

ТРИПЛЕТ-СИНГЛЕТНАЯ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННАЯ КОНВЕРСИЯ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

По кинетике затухания наведенного поглощения и просветления образцов при ступенчатом двухквантовом возбуждении молекул через нижнее триплетное состояние исследована обратная $T_m \rightarrow S_1$ интеркомбинационная конверсия в ксантеновых красителях. Рассчитаны значения величин квантового выхода $\Phi_{T_m S_1}$ процесса для галогензамещенных флуоресцеина.

Введение

Релаксация высоких электронно-возбужденных триплетных T_m состояний (ВЭВТС) многоатомных молекул происходит по одному из следующих каналов:

- внутренняя $T_m \rightarrow T_1$ конверсия или $T_m \rightarrow T_1$ флуоресценция;
- фотохимическая реакция;
- триплет-триплетный перенос энергии на молекулы окружения;
- обратная $T_m \rightarrow S_1$ интеркомбинационная конверсия (ИКК) в синглетное состояние.

Высокая скорость внутренней конверсии (в конденсированных средах $\sim 10^{11}$ - 10^{12} с⁻¹ [1]) и запрет ИКК правилами отбора снижают вероятность интеркомбинационных $T_m \rightarrow S_1$ переходов по сравнению с другими каналами релаксации. Возможно, поэтому $T_m \rightarrow S_1$ интерконверсия малоизучена и до недавнего времени была обнаружена лишь у небольшой группы молекул ароматических углеводородов в растворах и газовой фазе [2-6].

Первые систематические исследования триплет-синглетной ИКК, следующей за возбуждением молекул в полосе электронного триплет-триплетного поглощения (Т-Т поглощение), проведены в [2] при стационарном возбуждении растворов ароматических соединений, охлажденных до 77 К. Для всех исследованных молекул квантовый выход $\Phi_{T_m S_1}$ $T_m \rightarrow S_1$ переходов, оцениваемый сравнением интенсивности свечения после возбуждения триплетных молекул ртутной лампой и интенсивности флуоресценции, не превышал величину $\sim 10^{-5}$. На основании этих данных был сделан вывод, что основным внутримолекулярным каналом дезактивации ВЭВТ уровней многоатомных молекул является внутренняя $T_m \rightarrow T_1$ конверсия. Похожие результаты получены в [3-6], но при этом следует отметить значительные расхождения (до двух порядков величины!) численных значений величин $\Phi_{T_m S_1}$, определенных разными авторами для одних и тех же соединений.

В отличие от [2-6] в работах [7-8] на основе результатов измерения флуоресценции галогензамещенных флуоресцеина, активированной наносекундным возбуждением молекул в полосе электронного Т-Т поглощения, показано, что обратная $T_m \rightarrow S_1$ ИКК не только успешно конкурирует с внутренней конверсией, но и является *основным каналом релаксации ВЭВТС* исследуемых соединений. Позже, изучая свойства ВЭВТС органических красителей с использованием техники пико-

секундного возбуждения, авторы [9] подтвердили этот вывод, а в [10] показано, что и в цианиновых красителях депопуляция ВЭВТС происходит преимущественно по каналу $T_m \rightarrow S_1$ ИКК.

Существуют различные способы количественной оценки процесса $T_m \rightarrow S_1$ ИКК [6,9]. В настоящей работе показано, что величина $\Phi_{T_m S_1}$ может быть определена по кинетике наведенного поглощения при двухквантовом ступенчатом возбуждении молекул через нижнее T_1 состояние.

Экспериментальная часть

Основу экспериментальной установки для исследования обратной $T_m \rightarrow S_1$ ИКК составляли два моноимпульсных лазера. Излучение первого лазера (YAG:Nd³⁺, $\lambda_1=532$ нм, длительность импульса $\tau=10$ нс, энергия $E=30$ мДж) использовалось для заселения S_1 состояний молекул. С задержкой во времени, достаточной для перехода молекул в триплетное состояние в результате $S_1 \rightarrow T_1$ ИКК, на образец подавалось излучение второго лазера (лазер на красителях, $\lambda_2=580$ - 650 нм, $\tau=10$ нс, $E=5$ мДж или рубиновый лазер $\lambda_2=694$ нм, $\tau=30$ нс, $E=70$ мДж), с частотой, совпадающей с полосой $T_1 \rightarrow T_m$ поглощения. Наведенное поглощение молекул красителей регистрировалось через монохроматор МДР-41 с помощью ФЭУ-84. Зондирующий луч формировался на основе стационарного источника света (лампа накаливания КГМ-100) с соответствующими светофильтрами. Регулирование времени задержки между импульсами, сбор, накопление и первичная обработка экспериментальных данных осуществлялись автоматически, для чего использовались ПК и крейт КАМАК.

Образцы для исследования представляли собой окрашенные полимерные пленки поливинилового спирта (ПВС). Выбор полимера обусловлен его низкой способностью акцептировать энергию, переносимую с высоких триплетных уровней молекул красителей [11-12]. Изучены галогензамещенные флуоресцеина – дибромфлуоресцеин (ДБФ), эозин, бенгальский розовый (БР) и эритрозин.

Обсуждение полученных результатов

При одноквантовом возбуждении молекул перечисленных красителей светом с $\lambda_1 = 532$ нм в пленках ПВС интенсивность наведенного поглощения убывает по экспоненциальному закону с временем жизни триплетных

состояний от 0,7 до 6 мс. В случае последовательного нелинейного возбуждения молекул двумя квантами в плавной кинетической кривой затухания T_1 состояний, после окончания генерации второго лазера, появляется характерная ступень (рис. 1, а). Оптическая плотность Т-Т поглощения изменяется на величину ΔD_1^T . Аналогичные ступени изменения интенсивности наблюдаются и в кинетических кривых затухания фосфоресценции красителей. Причиной появления ΔD_1^T может быть (i) Т-Т перенос энергии с ВЭВТ уровней красителей на молекулы окружения, (ii) необратимая фотохимическая реакция и (iii) обратная $T_m \rightarrow S_1$ интерконверсия в синглетное состояние.

По данным [11-12] эффективность безызлучательного переноса энергии с ВЭВТ уровней добавок на окружение мала, если в качестве растворителей использовать соединения с полностью насыщенными связями. Под эффективностью переноса понимают величину, определяющую долю молекул, безвозвратно передавших свою энергию молекулам окружения. Спирты, в том числе ПВС, относятся к таким соединениям.

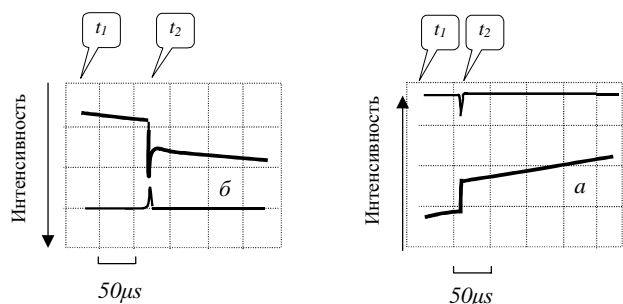


Рисунок 1. Осциллограммы затухания интенсивности $T_1 \rightarrow T_m$ поглощения (а) и $S_0 \rightarrow S_1$ просветления (б) эозина в пленке ПВС, при двухквантовом ступенчатом возбуждении через нижнее T_1 состояние.

t_1 – время окончания генерации первого лазера,
 t_2 – время генерации второго лазера.

Для оценки вклада необратимых фотохимических реакций в ΔD_1^T мы, во-первых, определяли изменение заселенности основного S_0 состояния в результате двухквантового возбуждения образцов, во-вторых, исследовали кинетику наведенного поглощения в различных участках спектра. Концентрация молекул в основном состоянии определялась по просветлению длинноволновой (500-540 нм) полосы поглощения красителей. Как и ожидалось, в кинетической кривой убыли просветления образцов также наблюдается ступенчатое изменение интенсивности зондирующего луча (рис. 1, б). Оптическая плотность $S_0 \rightarrow S_1$ поглощения, после окончания импульса излучения с длиной волны λ_2 , увеличивается на величину ΔD_0^S . Очевидно, если наблюдаемые изменения концентрации красителей Δn в основном S_0 и триплетном T_1 состояниях одинаковы, т. е. $\Delta n^T = \Delta n^S$, то образования побочных продуктов через ВЭВТ уровни не происходит. Для исследованных красителей в пленках ПВС, при описанных условиях заселения T_m уровней, данное условие выполняется.

Отсутствие необратимых фотохимических превращений и Т-Т переноса энергии позволяют связать уменьшение концентрации Δn^T молекул красителей с эффективной $T_m \rightarrow S_1$ ИКК. Ранее было показано [7-8], что обратная интерконверсия в S_1 состояние сопровождается возникновением активированной флуоресценции (АФ). Ступенчатое изменение оптической плотности ΔD_1^T Т-Т поглощения имеет такие же временные характеристики, как и АФ. В пользу предположения о том, что ΔD_1^T связано с $T_m \rightarrow S_1$ переходами указывает одинаковый характер зависимости относительного изменения интенсивности $I_{AF}^{omn}(P_2)$ и $\Delta D_T^{omn}(P_2)$ от плотности мощности излучения с длиной волны λ_2 .

Величина ΔD_1^T , при данной концентрации молекул в триплетном состоянии, с одной стороны, будет тем больше, чем выше квантовый выход $\Phi_{T_m S_1}$ обратной $T_m \rightarrow S_1$ ИКК, с другой стороны, она зависит от доли частиц, которые в результате циклического процесса $T_1 \rightarrow T_m \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$ вновь возвращаются на исходный T_1 уровень.

На рис. 2 приведена диаграмма энергетических состояний молекул и показаны внутримолекулярные переходы при двухквантовом возбуждении. Для констант, определяющих скорости переходов между различными уровнями, использованы следующие обозначения: σ_{ij} – сечение поглощения $S_i \rightarrow S_j$; σ_{ij}^T – аналогичные сечения переходов между триплетными уровнями; K_{ij} и K_{ij}^T – полные скорости переходов $S_i \rightarrow S_j$ и $T_i \rightarrow T_j$ соответственно; $K_{S_i T_j}$ и $K_{T_i S_j}$ – скорости $S_i \rightarrow T_j$ и $T_i \rightarrow S_j$ синглет-триплетной и обратной интерконверсии.

Скорости изменения заселенности нижних возбужденных электронных уровней S_1 и T_1 существенно ниже аналогичных скоростей для высоковозбужденных состояний S_n и T_m , а также скоростей релаксации K_{iv} по колебательным подуровням всех состояний (на диаграмме не показаны):

$$K_{n1}, K_{m1}^T, K_{iv}, K_{iv}^T \gg K_{T_1 S_0}, K_{S_1 T_1}, K_{10}, \sigma_{ij} I, \frac{1}{I} \frac{dI}{dt}, \quad (1)$$

где I – интенсивность возбуждающего излучения.

Указанные соотношения между релаксационными константами основываются на большом количестве экспериментальных данных (см., например, обсуждение этого вопроса в [1, 13] и приведенные там ссылки).

Из (1) следует, что переходы осуществляются из колебательно-равновесных электронных синглетных и триплетных состояний молекул. Заселенности высоких S_n и T_m уровней малы, хотя нижние возбужденные S_1 и T_1 уровни могут быть насыщенными. Условие (1) позволяет также не учитывать поглощение из высоких S_n и T_m состояний и ограничиться схемой уровней и переходов, представленных на рис. 2.

Учитывая, что при нормальных условиях скорость релаксации фазы в электронно-возбужденных состояниях органических хромофоров значительно превосходит скорость прочих релаксационных процессов [14-15], будем рассматривать ступенчатый двухквантовый процесс как некогерентный и используем для его описания скоростные уравнения.

Полная система балансных уравнений для количественного анализа экспериментальных результатов имеет вид:

$$\frac{dn_1^T}{dt} = K_{T_m T_1} n_m^T + K_{S_1 T_1} n_1 - (\sigma_{1m}^T I + K_{T_1 S_0} + K_{T_1 S_1}) n_1^T$$

$$\frac{dn_m^T}{dt} = \sigma_{1m}^T I n_1^T - (K_{T_m T_1} + K_{T_m S_1}) n_m^T + K_{T_m S_1} n_n \quad (2)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = K_{T_m S_1} n_m^T - (K_{S_1 T_1} + K_{S_1 S_0} - \sigma_{1n} I) n_1 + K_{T_1 S_1} n_1^T,$$

где I – интенсивность (в фотон/см²·с) лазерного излучения, возбуждающего молекулы красителей в триплетном состоянии.

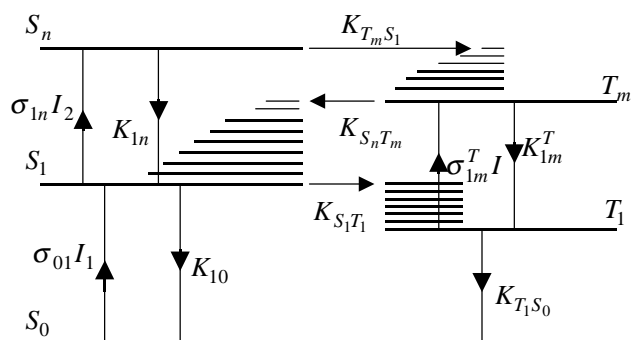


Рисунок 2. Диаграмма энергетических уровней и внутримолекулярные переходы в молекулах при двухквантовом возбуждении

Пренебрегая гибелью T_1 молекул за время импульса, исключим слагаемые $(K_{T_1 S_0} + K_{T_1 S_1}) n_1^T$ и $K_{T_1 S_1} n_1^T$. Кроме того, при плотности мощности излучения $P_2 \leq 10$ МВт/см², для исследованных соединений, на основании (1), можно не учитывать $S_1 \rightarrow S_n$ поглощение. Тогда система (2) упрощается

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -\sigma_{1m}^T I n_1^T + K_{T_m T_1} n_m^T + K_{S_1 T_1} n_1$$

$$\frac{dn_m^T}{dt} = \sigma_{1m}^T I n_1^T - (K_{T_m T_1} + K_{T_m S_1}) n_m^T \quad (3)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = K_{T_m S_1} n_m^T - (K_{S_1 T_1} + K_{S_1 S_0}) n_1$$

Второе и третье уравнения системы можно решать в квазистационарном приближении. Это приближение оправдано, если вспомнить, что длительность импульса второго лазера $\tau_{\text{имп}} \sim 10\text{-}30$ нс, что много больше времени жизни T_m и S_1 состояний исследованных молекул. Из второго и третьего уравнений (3) находим

$$n_m^T = \varphi_{T_m S_1} \frac{\sigma_{1m}^T I}{K_{T_m S_1}} n_1^T, \quad (4)$$

$$n_1 = \varphi_{T_m S_1} \varphi_{S_1 T_1} \frac{\sigma_{1m}^T I}{K_{S_1 T_1}} n_1^T. \quad (5)$$

где $\varphi_{T_m S_1} = K_{T_m S_1} / (K_{T_m S_1} + K_{T_m T_1})$,

$$\varphi_{S_1 T_1} = K_{S_1 T_1} / (K_{S_1 T_1} + K_{S_1 S_0}).$$

Далее, из (3), получаем

$$\frac{dn_1^T}{dt} = -\sigma_{1m}^T I \varphi_{T_m S_1} (1 - \varphi_{S_1 T_1}) n_1^T. \quad (6)$$

Откуда находим разность $\Delta n^T = n_1^T - n_2^T$, пропорциональную величине ступени ΔD_1^T

$$\Delta n^T = n_1^T [1 - \exp(-\sigma_{1m}^T I \varphi_{T_m S_1} (1 - \varphi_{S_1 T_1}) \tau_{\text{имп}})], \quad (7)$$

здесь n_1^T и n_2^T – концентрация молекул в триплетном состоянии до и после возбуждения образца излучением второго лазера соответственно. Как и ожидалось, величина ΔD_1^T увеличивается с ростом $\varphi_{T_m S_1}$ и падает при возрастании $\varphi_{S_1 T_1}$.

Из (7) для квантового выхода обратной $T_m \rightarrow S_1$ ИКК получаем

$$\varphi_{T_m S_1} = \frac{1}{\sigma_{1m}^T I (1 - \varphi_{S_1 T_1}) \tau_{\text{имп}}} \ln \frac{n_1^T}{n_2^T}. \quad (8)$$

Отношение n_1^T / n_2^T можно заменить отношением интенсивностей Т-Т поглощения до и после воздействия на систему излучением лазера с длиной волны λ_2 .

В таблице 1 приведены рассчитанные значения величин $\varphi_{T_m S_1}$ для исследованных красителей. Данные о $\varphi_{S_1 T_1}$ заимствованы из работы [16].

Таблица 1.

Вещество	I , фотон/(см ² ·с)	$\sigma_{1m}^T \cdot 10^{16}$, см ²	λ_2 , нм	n_1^T / n_2^T	$\varphi_{S_1 T_1}$	$\varphi_{T_m S_1}$
Эритрозин	$3 \cdot 10^{25}$	1,12	600	1,92	0,98	0,97
БР	$3 \cdot 10^{25}$	1,12	600	1,70	0,98	0,79
Эозин	$3 \cdot 10^{25}$	0,21	600	1,65	0,71	0,27
ДБФ	$3 \cdot 10^{25}$	0,11	600	1,24	0,49	0,13

Согласно (7) экспериментально надежно зарегистрировать изменения Δn^T можно только для соединений, у которых величины $\varphi_{T_m S_1} \sim 0,1$ и выше (разумеется, при прочих реальных значениях параметрах). Так, для большой группы ароматических углеводородов, у которых $\varphi_{T_m S_1} \sim 10^{-4}\text{-}10^{-5}$, изменения оптической плотности $\Delta D_1^T \ll 1$ и использовать для измерения $\varphi_{T_m S_1}$ данный метод не представляется возможным. Мы также экспериментально не обнаружили каких-либо изменений оптической плотности Т-Т поглощения у родулиновых и акридиновых красителей [17] после возбуждения триплетных состояний названных молекул излучением с частотами 18100-14400 см⁻¹. У акридиновых и родулиновых красителей в ПВС нам не удалось уверенно зарегистрировать и АФ, несмотря на то, что, возбуждающее излучение совпадает с максимумом Т-Т поглощения молекул и высокие T_m уровни заселяются очень эффективно. Однако для таких соединений зондирование полос $T_1 \rightarrow T_m$ и $S_0 \rightarrow S_1$ поглощения при

двухквантовом возбуждении позволяет оценивать эффективность необратимого переноса энергии и фотохимических реакций с участием ВЭВТС молекул. Если при этом $\Delta I^T = \Delta I^S$, то величина ΔD_1^T позволит оценить эффективность необратимого переноса энергии

фото возбуждения на молекулы окружения. Если $\Delta I^T \neq \Delta I^S$, то отношение изменения концентрации в основном и триплетном состояниях позволяет определить квантовый выход необратимой фотохимической реакции.

Список использованной литературы:

1. Непорент Б.С. В кн.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах. – Л.: Наука, 1977, с. 9.
2. Keller R.A. Excited triplet-singlet intersystem crossing // Chem. Phys. Lett., 1969, V.3, №1, P.27-29.
3. Kobayashi S., Kikuchi K., Kokubun H. Nonradiative relaxation processes of the higher excited triplet states of anthracenes studied by a double excitation method // Chem. Phys., 1978, V.27, №3, P.399-407.
4. Fukumura H., Kikuchi K., Kokubun H. Temperature effect on inverse ($T_n \rightarrow S_1$) intersystem crossing // Chem. Phys. Lett., 1982, V.92, №1, P.29-32.
5. Борисевич Н.А., Болотько Л.М., Дорохин А.В., Суходола А.А. Активированная электронным триплет-триплетным поглощением флуоресценция паров сложных молекул // Опт. и спектр., 1987, Т.63, в.5, с. 1036-1040.
6. Болотько Л.М., Дорохин А.В., Суходола А.А. О релаксации высоких триплетных состояний сложных молекул в растворах // ДАН БССР, 1987, Т.31, №8, с. 699-702.
7. Кещле Г.А., Левшин Л.В., Лантух Ю.Д., Летуа С.Н. Исследование интеркомбинационных переходов в молекулах люминофоров методами двухфотонного возбуждения и динамической голографии // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1990, Т.54, №3, с. 473-479.
8. Летуа С.Н. Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук., М., МГУ, 1991.
9. Reindl S., Penzkofer A. Higher excited-state triplet-singlet intersystem crossing of some organic dyes // Chem. Phys., 1996, V.211, P.431-439.
10. Redmond R.W., Kochevar I.E., Kreig M., Smith G., McGimpsey W.G. Excited State Relaxation in Cyanine Dyes: A Remarkably Efficient Reverse Intersystem Crossing from Upper Triplet Levels // J. Phys. Chem. A, 1997, V.101, P. 2773-2777.
11. Алфимов М.В., Батеха И.Г., Смирнов В.А. Перенос энергии с высоких триплетных уровней // ДАН СССР, 1969, Т.185, №3, с. 626-628.
12. Smirnov V.A., Nazarov V.B., Gerko V.I., Alfimov M.V. Triplet-triplet energy transfer from aromatic to saturated compounds // Chem. Phys. Lett., 1975, V.34, №3, P.500-502.
13. Штокман М.И. Кинетика двухфотонного возбуждения примесных центров в конденсированной среде // ЖЭТФ, 1984, Т.87, в.1, с. 84-99.
14. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. – М.: Наука, 1983.
15. Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. – М.: Наука, 1987.
16. Чибисов А.К., Карякин А.В. Элементарные фотопроцессы в окислительно-восстановительных превращениях красителей // Молекулярная фотоника. – Л.: Наука, 1970, с. 231-244.
17. Летуа С.Н., Никиян А.Н. Свойства высоких триплетных состояний молекул акридиновых красителей // Материалы Международной конференции "Учебная, научно-производственная и инновационная деятельность высшей школы в современных условиях", Оренбург, 2001, с. 348-349.