

УДК 547.972

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. А. КЕЦЛЕ, Л. В. ЛЕВШИН, Т. Д. СЛАВНОВА,
А. К. ЧИБИСОВ

О ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 2 IV 1971)

Исследование триплетных состояний молекул органических веществ и, в частности, красителей представляет интерес, поскольку, с одной стороны, сведения об эффективности интеркомбинационной конверсии, интенсивности триплет-триплетного (т.т.) поглощения и путях деградации энергии триплетного возбуждения важны для понимания закономерностей молекулярной энергетики ⁽¹⁾ и, с другой стороны, триплетные состояния являются важными промежуточными продуктами во многих фотохимических реакциях. Наконец, интенсивные исследования условий генерации жидкостных ОКГ стимулировали дополнительный интерес к изучению триплетных состояний красителей ⁽²⁾.

Известно, что энергия синглетного возбуждения деградирует в результате процессов флуоресценции, внутренней конверсии и интеркомбинационной конверсии. При отсутствии процесса миграции энергии и фотохимических реакций для квантовых выходов этих процессов выполняется соотношение

$$\Phi_f + \Phi_{vk} + \Phi_{nk} = 1.$$

Для родамина 6Ж $\Phi_f = 0,83$ ⁽²⁾, при этом соотношение между значениями Φ_{vk} и Φ_{nk} пока еще не совсем ясно. Определение области т.т. поглощения родамина 6Ж представляет также большой интерес в связи с выяснением причин срыва генерации лазерного излучения при накачке красителя от импульсных ламп.

Настоящая работа посвящена исследованию триплетного состояния молекул родамина 6Ж в растворах методом импульсного фотолиза ⁽³⁾. В работе были выполнены три серии измерений: в первой проведено прямое фотовозбуждение обескислороженных растворов красителя в воде, хлороформе и диметилсульфоксиде; во второй осуществлено сенсibilизированное ароматическими углеводородами (нафталин; антрацен; 1,2,5,6-дибензантрацен и нафтацен) возбуждение красителя; в третьей серии проведено прямое фотовозбуждение родамина 6Ж в растворе, содержащем тяжелые атомы (смеси хлороформа с бромформом). Во всех опытах было проведено наблюдение за появлением и исчезновением кратковременных изменений в спектре поглощения красителя.

Рассмотрим последовательно результаты этих трех серий экспериментов. В первом случае ожидалось, что прямое импульсное освещение растворов родамина 6Ж приведет к заселению триплетных уровней молекул красителя. При этом изменение в поглощении под действием фотоимпульса следовало бы рассматривать как результат т.т. поглощения. Однако импульсное облучение обескислороженных растворов красителя (10^{-6} — 10^{-5} мол/л) в воде, диметилсульфоксиде и хлороформе вспышкой с энергией до 500 дж (длительность $4 \cdot 10^{-5}$ сек.) не приводило к обратимым изменениям поглощения. Отсутствие спектральных изменений могло быть связано с низким квантовым выходом интеркомбинационной конверсии, малым значением коэффициента экстинкции т.т. поглощения или коротким

временем жизни ($\ll 4 \cdot 10^{-5}$ сек.) триплетного состояния. Для проверки этих предположений нами были выполнены спектральные измерения при сенсibilизированном возбуждении родамина 6Ж (вторая серия измерений).

Известно, что эффективное заселение триплетного уровня акцептора энергии, имеющего низкое значение квантового выхода интерконверсии $\Phi_{ик}$, может происходить в результате т.т. переноса энергии при различии в положении триплетных уровней донора и акцептора ($\Delta E = E_d - E_a \geq \geq 1000 \text{ см}^{-1}$) (^{4, 5}). Импульсное освещение обескислороженных растворов родамина 6Ж (акцептор, $C = 5 \cdot 10^{-6}$ мол/л) в воде в присутствии нафталина (донор, $C = 2 \cdot 10^{-4}$ мол/л, $E_d = 21300 \text{ см}^{-1}$) в полосе поглощения нафталина приводило к появлению кратковременных спектральных изменений. Аналогичные результаты были также получены и при использовании других доноров триплетной энергии — 1,2,5,6-дибензантрацена ($E_d = 18250 \text{ см}^{-1}$) и антрацена ($E_d = 14700 \text{ см}^{-1}$). Некоторые спектры т.т. поглощения родамина 6Ж при сенсibilизированном заселении триплетного уровня приведены на рис. 1, 1, 2. Независимость характера спектров поглощения от природы донора триплетной энергии и растворителя (вода, диметилсульфоксид, хлороформ) показывает, что наблюдаемые кратковременные изменения в спектре поглощения родамина 6Ж при воздействии фотоимпульса связаны с молекулами красителя. Вместе с тем подобных изменений в поглощении родамина 6Ж не происходит при его сенсibilизации нафтаценом ($E_d = 10250 \text{ см}^{-1}$).

Полученные результаты позволяют считать, что спектр поглощения родамина 6Ж, полученный при сенсibilизированном заселении триплетного уровня, обусловлен т.т. поглощением этого красителя, а также позволяют оценить расположение первого триплетного уровня родамина 6Ж: $10250 \text{ см}^{-1} < E_t < 14700 \text{ см}^{-1}$. Это значение согласуется со значением $E_t = 14500 \text{ см}^{-1}$ для родамина С (⁶).

Результаты по т.т. переносу энергии с участием родамина 6Ж указывают на возможность спектральной регистрации триплетного поглощения красителя при накоплении концентрации триплетных молекул $\simeq 10^{-8}$ мол/л. Таким образом, можно сделать вывод о том, что отсутствие т.т. поглощения родамина 6Ж при прямом возбуждении красителя в воде и других растворителях обусловлено низким значением квантового выхода интерконверсии $\Phi_{ик}$. Этот вывод согласуется с косвенными данными о малой эффективности интерконверсии для родамина 6Ж в растворах (^{2, 7, 8}).

Увеличение $\Phi_{ик}$, сопровождающееся уменьшением Φ_f , может быть достигнуто в результате возмущающего действия тяжелых атомов (⁹). Такого эффекта можно было ожидать при использовании в качестве растворителя бромформа, которое должно привести к возрастанию $\Phi_{ик}$ родамина 6Ж и тем самым способствовать прямому заселению триплетного уровня этого красителя.

В третьей серии опытов было проведено прямое импульсное фотовозбуждение родамина 6Ж в бромформе и его смесях с хлороформом. В этих опытах наблюдалось появление спектра поглощения, очень близкого по форме со спектрами т.т. поглощения при сенсibilизированном заселении триплетного уровня родамина (рис. 1, 3).

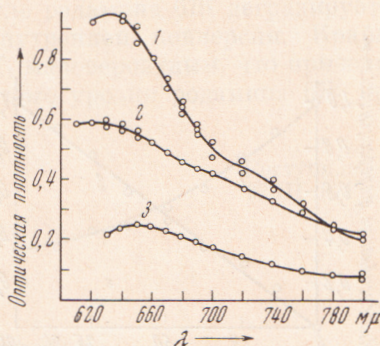


Рис. 1. Спектры триплет-триплетного поглощения родамина 6Ж ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ мол/л) при сенсibilизированном и прямом фотовозбуждении: 1 — в воде в присутствии нафталина ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ мол/л), 2 — в диметилсульфоксиде в присутствии нафталина ($C = 1,3 \cdot 10^{-4}$ мол/л), 3 — в бромформе

Возрастание значения $\Phi_{\text{ик}}$ при возмущающем действии тяжелых атомов может происходить за счет падения $\Phi_{\text{ф}}$. На рис. 2 приведены зависимости относительного падения интенсивностей флуоресценции и возрастания т.т. поглощения для родамина 6Ж при изменении концентрации бромформа в его смесях с хлороформом. Полученные результаты подтверждают правильность отнесения кратковременного поглощения к поглощению с триплетного уровня.

Специфическое воздействие среды на $\Phi_{\text{ик}}$ было обнаружено нами также при прямом возбуждении родамина 6Ж в матрице из поливинилового спир-

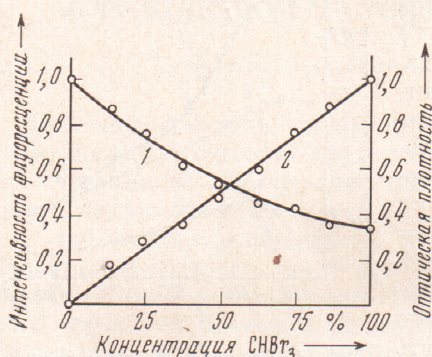


Рис. 2. Изменение относительных интенсивностей флуоресценции (1) и т.т. поглощения (2) родамина 6Ж ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ мол/л) от концентрации бромформа в его смесях с хлороформом

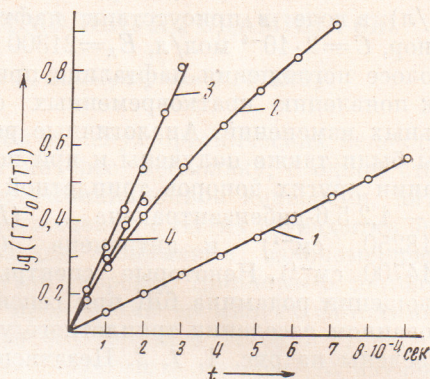


Рис. 3. Кинетика дезактивации триплетного состояния родамина 6Ж ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ мол/л): в водном растворе 1 — 20 Дж, 2 — 500 Дж, 3 — в бромформе, 4 — в диметилсульфоксиде в присутствии нафтацена ($C = 10^{-5}$ мол/л)

та (тонкие пленки). Наблюдаемый нами спектр т.т. поглощения красителя в этих условиях практически совпадает со спектрами т.т. поглощения в растворе (рис. 1) и спектром триплетных молекул родамина 6Ж в полиметилметакрилате (2).

Опыты, проведенные по прямому и сенсibilизированному возбуждению родамина 6Ж в воздушнонасыщенных растворах, показали, что O_2 полностью ингибирует спектральные изменения. Этот факт находится в полном согласии с известным свойством кислорода как эффективного тушителя триплетных состояний (1).

Известно, что энергия триплетного возбуждения молекул большинства органических соединений в жидких растворах деградирует в результате процессов внутренней конверсии, т.т. аннигиляции и самотушения (1). Изучение кинетики дезактивации триплетного состояния родамина 6Ж в воде и диметилсульфоксиде выявило наличие двух процессов: процесса мономолекулярной дезактивации (внутренней конверсии)



и бимолекулярного процесса (т.т. аннигиляции)



На рис. 3 приведены кривые кинетики дезактивации триплетных молекул родамина 6Ж при малых и больших энергиях накачки (20 и 500 Дж, сенсibilизированное возбуждение). Как следует из рис. 3, экспоненциальный закон уменьшения относительной концентрации триплетных молекул родамина 6Ж во времени после вспышки описывается прямой (кривая 1), из наклона которой к оси абсцисс находится значение константы $K_1 = 1,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ (водный раствор). С повышением концентрации триплетных молекул энергия накачки 500 Дж.) наблюдается отклонение от линейной за-

висимости (кривая 2), обусловленное вкладом бимолекулярного процесса тушения (K_2). Из рис. 3 также следует, что скорость обеднения триплетного уровня родамина 6Ж в бромойформе значительно выше (кривая 3); найденное из нее значение $K_1 = 5,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$. Уменьшение времени жизни триплетного состояния родамина 6Ж наблюдается также в присутствии $1 \cdot 10^{-5}$ мол/л нафтацена (кривая 4). В данном случае тушение триплетного состояния происходит в результате т.т. переноса энергии между молекулами родамина 6Ж и нафтацена.

Таким образом, из приведенных результатов можно заключить, что энергия синглетного возбуждения в молекуле родамина 6Ж деградирует в результате процессов флуоресценции и внутренней конверсии. Крайне низкое значение $\Phi_{\text{ик}}$ делает переход $S_1^* \rightarrow T_1$ маловероятным, что приводит к малой эффективности заселения триплетного уровня родамина 6Ж при прямом фотовозбуждении в растворе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 III 1971

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967. ² В. В. Snavely, Proc. IEEE, 57, 1374 (1969). ³ А. К. Чибисов, А. В. Карякин, Оптика и спектроскопия, 15, 636 (1963). ⁴ В. Л. Ермолаев, УФН, 80, 3 (1963). ⁵ G. Porter, F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. A, 264, 1 (1961). ⁶ K. W. Chambers, D. B. Kearns, J. Phys. Chem., 72, 4718 (1968). ⁷ А. В. Аристов, Д. А. Козловский, Ю. С. Маслюков, Оптика и спектроскопия, 27, 1009 (1969). ⁸ А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков, Журн. прикл. спектроскоп., 8, 1004 (1970). ⁹ M. Kasha, Disc. Farad. Soc., № 9, 14 (1950).