



УДК535.37; 535.354

А. В. Цибульникова, В. В. Брюханов, В. А. Слежкин**УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ
В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ПАРЕ МОЛЕКУЛ ЛЮМИНОФОРОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНЕГО СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО
ВОЗМУЩЕНИЯ**

Исследовано влияние внешнего спин-орбитального возмущения, создаваемого тяжелым атомом (соль KI), на эффективность безызлучательного запрещенного по спину синглет-триплетного (S-T) переноса электронной энергии между красителями родамин 6Ж (донор) – акрифлавин (акцептор) в пленках поливинилового спирта. Обнаружено усиление интенсивности замедленной флуоресценции и увеличение времени жизни триплетных состояний акцептора в присутствии KI. Рассчитаны константы скорости дезактивации синглетных и триплетных состояний молекул красителей.

25

This article studies the effect of an external heavy atom (KI salt) on the efficiency of nonradiative spin-forbidden singlet-triplet (S-T) transfer of electronic energy between the rhodamine 6G (donor) and acriflavine (acceptor) dye molecules in polyvinyl alcohol films. The delayed fluorescence intensity enhancement and an increase in the lifetime of the acceptor triplet states in the presence of KI have been established. The constant rates of deactivation of the singlet and triplet states of dye molecules have been calculated.

Ключевые слова: быстрая и замедленная флуоресценции, внешний тяжелый атом, безызлучательный синглет-триплетный перенос электронной энергии.

Key words: fast and delayed fluorescence, external weighty atom, nonradiative singlet-triplet electron energy transfer.

В молекулах, содержащих тяжелые атомы, спин-орбитальная связь весьма значительна [1]. Огромное влияние спин-орбитального взаимодействия (СОВ) сказывается на интеркомбинационных переходах и на длительности фотопроцессов, происходящих между молекулами в различных средах [2]. Представляет интерес исследование путей деградации электронной энергии при запрещенном по спину переносу электронной энергии, происходящему под влиянием эффекта внешнего тяжелого атома (ВТА) [3]. В научной литературе описаны подобные исследования, проведенные в основном при азотных температурах между ароматическими углеводородами, когда при больших концентрациях молекул можно обеспечить их близкое расположение [4; 5] для реализации обменно-резонансного или индуктивно-резонансного переноса электронной энергии.

В работе [6] был исследован S-T-перенос между молекулами с внутренними тяжелыми атомами в жидкости, где эффективность переноса определялась большим числом повторных соударений в клетке растворителя. В научной литературе мало данных по исследованию запрещенных по спину переносов энергии при комнатной температуре.

Настоящая статья – продолжение работ по исследованию синглет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения [7] в паре родамин 6Ж – акрифлавин в пленках поливинилового спирта (ПВС). Ранее нами проведены исследования по усилению эффективности S-T-переноса в присутствии локальных поверхностных плазмонов, генерируемых в наночастицах серебра и золота [8]. Получено усиление интенсивности замедленной флуоресценции донора и акцептора в паре в присутствии наночастиц золота с ростом константы скорости переноса почти в 3 раза по сравнению с константой переноса, рассчитанной без наночастиц.

Известно [2], что S-T-безызлучательный перенос электронной энергии между молекулами запрещен спиновыми правилами отбора и может происходить в результате обменно-резонансного взаимодействия или индуктивно-резонансного при частичном снятии запрета по спину в результате внутреннего или внешнего спин-орбитального взаимодействия. Это позволило предположить, что исследованный нами ранее S-T-перенос между родамином 6Ж (Р6Ж) и акрифлавином (Акр) может быть более эффективен при наличии внешнего спин-орбитального возмущения, создаваемого ВТА, поскольку ВТА является дополнительным источником локального поля с последующим переносом электронных возбуждений на спиновые состояния молекул путем прямого и непрямого СОВ [1]. Схема каналов дезактивации энергии электронного возбуждения представлена на рисунке.

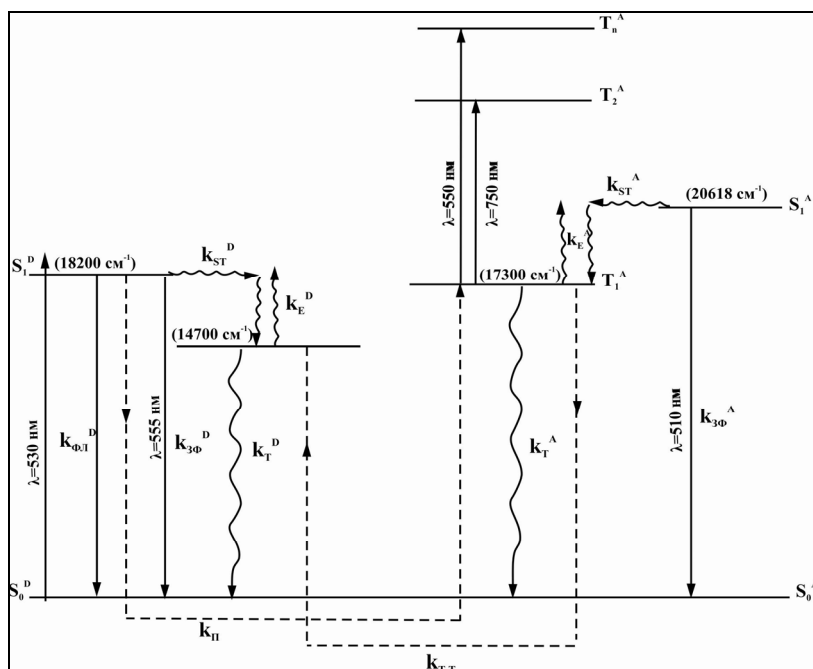


Рис. Схема возможных путей дезактивации энергии в системе Р6Ж – Акр при наличии КИ после возбуждения длиной волны $\lambda = 530$ нм; $C_{\text{Акр}} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Р6Ж}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М



Представляло интерес исследование влияния ВТА на эффективность заполнения триплетных состояний акцептора при фотовозбуждении в полосе поглощения донора ($\lambda = 530$ нм) в пленках ПВС. Методика приготовления образцов и проведения спектрально-кинетических измерений описана в [7]. В настоящем эксперименте были выбраны две концентрации водного раствора соли KI: $C = 10^{-3}$ М (C_{\min}) и $C = 10^{-2}$ М (C_{\max}). На установке *Fluorolog-3* фирмы «Нориба» (*Horiba*, Франция) проведены все спектральные и кинетические измерения; полученные данные сведены в таблицу.

Интенсивности и времена жизни быстрой и замедленной флуоресценции молекул красителей

27

Вещество в ПВС	$I_{3\Phi}$ (CPS)	$I_{\text{Б}\Phi}$ (CPS)	$\tau_{3\Phi}$, мс	$\tau_{\text{Б}\Phi}$, нс
Акр	$4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^5$	80,49	3,72
Акр + KI (C_{\min})	$2,7 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^5$	23,65	3,28
Акр + KI (C_{\max})	$3,25 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^5$	12,36	3,81
Р6Ж	$2,5 \cdot 10^8$	$6,1 \cdot 10^6$	24	6,04
Р6Ж + KI (C_{\min})	$3 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^6$	5,98	5,48
Р6Ж + KI (C_{\max})	$1,8 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^6$	4,81	4,21
Р6Ж + Акр	$1,9 \cdot 10^8 / 8 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^6 / -$	11,6/3,2	5,25/ -
Р6Ж + Акр + KI (C_{\min})	$3,1 \cdot 10^8 / 14 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5 / -$	3,88/4,1	4,96/ -

Из данных таблицы видно, что влияние ВТА отдельно на молекулы Р6Ж подчиняется зависимости Штерна – Фольмера и константа скорости процесса тушения синглетных состояний донора составляет $K_q = 0,42 \cdot 10^9$ с⁻¹. Этот процесс сопровождается уменьшением времени жизни быстрой и замедленной флуоресценции, что характерно для классического тушения. Однако отмечается и рост интенсивности замедленной флуоресценции (ЗФ) при минимальной концентрации соли KI, что свидетельствует об ускорении интеркомбинационных переходов и возрастании константы $k_{\text{Т5}}$ в молекуле донора с последующим накоплением триплетных состояний.

Рассмотрим влияние ВТА на молекулы акцептора в отсутствие донора. Тушение флуоресценции молекул акрифлавина можно объяснить образованием контактного комплекса между катионом N^+ у Акр с противоионом Γ^- . Константа скорости тушения быстрой флуоресценции составляет $K_q = 4,4 \cdot 10^9$ с⁻¹, замедленной $K_q = 4,3 \cdot 10^3$ с⁻¹.

В паре Р6Ж-Акр с увеличением концентрации ВТА в ПВС происходит возрастание выхода триплетных состояний как донора, так и акцептора. Кроме того, при наличии ВТА увеличивается интенсивность ЗФ молекул Акр в результате безызлучательного переноса энергии, по сравнению с переносом энергии красителей в ПВС без ВТА. Обращает на себя внимание и тот факт, что в присутствии ВТА в паре наступает примерное равенство во времени жизни ЗФ донора и акцептора.

Проведем моделирование процесса переноса и дезактивации возбужденных состояний молекул Р6Ж и Акр в присутствии ВТА. Формально-кинетическая модель процессов может быть представлена следующей системой уравнений:



$$\begin{cases} \frac{dS_1^D}{dt} = I_a - k_{\phi n}^D \cdot S_1^D - k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_{II}^{(1)} \cdot S_1^D \cdot S_0^A - k_{II}^{(2)} \cdot S_1^D \cdot T_1^A - k_Q [Q] \cdot S_1^D; \\ \frac{dT_1^D}{dt} = k_{ST}^D \cdot S_1^D - k_T^D \cdot T_1^D + k_Q [Q] \cdot T_1^D \cdot S_1^D + k_{TT} \cdot T_1^A \cdot T_1^D; \\ \frac{dT_1^A}{dt} = k_{II}^{(1)} \cdot S_1^D \cdot S_0^A + k_{II}^{(2)} \cdot S_1^D \cdot T_1^A - k_T^A \cdot T_1^A - k_{TT} \cdot T_1^A \cdot T_1^D, \end{cases}$$

где I_a – скорость поглощения фотонов донором; $k_{\phi n}^D$ – константа скорости испускания флуоресценции донором; k_{II} – константа скорости переноса энергии на акцептор; k_{ST}^D – константа скорости интеркомбинационного перехода в триплетное состояние молекул донора; k_T^D, k_T^A – константы скорости квазимономолекулярной дезактивации триплетных состояний донора и акцептора; $S_0^D, S_1^D, S_0^A, T_1^D, T_1^A$ – концентрации молекул донора и акцептора в соответствующих электронных состояниях; k_{TT} – константа обратного $T_1^D \leftarrow T_1^A$ – переноса энергии.

Величины $k_{ST}^D = 3,6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и $k_{ST}^A = 6,8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ заимствованы из работы [4]. Константа $k_{II}^{(2)}$ была найдена [2] из спектров перекрытия флуоресценции донора и триплет-триплетного поглощения акцептора и составляла $k_{II}^{(2)} = 5,1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Представляло интерес рассчитать константу обратного переноса $k_{TT} (T_1^D \leftarrow T_1^A)$, которого не было в отсутствие ВТА, и $k_{II}^{(1)} (S_1^D \rightarrow S_0^A)$. При отсутствии внешнего тяжелого атома $k_{II}^{(1)} = 6,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, а при наличии КІ $k_{II}^{(1)} = 2,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Это говорит о возможности дополнительного канала передачи энергии. Константа тушения триплетных состояний Р6Ж акцептором составляет $k_q^T = 1,25 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, а константа обратного переноса $k_{TT} = 3,7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

В результате проведенных исследований было установлено, что с увеличением концентрации ВТА соли КІ в ПВС происходит возрастание выхода триплетных состояний как донора, так и акцептора. Кроме того, при наличии ВТА увеличивается интенсивность ЗФ-молекул в результате безызлучательного переноса энергии по сравнению с переносом энергии красителей в ПВС без ВТА. Так, отношение в результате переноса в присутствии ВТА возросло в $(I_{зф}^A)_0 / (I_{зф}^A)_{KI} \approx 1,75$ раза.

Таким образом, можно полагать, что процесс заполнения триплетных состояний молекул Акр происходит в результате S-T-переноса электронной энергии от синглетных состояний молекул Р6Ж, эффективность которого определяется снятием спинового запрета перехода $S_0^A \rightarrow T_1^A$. А так как $k_{TT} > k_q^T$, то можно предположить, что потери энергии донора на синглет-триплетный перенос компенсируются от-



части энергией обратного переноса, отчасти влиянием прямого СОВ, о чем свидетельствует примерное равенство времен жизни триплетных состояний взаимодействующих люминофоров.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.809.2014/К.

Список литературы

1. Мак-Глинн С., Адзума Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972.
2. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б. и др. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977.
3. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул // Успехи физических наук. 2005. Т. 175, № 3. С. 247–270.
4. Mikio Yamashita, Hiroshi Kashiwagi. Optical saturation and quenching effects in the triplet state of Rhodamine 6G at 77 deg. K // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 78, № 20. P. 2006–2009.
5. Webb J.P., McColgin W.C., Peterson O.G. et al. Intersystem crossing rate and triplet state lifetime for a lasing dye // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53, № 11. P. 4227–4229.
6. Ибраев Н.Х., Кеңе Г.А., Левшин Л.В., Сойников Ю.А. Роль контактных комплексов при синглет-триплетном переносе энергии // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48, вып. 3. С. 453–458.
7. Цибульникова А.В., Брюханов В.В., Слежкин В.А. Синглет-триплет-триплетный перенос энергии в системе родамин 6Ж – акрифлавин в матрице поливинилового спирта // Сборник тезисов XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014». М., 2014. С. 178–179.
8. Брюханов В.В., Цибульникова А.В., Самусев И.Г. Влияние наночастиц серебра на динамику синглет-синглетного переноса энергии люминофоров в тонких пленках поливинилового спирта // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С. 516–522.

Об авторах

Анна Владимировна Цибульникова – асп., Калининградский государственный технический университет.
E-mail: memorgold@mail.ru

Валерий Вениаминович Брюханов – д-р физ.-мат. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канга, Калининград.
E-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru

Василий Анатольевич Слежкин – канд. хим. наук, доц., Калининградский государственный технический университет.
E-mail: vslezhkin@mail.ru

About the authors

Anna Tsibulnikova, PhD student, Kaliningrad State Technical University.
E-mail: memorgold@mail.ru

Prof. Valery Bryukhanov, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.
E-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru

Dr Vasily Slezhkin, Associate Professor, Kaliningrad State Technical University.
E-mail: vslezhkin@mail.ru