая интенсивность люминесценции синглетного кислорода из газовой фазы в абсолютных единицах, можно сказать, что по порядку величины ее максимальное значение, отмеченное в эксперименте, соответствует концентрации синглетного кислорода в газовой фазе $\sim (5 \pm 3) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При этом нужно отметить, что приведенная на рис. 6 конструкция является далеко не оптимальной с точки зрения получения высоких выходных параметров генератора. Главная задача, которая ставилась при проведении данного опыта, состояла в подтверждении эффективного выхода синглетного кислорода в газовую фазу из раствора фуллерена при его облучении. Эта задача успешно решена, а оптимизация конструкции будет выполнена в процессе дальнейших исследований.

7. Заключение

В ходе проведенных исследований процессов генерации синглетного кислорода в жидких фуллереносодержащих средах при различных режимах облучения растворов и суспензий были изучены характерные закономерности образования и тушения синглетного кислорода для варьируемых условий эксперимента, показана возможность эффективного вывода его из раствора в газовую фазу. В продолжение выполненных ранее исследований [7] процессов тушения синглетного кислорода в облучаемом растворе эти механизмы тушения рассмотрены с привлечением дополнительных экспериментальных методик (ЭПР-спектрометрия), применение которых позволило подтвердить высказанные ранее предположения о наработке в растворе комплексов оксидов фуллерена, существенно ограничивающих время жизни кислорода в состоянии $^1\Delta_g$. Еще раз продемонстрированы процессы появления и распада этих комплексов при наблюдении постепенного изменения амплитуды соответствующего им ЭПР-резонанса. Выполнено измерение g -фактора для наблюдаемого резонанса. Обнаружена зависимость длительности люминесценции синглетного кислорода от концентрации C_{60} в растворе, связанная с возможным присутствием в растворе примеси (0.1 %) фуллерена C_{70} , для которого константа тушения $O_2(^1\Delta_g)$ по измерениям в [7] составляет $(7.2 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. В соответствии с этим константа тушения состояния $O_2(^1\Delta_g)$ самим фуллереном C_{60} не превышает $6 \times 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, что на порядок меньше значения, приведенного в [3].

Исследованы температурные и фотолитические изменения генерационных свойств раствора фуллерена при его интенсивном облучении. Исследования показали существование оптимальной энергии накачки, при которой наблюдается максимальная наработка синглетного кислорода. Эта предельная энергия определяется эффектом обратного насыщенного поглощения и процессами образования тушителей в растворе.

Обнаружено образование синглетного кислорода в растворе при импульсном облучении суспензий астра-лена. Показано, что фуллерен C_{60} в растворе генерирует

синглетного кислорода на четыре порядка больше, чем твердофазный астрален той же массы в той же среде.

На основе проведенных измерений выполнены количественные оценки наработки синглетного кислорода в стационарном и импульсном режимах облучения исследуемых растворов. Установлено, что концентрация синглетного кислорода в облучаемом растворе может достигать в стационарном режиме $2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а в импульсном – $1.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Показано, что максимальная интенсивность люминесценции синглетного кислорода, вышедшего из раствора, соответствует его концентрации в газовой фазе $\sim (5 \pm 3) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Полученные в ходе эксперимента концентрации синглетного кислорода в растворе и, прежде всего, его концентрация в газовой фазе, которая сопоставима с концентрациями, измеренными на ранней стадии экспериментов с химическим генератором синглетного кислорода для ХКИЛ [19–21], позволяют рассматривать результаты настоящей работы как достаточно оптимистические с точки зрения реализации генератора синглетного кислорода жидкостного типа на базе раствора фуллерена C_{60} в CCl_4 для фуллерен-кислород-иодного лазера [22, 23].

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ № 06-02-16931-а и 06-02-08063-офи.

1. Белоусова И.М., Белоусов В.П., Данилов О.Б., Ермаков А.В., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н. *Квантовая электроника*, **38**, 280 (2008).
2. Красновский А.А. мл. *Синглетный молекулярный кислород и первичные механизмы фотодинамического действия оптического излучения* (Итоги науки и техники. Сер. «Современные проблемы лазерной физики». М.: ВИНТИ, 1990, т. 3).
3. Arbogast J.W., Darmanyan A.O., Foote Ch.S., et al. *J. Phys. Chem.*, **95**, 11 (1991).
4. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Крисько А.В., Пономарев А.Н., Соснов Е.Н. *Оптический журн.*, **68**, 76 (2001).
5. Juha L., Ehrenberg B., Couris S., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 539 (2001).
6. Данилов О.Б., Белоусова И.М., Мак А.А., Белоусов В.П., Гренишин А.С., Киселев В.М., Крисько А.В., Пономарев А.Н., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **95**, 891 (2003).
7. Багров И.В., Белоусова И.М., Данилов О.Б., Киселев В.М., Муравьева Т.Д., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **102**, 58, (2007).
8. Schweitzer C., Schmidt R. *Chem. Rev.*, **103**, 1685 (2003).
9. Пономарев А.Н., Никитин В.А. Патент РФ № 20002000124887/12(026430) от 21.09.00.
10. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Ермаков А.В., Киселев В.М., Соснов Е.Н. *Журн. физ. химии*, **81**, 1847 (2007).
11. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3379 (1993).
12. Разумовский С.Д. *Кислород – элементарные формы и свойства* (М.: Химия, 1979).
13. Jenny T.A., Turro N.J. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2923 (1982).
14. Krasnovsky A.A. Jr., Egorov S.Yu., Nasarova O.V., Yartsev E.I., Ponomarev G.V. *Stud. Biophys.*, **124**, 123 (1988).
15. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Мак А.А. *Оптический журн.*, **64**, 3 (1997).
16. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. *Фуллерены: Учебное пособие* (М.: Экзамен, 2005).
17. Shames A.I., Katz E.A., Goren S.D., Faiman D., Shtutina S. *Mat. Sci. Eng. B*, **45**, 134 (1997).
18. Leporini D., Andreozzi L., Callegari C., Fuso F. *Phys. Lett. A*, **189**, 322 (1994).
19. McDermott W.E., Pchelkin N.R., Benard D.J., Bousek R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 469 (1978).
20. Benard D.J., McDermott W.E., Pchelkin N.R., Bousek R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 40 (1979).
21. Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **23**, 583 (1996).
22. Белоусова И.М., Данилов О.Б., Мак А.А. Патент РФ № 2181224 (2002).
23. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гренишин А.С., Данилов О.Б., Киселев В.М., Крисько А.В., Мак А.А., Муравьева Т.Д., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **95**, 888 (2003).