

Ж.К.Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

**БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА**

Кремнезем бетіндегі триплет-триплеттік энергия тасымалдауы және триплет-триплеттік аннигиляция процестері зерттелді. Адсорбат ретінде антрацен, 1,2-бензантрацен, эозин, силохром С-80 және химикалық өзгертілген кремнезем қолданылды. Кластер ішіндегі қозу миграция процесі бөлшектердің әсерлесу процесімен анықталынатыны көрсетілді. Триплет-триплеттік энергия тасымалдауда силохром бетінде аралдық толтыру кезінде байқалды.

The processes of triplet-triplet annihilation and triplet-triplet energy transfer on the surface of silica are investigated. As adsorbates were used antratsen, 1,2-benzoantratsen, eosin. The sorption was realized on surfaces silochromes C-80 and chemical modification of cremneseum. It is shown that the interaction of particles occurs due to migration of excitations within the cluster. The carrying of energy of the excitement also occurs when surface of silochrome was filling by isle form method.

Изучение процессов переноса энергии и электрона на поверхности твердого тела представляет научный и практический интерес. Это связано с тем, что современные технологии создания функциональных элементов молекулярной электроники, физических и химических сенсоров, молекулярный катализ и т.д. основаны природой и закономерностями обмена энергией и электроном между адсорбированными частицами и поверхностью твердого тела.

Изучению триплет-триплетного (Т-Т) переноса энергии от адсорбатов бензофенона к нафталину на разнородных кремнеземах посвящена работа [1]. Показано, что, наряду со статистическим переносом энергии, может протекать перенос энергии по диффузионному механизму. Методом импульсного фотолиза исследовался Т-Т перенос энергии от 9-антраценкарбоксида к оксазиновому красителю на поверхности TiO_2 в [2].

Реакции возбужденных триплетных молекул в жидких растворах осуществляются в контактных комплексах столкновения [3]. На поверхности твердого тела такие комплексы могут образовываться в статистических кластерах или в результате диффузии возбужденных молекул. Изучение свойств фосфоресценции и аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) может дать ответ о механизме переноса энергии на поверхности. В настоящей работе представлены результаты исследования межмолекулярного переноса энергии по триплетным уровням молекул, сорбированных пористой поверхностью.

Гомогенная триплет-триплетная аннигиляция (ТТА) изучалась на примере молекул антрацена и 1,2-бензантрацена. В качестве сорбента использовался силохром С-80 (удельная поверхность $S = 80 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор $\sim 40\text{--}50 \text{ нм}$). Люминофоры на поверхность сорбента наносились из гексановых растворов. Статические концентрации составляли $C = 10^{-3}\text{--}10^{-4} \text{ моль}/\text{нм}^2$. Перед измерениями осуществлялась дегазация кюветы с образцом до остаточного давления $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ в течение 2 ч. Фотовозбуждение осуществлялось второй гармоникой рубинового лазера ОГМ-20.

Адсорбция ароматических углеводородов на поверхности негидратированного силохрома С-80 приводит к деформации и длинноволновому сдвигу спектров флуоресценции по сравнению со спиртовыми растворами. На рисунке 1 приведены спектры быстрой флуоресценции антрацена в гексане (кривая 1) и на поверхности силохрома (кривые 2–4). Из рисунка видно, что у адсорбатов спектр флуоресценции смещен на 20 нм в длинноволновую сторону. Смещение спектров, видимо, обусловлено неспецифической адсорбцией молекул антрацена на ОН-группах поверхности кремнезема [4]. Повышение концентрации адсорбата на поверхности кремнезема также приводит к дополнительному искажению спектров флуоресценции. Аналогичные картина наблюдается и у образцов с 1,2-бензантраценом.

После импульсного лазерного возбуждения адсорбатов антрацена и 1,2-бензантрацена наблюдалась АЗФ в результате процесса ТТА, так как данные молекулы имеют большую величину энергии $S_1\text{-}T_1$ -расщепления и интеркомбинационные переходы из триплета в нижнее возбужденное синглетное состояние не реализуются. Интенсивность, спектральный состав и кинетика затухания АЗФ зависели от концентрации адсорбатов на поверхности. При малых концентрациях ($C = 2,10^{-3} \text{ моль}/\text{нм}^2$) затухание было экспоненциальным у обоих люминофоров, а свыше этой кон-

центрации наблюдалась биэкспоненциальность с константами: $k_{\text{АЗФ}} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{АЗФ}} = 0,6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ для 1,2-бензантрацена. В спектре длительной люминесценции 1,2-бензантрацена наблюдалось свечение эксимеров с $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$.

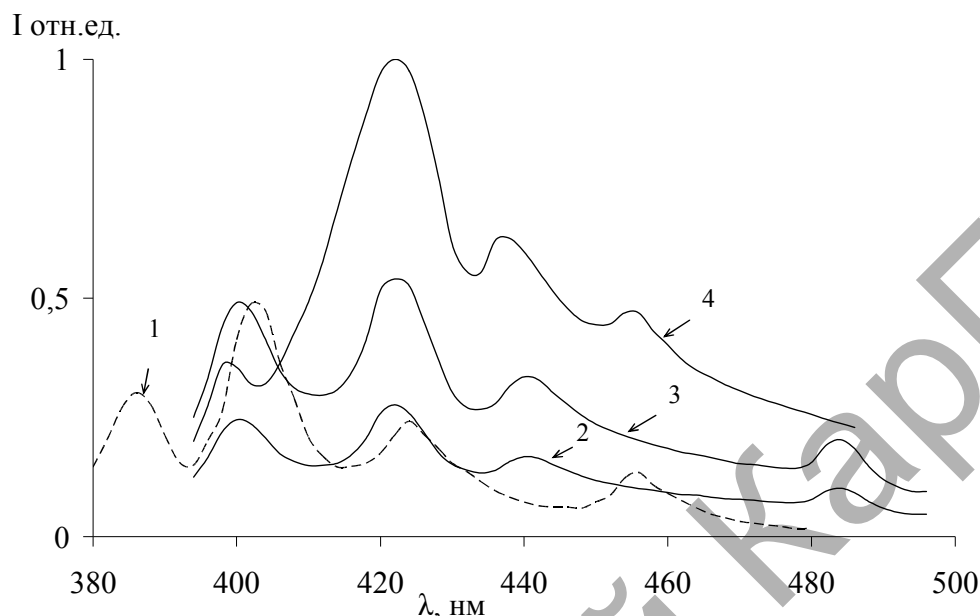


Рис. 1. Спектры флуоресценции антрацена в гексане (1) ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и на поверхности силикохрома (2–4) при концентрациях: 2 — 10^{-3} моль/нм²; 3 — 10^{-2} моль/нм²; 4 — $2 \cdot 10^{-1}$ моль/нм²

Результаты температурных исследований представлены на рисунке 2, из которого видно, что при концентрации 1,2-бензантрацена $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/нм² на поверхности (кривая 2) интенсивность свечения не зависит от температуры в интервале 100–270 К и лишь незначительно увеличивается вблизи комнатной температуры.

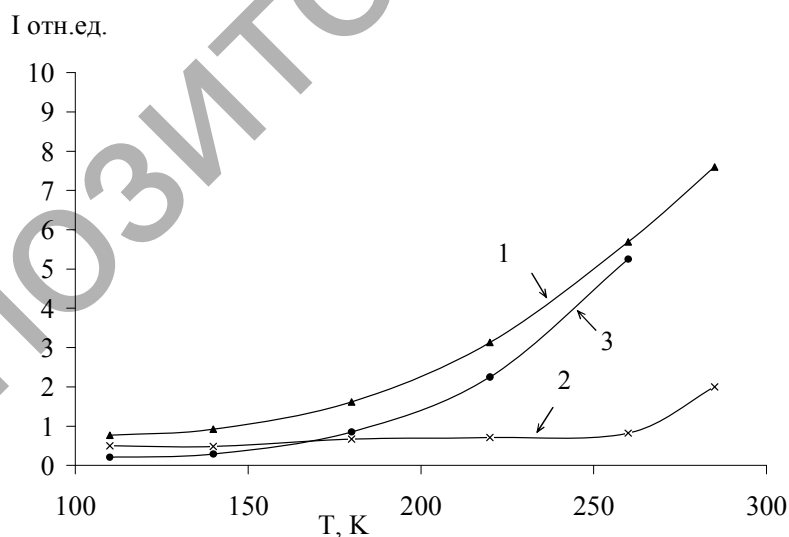


Рис. 2. Зависимость интенсивности АЗФ адсорбатов 1,2-бензантрацена (1 — $4 \cdot 10^{-1}$; 2 — $2 \cdot 10^{-3}$ моль/нм²) и антрацена (3 — $4 \cdot 10^{-1}$ моль/нм²) на С-80 от температуры

При больших концентрациях, $C = 4 \cdot 10^{-1}$ моль/нм², с понижением температуры происходит монотонное уменьшение интенсивности свечения (кривые 1, 3).

Одновременно с уменьшением интенсивности АЗФ при понижении температуры происходило вымораживание быстрой составляющей затухания АЗФ. При этом величина константы скорости затухания АЗФ обоих люминофоров стремилась к значению $k_{\text{АЗФ}} = 0,6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, характерному для малых концентраций молекул на поверхности сорбента.

Полученные данные по ТТА ароматических молекул на поверхности сорбента при еще домонослойных концентрациях позволяют сделать вывод об островковой (кластерной) сорбции люминофоров под влиянием универсальных межмолекулярных взаимодействий на ОН-группах поверхности оксида кремния. При этом Т-Т взаимодействие в этих условиях осуществляется в контактных комплексах, которые образуются в результате миграции внутри кластера. Поскольку интенсивность АЗФ практически не зависит от температуры, то следует предположить, что кластер имеет кристаллическую природу и АЗФ обусловлена миграцией некогерентных экситонов.

При больших концентрациях, когда есть условия для образования сплошного монослоя из молекул люминофоров, формирование триплетных комплексов происходит по диффузионному механизму. Действительно, из наклона кривых 1 и 3 (рис. 2) АЗФ в координатах $\ln(I_{0\text{АЗФ}}/I_{\text{АЗФ}})$ от I/T были определены активационные барьеры температурного тушения АЗФ, равные $\Delta E_A = 7,3$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta E_A = 9,3$ кДж·моль⁻¹ для 1,2-бензантрацена и антрацена соответственно. Полученные значения энергии активации свойственны процессам диффузионного перемещения физически сорбированных молекул [5].

Таким образом, на поверхности кремнезема можно наблюдать ТТА ароматических углеводородов, адсорбированных из раствора под влиянием универсальных межмолекулярных взаимодействий, когда молекулы люминофора диффундируют внутри островкового кластера на поверхности.

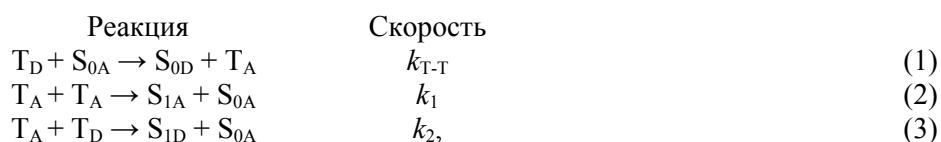
Рассмотрим процессы обмена триплетной энергией между разнородными частицами на поверхности сорбента. В качестве донора энергии использовали триплетные молекулы эозина, а акцептором выступали молекулы антрацена в основном электронном состоянии.

Эозин адсорбировали из водных растворов. Поверхностную концентрацию красителя определяли, измеряя оптическую плотность растворов красителя до и после сорбции. Антрацен наносили на воздушно-осушенный адсорбент, содержащий эозин, из гексановых растворов с последующим удалением растворителя под вакуумом 10–15 торр при температуре 35–40 °С. Фотовозбуждение предварительно вакуумированных образцов осуществляли лазерным импульсом на удвоенной частоте неодимового лазера ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 20$ нс) в полосе поглощения красителя.

При возбуждении адсорбированного эозина наблюдается его замедленная флуоресценция ($\lambda_{\text{max}} = 560$ нм) и фосфоресценция ($\lambda_{\text{max}} = 680$ нм). Константы скоростей этих процессов при концентрации красителя до $C = 7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/нм² совпадали, что свидетельствовало об испускании молекулами адсорбата замедленной флуоресценции типа *E*.

После нанесения на кремнезем с адсорбированным на нем эозином ($C = 7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/нм²) антрацена до его концентрации $1,75 \cdot 10^{-3}$ моль/нм² наблюдается значительное монотонное уменьшение интенсивности замедленной флуоресценции и фосфоресценции красителя (рис. 3, кривые 1, 2). Дальнейшее увеличение концентрации антрацена приводит к росту интенсивности замедленной флуоресценции эозина и падению интенсивности фосфоресценции. Минимум выхода фосфоресценции наблюдается при концентрации антрацена на поверхности ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/нм²). Одновременно с этим наблюдалась АЗФ антрацена, интенсивность которой увеличивалась с ростом концентрации люминофора. Следует отметить, что быстрая флуоресценция эозина практически не изменялась с увеличением концентрации антрацена, что свидетельствовало о развитии Т-Т переноса энергии между возбужденными триплетными состояниями красителя и основным состоянием молекул антрацена.

Полученные результаты могут быть объяснены в рамках спин-селективных фото процессов, протекающих между красителями и ароматическими углеводородами в жидких растворах [6].



где индексы *A* и *D* относятся к акцептору (антрацену) и донору (эозину) триплетной энергии соответственно, а *k* — константы соответствующих процессов.

Увеличение интенсивности свечения антрацена (рис. 3 кривая 3) обусловлено реакцией (2), а рост интенсивности свечения акцептора (кривая 1) — гетероаннигиляционным процессом (3). Кинетические процессы (1) и (2) представляют собой последовательные реакции первого и второго порядков. Поэтому осциллограммы замедленной флуоресценции имели характерные стадии нарастания свечения и последующего затухания. Время нарастания АЗФ акцептора зависело от концентрации

антрацена и уменьшалось от 60 ($C = 1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/нм²) до 5 мкс ($C = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/нм²). Время нарастания замедленной флуоресценции эозина в результате процесса гетероаннигиляции было меньше 1 мкс. Увеличение интенсивности фосфоресценции донора при концентрации антрацена большей, чем $C = 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/нм², может быть объяснено возрастанием обратного переноса энергии с триплетных молекул антрацена на эозин, так как разность триплетных уровней взаимодействующих молекул лежит в пределах kT .

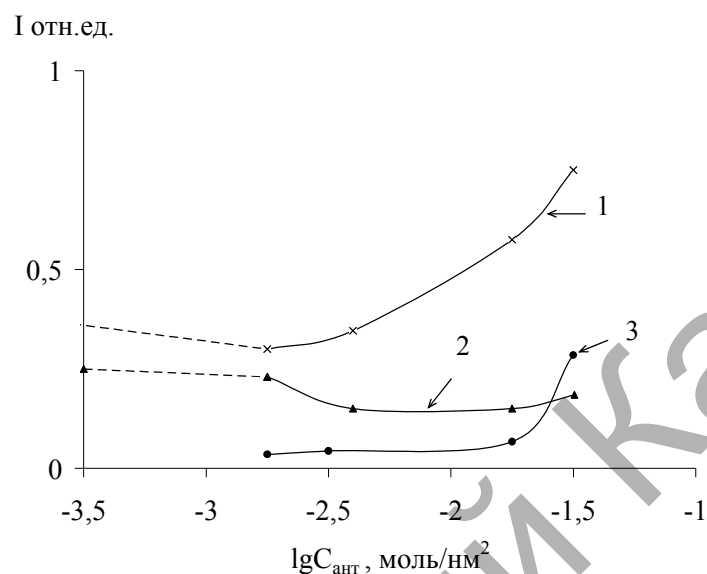


Рис. 3. Зависимость интенсивности замедленной флуоресценции (1); фосфоресценции (2) эозина ($C = 7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/нм²) и АЗФ антрацена (3) от концентрации антрацена на поверхности силохрома С-80

В пределах изученных концентраций эозина и антрацена на поверхности затухание фосфоресценции молекул эозина для медленной компоненты было экспоненциальным, и уменьшение времени жизни триплетных состояний красителя в присутствии антрацена позволило вычислить константу скорости Штерна-Фольмера ($k_{Ш-Ф}$) (рис. 4) тушения триплетных состояний эозина молекулами антрацена в основном состоянии

$$\tau_{0D}/\tau - 1 = k_{Ш-Ф} C_A,$$

где τ_{0D} и τ — время жизни триплетных состояний эозина в присутствии антрацена с его концентрацией $C = 7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/нм² и k — бимолекулярная константа тушения, т.е. константа скорости Т-Т переноса энергии. Значение $k_{Т-Т}$ оказалось равным $9 \cdot 10^8$ моль⁻¹нм²с⁻¹. Полученное значение $k_{Т-Т}$ более чем на два порядка меньше константы тушения пирена бромнафталином, адсорбированных на сухом кремнеземе [7].

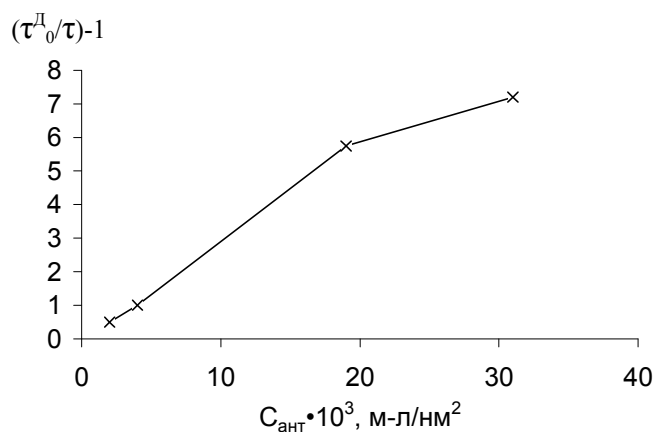


Рис. 4. Вычисление константы Штерна-Фольмера тушения триплетных состояний адсорбатов молекул эозина молекулами антрацена

Полученные данные позволяют сделать некоторые предположения об адсорбции и динамике фотопроцессов исследованных соединений на поверхности кремнезема для поверхностных концентраций эозина и антрацена, равных соответственно $C = 7,4 \cdot 10^{-3}$ моль/нм² и $C = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/нм². В предположении о статическом распределении молекул среднее расстояние между ними равно примерно 80 Å. При таких расстояниях перенос энергии по обменному механизму и ТТА возможны лишь при наличии латеральной диффузии, о существовании которой можно говорить в большей мере для молекул антрацена, для которых специфические взаимодействия с силанольными группами кремнезема проявляются в значительно меньшей степени, чем у содержащих электронодонорные атомы молекул эозина. Диффузия и фотопроцессы с участием изученных соединений могут развиваться в приповерхностном слое молекул воды, существование которого даже в условиях «горячей» пробоподготовки было обнаружено в экспериментах. Следует отметить, что изменение степени гидратации поверхности кремнезема приводило к изменению констант тушения пирена бромнафталином более чем в три раза [7].

Таким образом, наиболее вероятным является предположение об островковом заполнении поверхности кремнезема адсорбированными молекулами эозина и антрацена. Подтверждением этому служит сокращение стадии нарастания свечения гетероаннигиляционной замедленной флуоресценции эозина, когда миграция возбуждения или диффузия молекул происходят в ограниченном пространстве кластера.

Химическое модифицирование поверхности твердого тела позволяет в широких пределах изменять свойства поверхности. Рассмотрим результаты исследований АЗФ антрацена и 1,2-бензантрацена, сорбированных на поверхности химически модифицированного кремнезема. В качестве сорбента использовался химически модифицированный углеводородными радикалами $C_{16}H_{33}$ силохром С-80.

Измерения спектров быстрой флуоресценции антрацена и 1,2-бензантрацена на поверхности иммобилизованного силохрома С-80 (ИМС-80) показали, что у адсорбатов спектры на ИМС-80, в отличие от их спектров на С-80, не искажаются и совпадают с их спектрами в растворах. Поэтому можно говорить, что адсорбция молекул осуществляется не на силанольных группах. Число привитых Н-алкильных групп на единицу площади равно 2,3 [8], что составляет 50 % от всех имеющихся силанольных групп на поверхности кремнезема (~4,6 групп/нм²) [9]. Следовательно оставшиеся ОН-группы экранируются углеводородными цепями и молекулы люминофоров не имеют возможности сорбироваться на них. Тогда и большую адсорбционную емкость ХМК, в отличие от не иммобилизованного кремнезема, можно объяснить тем, что на ХМК сорбция происходит на длинных Н-алкильных группах.

Исследование спектров замедленной флуоресценции показало, что спектр эксимерного свечения отсутствует. Следовательно молекулы люминофоров даже при больших концентрациях ($C \sim 10^{-1}$ моль/нм²) не образуют полислои. Они могут быть распределены равномерно по объему привитой фазы, а из-за слабости межмолекулярного взаимодействия адсорбат-адсорбент могут перемещаться по поверхности. В пределах поверхностных концентраций $2 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ моль/нм² кинетика затухания была экспоненциальной, что свидетельствует об однородном распределении частиц на поверхности.

Температурная зависимость интенсивности АЗФ 1,2-бензантрацена показала, что с понижением температуры сорбента до 250 К наблюдается уменьшение интенсивности АЗФ. Из графика зависимости интенсивности свечения от температуры в предположении аррениусовской была определена энергия активации процесса ТТА, которая оказалась равной 12,1 кДж/моль, что соответствует физической сорбции.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Молекулы ароматических углеводородов адсорбируются на Н-алкильных группах за счет неспецифических универсальных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Длинные углеводородные группы занимают определенный приповерхностный объем, который можно рассматривать как псевдожидкостную фазу, где находятся молекулы адсорбата. Перемещения, а следовательно, встреча и последующая ТТА происходят из-за конформационной подвижности Н-алкильных групп. Температурный ход интенсивности АЗФ молекул 1,2-бензантрацена на поверхности ХМК можно объяснить тем, что с понижением температуры уменьшается конформационная подвижность углеводородных цепей. Это приводит к снижению скорости диффузии триплетных молекул, что проявляется в уменьшении интенсивности АЗФ.

Для доказательства диффузии молекул люминофоров в псевдожидкостном слое и оценки константы скорости диффузии был исследован Т-Т перенос энергии от эритрозина к антрацену на поверхности ХМК. Концентрация эритрозина составляла $C = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/нм², а концентрация антрацена

изменялась в пределах от $C = 2 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-1} моль/нм². Были получены качественно аналогичные результаты как и в случае Т-Т переноса энергии на поверхности немодифицированного силохрома С-80. Из кинетики тушения фосфоресценции эритрозина антраценом была вычислена константа скорости тушения триплетных состояний донора $k_{T-T} = 5,4 \cdot 10^9$ моль⁻¹нм²с⁻¹.

Из анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы. Химическое модифицирование поверхности кремнезема Н-алкильными группами увеличивает адсорбционную емкость сорбента. Углеродородные группы равномерно покрывают поверхность кремнезема. Ароматические углеводороды физически сорбируются на поверхности ХМК и могут перемещаться в псевдожидкостном слое.

Список литературы

1. Turro N.J., Zimmt M.B., Gould L.R. Triplet Energy Transfer as a Probe of Surface Diffusion rates: A Time-Resolved Diffuse reflectance Transient Absorption Spectroscopy Study // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — № 20. — P. 5826–5827.
2. Kamat P.V., Ford W.E. Photochemistry on Surface: Triplet-Triplet Energy Transfer on Colloidal TiO Particles // Chem. Phys. Lett. — 1987. — Vol. 135. — № 4–5. — P. 421–426.
3. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. — М.: Мир, 1972. — 510 с.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. — М.: Высш. шк., 1986. — 359 с.
5. Эткинс Э. Физическая химия. — М.: Мир, 1980. — Т. 2. — С. 502.
6. Ибраев Н.Х. Люминесценция и динамика электронных возбуждений в молекулярных конденсированных средах. — Алматы, 1998. — 32 с.
7. De Mayo P., Nataryan L.V., Ware W.K. Surface Photochemistry. The Effect of Surface Modification on the Singlet Quenching of Pyrene Adsorbed on Silica Gel by L-bromonaphtalene // Chem. Phys. Lett. — 1984. — Vol. 107. — № 2. — P. 187–192.
8. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. и др. Модифицированные кремнеземы в сорбции и катализе. — М.: Химия, 1986. — 237 с.
9. Айлер Р.К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. — М.: Мир, 1982. — Т. 1–2. — 118 с.

УДК 538.95.405

В.М.Юров, С.А.Гученко, Н.Х.Ибраев

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СУХОЕ ТРЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Мақалада вакуумда үйкеліс күш коэффициентін өлшеудің ерекшеліктері қарастырылады. Үйкеліс коэффициенттері және беттік керілудің температуралық тәуелділігі үшін формулалар алынды. Беттік энергиямен құрғақ үйкеліс коэффициентінің байланысына талдау жасалды. Металл-металл жұбына үйкеліс коэффициенті теориялық есептелінді. Үйкеліс жұбы үшін материал таңдау бойынша ұсыныстар берілген.

In work features of measurement of factors of a friction in vacuum are considered. Formulas for temperature dependence of a superficial tension and for friction factors are received. The analysis of communication of superficial energy with factors of a dry friction is carried out. Friction factors in steam metal-metal are theoretically calculated. Recommendations for choice materials for friction pairs are given.

Введение

Сила трения — это совокупный эффект, возникающий в результате самых различных физических явлений: упругости, адгезии, вязкости, капиллярных сил, химических особенностей, фонованого и электростатического взаимодействий и др. В зависимости от условий может преобладать то или другое явление.

В случае сухого трения считается, что при скольжении трущихся поверхностей микронеровности задевают друг за друга. При преодолении препятствий возникают атомарные вибрации, кото-