

УДК 535.372+535.373.1 : 539.19

ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛОГО АТОМА НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННУЮ ЗАМЕДЛЕННУЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Г. А. Кецле, Л. В. Левшин и Ю. А. Сойников

На примере молекул красителей эозина и эритрозина исследовано влияние внутреннего и внешнего тяжелого атома (ВТА) на их термостимулированную замедленную флуоресценцию и фосфоресценцию в водных и спиртовых растворах при комнатной температуре. Сопоставлены между собой отношения констант скоростей интеркомбинационной конверсии (ИКК) в триплетное состояние и обратной ИКК из триплетного (T_1) в возбужденное синглетное состояние (S_1) молекул красителей. Установлено, что в присутствии ВТА в растворах возрастание интенсивности фосфоресценции эозина и эритрозина происходит за счет уменьшения выхода мономолекулярной безызлучательной дезактивации их триплетных состояний. Получены экспериментальные данные, указывающие на то, что внешний эффект тяжелого атома проявляется также на термически стимулированной обратной ИКК из T_1 - в S_1 -состояние молекул красителей. Показано, что при одних и тех же условиях соли KJ и LiBr оказывают большее влияние на ИКК в молекулах эритрозина, содержащего 4 атома йода.

Многочисленные исследования показывают, что наличие внутреннего тяжелого атома усиливает спин-орбитальное взаимодействие в молекуле, результатом которого является увеличение интенсивности ее синглет-триплетного поглощения ($T_1 \leftarrow S_0$) и фосфоресценции ($T_1 \rightarrow S_0$). Аналогичное влияние на интеркомбинационные переходы оказывают и внешние тяжелые атомы [1, 2]. Однако, несмотря на установление чисто электронной природы этого возмущения [3], механизм влияния внешнего тяжелого атома на эффективность запрещенных по спину переходов пока еще до конца не выяснен [4]. К настоящему времени выполнено значительное число работ, посвященных исследованию роли внешнего тяжелого атома в процессе заселения триплетных уровней ($S_1 \rightarrow T_1$) [5-9]. В то же время имеется очень мало данных о влиянии внутреннего тяжелого атома на интеркомбинационные переходы молекул с триплетного в их возбужденное синглетное состояние ($S_1 \leftarrow T_1$) и практически нет сведений о влиянии внешнего тяжелого атома на термически стимулированную замедленную флуоресценцию.

Настоящая работа была поставлена с целью изучения влияния внутреннего и внешнего тяжелого атома на тепловую активацию триплет-синглетных ($S_1 \leftarrow T_1$) интеркомбинационных переходов и фосфоресценцию. Весьма удобными объектами для такого рода исследований являются молекулы эозина и эритрозина.

Так как в работе основное внимание уделяется сопоставлению эффективности интеркомбинационных переходов в молекулах эритрозина и эозина в зависимости от свойств растворителей и присутствия в них молекул, содержащих тяжелые атомы, ограничимся рассмотрением отношений констант скорости интеркомбинационной конверсии (ИКК) и интенсивностей замедленной флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции красителей в этих условиях.

Согласно [10, 11] в водных растворах квантовый выход флуоресценции ($\varphi_{фл}$) у молекул эозина \sim в 9 раз больше, чем у эритрозина. Молекулы этих красителей отличаются друг от друга только тяжелыми атомами. Эритрозин со-

держит 4 атома йода, а эозин 4 атома брома. Поэтому существенно меньшее значение $\varphi_{\text{фл}}$ у молекул эритрозина может быть приписано большему возмущению спин-орбитального взаимодействия, вызываемого тяжелыми атомами йода красителя. Отмеченное различие во влиянии внутренних тяжелых атомов должно отразиться на величинах констант скорости ИКК из возбужденного синглетного (S_1) в триплетное (T_1) состояния молекул красителей. Оценим отношение констант скорости ИКК из S_1 - в T_1 -состояние для молекул эритрозина ($K_{ST}^{\text{эп}}$) и эозина ($K_{ST}^{\text{э}}$). Если воспользоваться значением квантовых выходов (φ_{ST}) интеркомбинационного перехода в T_1 -состояние и времени жизни ($\tau_{\text{фл}}$) молекул красителей в состоянии S_1 , взятых из [10-12], то искомое отношение для водных растворов будет составлять

$$\frac{K_{ST}^{\text{эп}}}{K_{ST}^{\text{э}}} = \frac{\varphi_{ST}^{\text{эп}} \tau_{\text{фл}}^{\text{э}}}{\varphi_{ST}^{\text{э}} \tau_{\text{фл}}^{\text{эп}}} = 11.$$

Можно ожидать, что различие факторов спин-орбитальной связи в молекулах эритрозина и эозина будет проявляться и в эффективности термостимулированных интеркомбинационных переходов ($S_1 \sim T_1$).

Термическая активация из T_1 - в S_1 -состояние происходит по схеме



где T_1^* в отличие от T_1 — молекула в триплетном состоянии, у которой заселен высокий колебательный уровень. При этом концентрация триплетных молекул в возбужденном колебательном состоянии $[T_1^*]$ определяется соотношением [13]

$$[T_1^*] = [T_1] e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{RT}}, \quad (2)$$

где ΔE_{ST} — энергия активации, равная по величине энергии расщепления S_1 - и T_1 -уровней молекулы, $[T_1]$ — концентрация триплетных молекул, T — температура в К, R — универсальная газовая постоянная. Излучательная дезактивация заселяемых по схеме (1) молекул в S_1 -состоянии приводит к возникновению термостимулированной замедленной флуоресценции. При данной температуре раствора интенсивность ЗФ молекул красителей определяется выражением

$$I_{\text{з. фл}} = K_{TS} \varphi_{\text{фл}} [T_1^*] = K_{TS} \varphi_{\text{фл}} [T_1] e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{RT}}. \quad (3)$$

Ранее [14] нами было показано, что в водных растворах отсутствует триплет-триплетная аннигиляция (ТТА) молекул исследуемых красителей. В этих условиях их ЗФ полностью определяется процессом (1). Проводя измерения интенсивности ЗФ ($I_{\text{з. фл}}^{\text{эп}}$ и $I_{\text{з. фл}}^{\text{э}}$) и концентрации триплетных молекул эритрозина $[T_1]^{\text{эп}}$ и эозина $[T_1]^{\text{э}}$ в триплетном состоянии в определенные моменты времени после инициирования импульсного фотовозбуждения, можно найти с помощью формулы (3) отношение констант скорости $K_{TS}^{\text{эп}}/K_{TS}^{\text{э}}$ термически активированной обратной ИКК из T_1 - и S_1 -состояния красителей

$$\frac{K_{TS}^{\text{эп}}}{K_{TS}^{\text{э}}} = \frac{I_{\text{з. фл}}^{\text{эп}} \varphi_{\text{фл}}^{\text{э}} [T_1]^{\text{э}}}{I_{\text{з. фл}}^{\text{э}} \varphi_{\text{фл}}^{\text{эп}} [T_1]^{\text{эп}}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (4)$$

где $\Delta E = \Delta E_{ST}^{\text{э}} - \Delta E_{ST}^{\text{эп}}$ — разность энергий синглет-триплетного ($S_1 - T_1$) расщепления уровней молекул эозина и эритрозина. Вычисления показывают, что в водном растворе отношение $K_{TS}^{\text{эп}}/K_{TS}^{\text{э}} \approx 7$. Различие величин отношения констант скоростей прямого $K_{ST}^{\text{эп}}/K_{ST}^{\text{э}}$ и обратного $K_{TS}^{\text{эп}}/K_{TS}^{\text{э}}$ интеркомбинационного перехода между S_1 и T_1 состояниями можно объяснить существенным расхождением точности определения величин $\varphi_{\text{фл}}$, φ_{ST} , $\tau_{\text{фл}}$ и ΔE_{ST} молекул красителей.

Сделаем количественную оценку констант скорости K_{ST} и K_{TS} для эритрозина

в водных растворах. Согласно [10-12], квантовый выход φ_{ST} и время жизни $\tau_{\text{фл}}$ молекул красителя равны соответственно $\varphi_{ST} \approx 1.07 \pm 0.13$ и $\tau_{\text{фл}} \approx 1.1 \cdot 10^{-10}$ с. Так как квантовый выход его флуоресценции в водном растворе составляет $\varphi_{\text{фл}} \approx 0.02$ [10], при вычислении K_{ST} целесообразно пользоваться значением φ_{ST} , не превышающим 0.98. Учитывая это, находим, что $K_{ST} = \varphi_{ST}^{\text{сп}} / \tau_{\text{фл}} \approx 8.9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Оценим теперь величину константы скорости (K_{TS}) термостимулированной обратной ИКК из T_1 - в S_1 -состояние.

Интенсивность фосфоресценции ($I_{\text{фос}}$), как и интенсивность ($I_{\text{з.фл}}$) ЗФ (3), пропорциональна концентрации триплетных молекул [T_1] красителя

$$I_{\text{фос}} = [T_1] / \tau_p, \quad (5)$$

где τ_p — излучательное время жизни триплетных молекул. Поэтому соотношения (3) и (5) могут быть преобразованы к виду

$$\varphi_{\text{з.фл}} / \varphi_{\text{фос}} = \tau_p \varphi_{\text{фл}} K_{TS} e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{RT}}. \quad (6)$$

С целью определения K_{TS} было выполнено исследование зависимости $\ln(\varphi_{\text{з.фл}} / \varphi_{\text{фос}})$ от обратной величины температуры ($1/T$) раствора и построен график. Температуру водного ($pH=9$) раствора изменяли от 278 до 323 К. Концентрация эритрозина ($c=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) подбиралась таким образом, чтобы исключить влияние процесса ассоциации молекул красителя на результаты измерений. Из логарифмического графика находим, что

$$(\tau_p \varphi_{\text{фл}} K_{TS}) \approx 1.6 \cdot 10^6. \quad (7)$$

Из последнего равенства следует, что для определения K_{TS} необходимо знать величину τ_p для молекул красителя. Известно, что излучательное время жизни триплетных молекул определяется соотношением

$$\tau_p = \frac{\varphi_{ST} \tau_{\text{фос}}}{\varphi_{\text{фос}}}, \quad (8)$$

где $\tau_{\text{фос}}$ — измеряемое время жизни молекул в T_1 -состоянии. Для случая, когда концентрация эритрозина в водном растворе составляет $c=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $\tau_{\text{фос}} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ с. Квантовый выход фосфоресценции в этих условиях, как показано нами в [14], равен $\varphi_{\text{фос}} \approx 4.7 \cdot 10^{-2}$. В результате подстановки φ_{ST} , $\varphi_{\text{фос}}$ и $\tau_{\text{фос}}$ в формулу (8) получаем, что $\tau_p \approx 3.2 \cdot 10^{-2}$ с. Теперь с помощью соотношения (7) может быть сделана количественная оценка K_{TS} . Вычисления показывают, что для молекул эритрозина в водном ($pH=9$) растворе $K_{TS} \approx 2.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Полученные результаты позволяют заключить, что константы скорости K_{ST} и K_{TS} процессов $S_1 \rightarrow T_1^*$ и $S_1 \leftarrow T_1^*$ для молекул эритрозина имеют величину одного порядка.

В [14] отмечалось, что в спиртовых растворах эозина его ЗФ может считаться термостимулированной (1), если концентрация его триплетных молекул не превышает $c=10^{-7}$ моль/л. При более высоких концентрациях наряду с процессом (1) получает развитие триплет-триплетная аннигиляция, которая нарушает пропорциональную зависимость изменения интенсивности ЗФ от концентрации молекул красителя в T_1 -состоянии ($I_{\text{з.фл}} \sim [T_1]$).

В работе были произведены измерения ЗФ эозина и эритрозина с целью сопоставления их интегральных интенсивностей. Измерения проводились в пропиловом спирте при одинаковых концентрациях триплетных молекул красителей ($c=3 \cdot 10^{-8}$ моль/л). Оказалось, что в этом случае интегральная интенсивность спектра ЗФ эритрозина больше интенсивности спектра ЗФ эозина в 3.4 раза, несмотря на то, что квантовый выход флуоресценции в данных условиях, наоборот, в ~ 9 раз больше для молекул эозина, чем для эритрозина. Приведенные данные указывают на существенное различие вероятностей процессов ($S_1 \leftarrow T_1^*$) красителей.

Вычисления, выполненные с помощью выражения (4) показывают, что отношение констант скорости термостимулированной обратной ИКК из T_1 в S_1 состояние для молекул эритрозина и эозина составляет $K_{TS}^{sp}/K_{TS}^a \approx 19$. Аналогичные результаты были получены для отношения K_{TS}^{sp}/K_{TS}^a при использовании соотношения (6).

Таким образом, молекулы эритрозина, содержащие атомы иода, характеризуются значительно большей вероятностью как прямого, так и обратного интеркомбинационного перехода между уровнями S_1 и T_1 по сравнению с молекулами эозина, содержащими более легкие атомы брома.

Многие авторы считают, что излучательный путь дезактивации триплетного состояния молекул $T_1 \rightarrow S_0$ сильнее подвержен влиянию внешнего тяжелого атома (ВТА), чем безызлучательная ИКК в основное состояние $T_1 \rightarrow S_0$ [15-18]. Однако имеются работы [19], в которых высказывается противоположная точка зрения. Поэтому представлялось интересным выяснить этот вопрос на примере

хорошо изученного красителя — эритрозина.

Метод исследования, положенный в основу решения поставленной задачи сводится к сопоставлению относительных выходов фосфоресценции эритрозина при одинаковых концентрациях триплетных молекул, когда в один из растворов вводится соединение, содержащее тяжелый атом. На рис. 1 приведены кривые, характеризующие затухание T - T поглощения (кривая 1) и фосфоресценции (кривая 2) эритрозина в воде ($pH=9$), когда концентрация красителя составляла $c=6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. После введения в раствор КJ ($c=2 \times 10^{-3}$ моль/л) константа скорости дезактивации триплетного состояния эритрозина возрастает от $K=6.9 \times 10^3$ с $^{-1}$ до $K=1.03 \cdot 10^4$ с $^{-1}$. Из рис. 1 видно, что кривые падения опти-

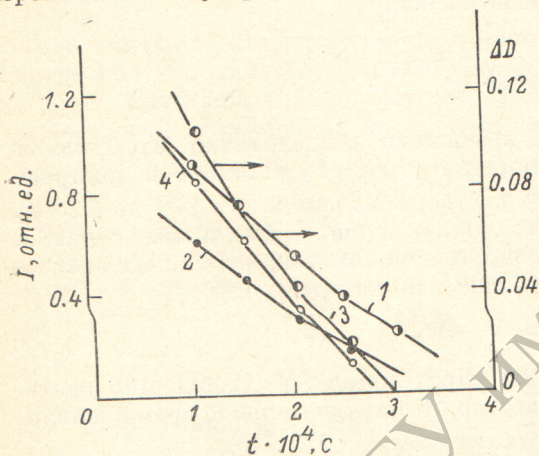


Рис. 1. Влияние ВТА на интенсивность T - T поглощения (1, 3) и фосфоресценции (2, 4) эритрозина ($c=6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в воде ($pH=9$) в присутствии (1, 2) и отсутствие (3, 4) КJ.

ческой плотности T - T поглощения эритрозина в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л КJ в растворе (кривая 3) и в его отсутствие (кривая 1) пересекаются в точке, соответствующей 150 мкс после инициирования импульсного фотовозбуждения. Это означает, что к указанному времени в обоих случаях достигается одинаковая концентрация триплетных молекул эритрозина в растворе. Так как ширина входной щели, расположение осветителя, кюветы и длина волны λ , на которой проводились измерения, оставались неизменными, то наблюдаемое увеличение интенсивности фосфоресценции ($I_{\text{фос}}^{sp}$) эритрозина в растворе, содержащем КJ (кривая 4), по сравнению с интенсивностью фосфоресценции ($I_{\text{фос}}$) его раствора, не содержащего соли (кривая 2), можно объяснить только увеличением квантового выхода ($\varphi_{\text{фос}}$) фосфоресценции. Вычисления показывают, что в рассматриваемом случае квантовый выход фосфоресценции под влиянием ВТА иода увеличивается приблизительно $I_{\text{фос}}^*/I_{\text{фос}} = \varphi_{\text{фос}}^*/\varphi_{\text{фос}} \approx 1.35$. Обращает на себя внимание, что возрастание интенсивности фосфоресценции, вызываемое КJ, осуществляется за счет уменьшения квантового выхода безызлучательной дезактивации триплетных состояний эритрозина. Вместе с тем, исследование концентрационной зависимости интенсивности фосфоресценции красителя показало, что квантовый выход излучательной ИКК триплетных состояний красителя в результате возмущающего действия ВТА увеличивается линейно, с ростом концентрации КJ в растворе, в пределах $10^{-5} - 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Проведение измерений при более высоких концентрациях ВТА оказалось невозможным из-за ограниченности временного разрешения импульсной установки. Аналогичная линейная зависимость для квантового выхода фосфоресценции

была найдена для спиртовых растворов эозина, содержащих различные добавки LiBr.

Рассмотрим теперь влияние ВТА на квантовый выход термически активированной обратной ИКК из триплетного T_1 в возбужденное синглетное состояние S_1 молекул красителей. Обнаружение данного эффекта следует ожидать только при высоких концентрациях соли, содержащей тяжелый атом ($c = 10^{-2}$ моль/л), так как концентрация триплетных молекул красителя, имеющего с возбужденным синглетным состоянием изомергические колебательные уровни, зависит от величины экспоненциального члена $\exp(-\Delta E/RT)$. В этой связи в качестве объекта исследования были взяты молекулы эозина ($c = 4 \cdot 10^{-8}$ моль/л), отличающиеся значительно большим временем жизни ($\tau \approx 10^{-2}$ с) триплетного состояния, чем триплетные молекулы эритрозина ($\tau \approx 6.5 \cdot 10^{-4}$ с). Исследование проводилось в растворах пропилового спирта, в которых наряду с возрастанием квантового выхода ЗФ и времени жизни триплетного состояния молекул эозина в значительной мере ослаблено влияние рассеянного света на результаты измерений по сравнению с водными растворами.

На рис. 2 показано, как с увеличением LiBr в растворе происходит возрастание интенсивности ЗФ ($I_{з.фз}$) эозина (кривая 2) и его фосфоресценции ($I_{фос}$) (кривая 1), измеренных в максимумах спектров излучения при концентрации красителя $c = 4 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Концентрация триплетных молекул красителя, независимо от величины добавки LiBr в растворе, поддерживалась приблизительно одинаковой (кривая 3). Из рис. 2 видно, что с ростом концентрации соли интенсивности свечений эозина увеличиваются и практически достигают насыщения при $c = 1$ моль/л LiBr в растворе. Константы скорости дезактивации триплетного состояния молекул красителя, вычисленные по затуханию его ЗФ и фосфоресценции, приблизительно одинаковы и потому можно пренебречь вкладом ТТА в интенсивность ЗФ. Наблюдаемое увеличение интенсивности ЗФ красителя, при условии соблюдения равенства концентраций его триплетных молекул, удается объяснить только в том случае, если принять, что атомы брома оказывают возмущающее действие на триплетные молекулы эозина, вызывая увеличение вероятности обратного интеркомбинационного перехода в возбужденное синглетное состояние.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что как внутренние, так и внешние тяжелые атомы оказывают существенное влияние на термически активированный обратный интеркомбинационный переход с триплетного в возбужденное синглетное состояние эозина и эритрозина, увеличивая вероятность этого процесса. Дезактивация триплетного состояния красителей также подвержена возмущающему действию ВТА. При этом увеличение эффективности излучательной ИКК происходит за счет уменьшения квантового выхода безызлучательного интеркомбинационного перехода в основное электронное состояние молекул красителей.

Л и т е р а т у р а

- [1] M. Kasha. J. Chem. Phys., 20, 71, 1952.
- [2] С. Мак-Глинн, Т. А. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, 283, 328. «Мир», М., 1972.
- [3] G. Giachino, D. R. Kearus. J. Chem. Phys., 53, 3886, 1970.
- [4] G. Giachino, D. R. Kearus. J. Chem. Phys., 52, 2964, 1970.
- [5] T. Medinger, F. Wilkinson. Trans. Farad. Soc., 61, 620, 1965.
- [6] M. F. Thomasz, B. Stewens. Molecular Luminescence, 153. Ed. Lim. New York—Amsterdam, Benjamin, 1969.

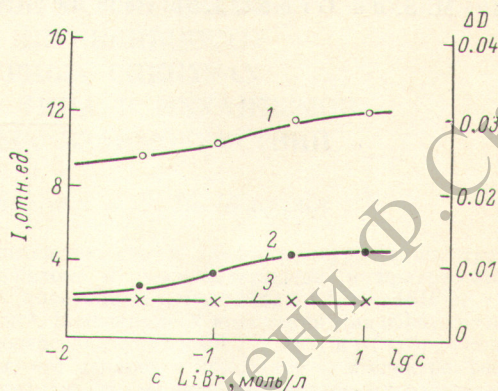


Рис. 2. Зависимость интенсивности ЗФ (2), фосфоресценции (1) и Т-Т поглощения (3) эозина ($c = 4 \cdot 10^{-8}$ моль/л) от концентрации LiBr в пропиловом спирте.

- [7] S. P. MaGlynn, J. Daigre, F. J. Smith. *J. Chem. Phys.*, **39**, 675, 1963.
[8] X. C. Багдасарьян, З. А. Синицына. *ДАН СССР*, **215**, 616, 1974.
[9] З. Р. Грабовский, Н. Садлей. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **37**, 4, 1973.
[10] Д. Барлгрон, Д. Койл. *Возбужденные состояния в органической химии*, 126. «Мир», М., 1978.
[11] P. G. Bowers, G. Porter. *Proc. Roy. Soc.*, **A299**, 348, 1967.
[12] G. Porter, E. S. Reid, C. Tredwell. *J. Chem. Phys. Lett.*, **29**, 469, 1974.
[13] С. Паркер. *Фотолюминесценция растворов*, 303. «Мир», М., 1972.
[14] Ю. А. Сойников, Г. А. Кецле, Л. В. Левшин. *Ж. прикл. спектр.*, **30**, 3, 1979.
[15] G. W. Robinson. *J. Molec. Spectr.*, **6**, 58, 1961.
[16] S. Siegel, H. S. Judeikis. *J. Chem. Phys.*, **42**, 3060, 1965.
[17] S. P. MaGlynn, M. J. Reynolds, G. W. Daigre, N. D. Christodayeas. *J. Phys. Chem.*, **66**, 2499, 1962.
[18] S. E. Webber. *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 466, 1967.
[19] M. S. de Groot, J. H. van der Waals. *Molec. Phys.*, **4**, 189, 1961.

Поступило в Редакцию 5 ноября 1980 г.