

ТРИПЛЕТ-СИНГЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С КРАСИТЕЛЯМИ

А.С. Аверюшкин, Н.Д. Жевандров

Исследовано собственное и сенсibilизированное послесвечение основы и примеси в кристаллах солей органических кислот с примесью красителей. Анализ спектров и кинетики люминесценции при разных температурах позволил установить кроме триплет-триплетного переноса наличие безызлучательного переноса энергии с триплетного уровня основы на синглетный уровень примеси.

Для изучения переноса энергии возбуждения по триплетным уровням в настоящей работе использовались примесные молекулярные кристаллы, в которых фосфоресценцией обладают и основа, и примесь. Классическими объектами, на которых давно и подробно [1-5] изучена фосфоресценция с триплетных уровней, являются красители, обладающие в растворах большими выходами флуоресценции, а в жестких стеклообразных средах яркой и длительной (~ 1 с) фосфоресценцией.

Для исследований выбраны монокристаллы солей ортосульфобензойной кислоты, выращенные из водных растворов и активированные ($c \approx 10^{-4}$ г/г) красителями, также растворимыми в воде и обладающими яркой фосфоресценцией в стеклообразных средах, в частности, монокристаллы цезиевой соли ортосульфобензойной кислоты (Cs-ОСБК) с примесью красителя бензофлавина.

Интересными свойствами этой пары являются: расположение энергетических уровней основы и примеси, позволяющее изучать перенос с триплетного уровня основы на триплетный и на синглетный уровни примеси; существенное различие времен жизни триплетных уровней основы и примеси; достаточное спектральное разделение полос поглощения и люминесценции, позволяющее селективно возбуждать основу и примесь и отдельно изучать затухание фосфоресценции основы, фосфоресценции примеси и замедленной флуоресценции примеси.

Данные по флуоресценции и фосфоресценции бензофлавина в растворах имеются в [6]. Для красителей характерно сравнительно близкое расположение синглетного и триплетного уровней ($\Delta E \approx 8-9$ ккал). Поэтому при комнатной температуре переход с триплетного на первый синглетный уровень у них происходит за счет тепловой активации [3,5]. Послесвечение с $\tau \approx 1$ с состоит из двух полос: совпадающей со спектром быстрой флуоресценции (α -полоса) и сдвинутой в длинноволновую сторону (β -полоса). При низких температурах проявляется только β -полоса. Сказанное относится и к бензофлавиону.

Кристаллы цезиевой соли ортосульфобензойной кислоты относятся к ромбо-пирамидальному классу ромбической сингонии. Соотношение постоянных решетки $a:b:c = 0,65:1,0:1,18$ [7]. Примесные монокристаллы вырастают в виде однородных совершенных пластин с отчетливой огранкой, равномерно окрашенные и равномерно люминесцирующие.

Нормированные спектры люминесценции чистого беспримесного кристалла Cs-ОСБК и примесного кристалла с бензофлавином при комнатной температуре и температуре жидкого азота приведены на рис. 1. Селективное возбуждение основы производилось светом ртутной лампы с $\lambda_B = 313$ нм, примеси — $\lambda_B = 436$ нм.

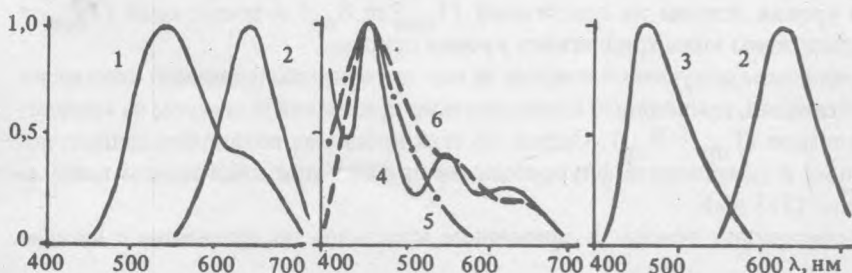


Рис. 1. Спектры люминесценции (в отн. единицах) монокристалла цезиевой соли ортосульфобензойной кислоты: чистой — $T = 77$ К (3), 293 К (5), послесвечение, $\lambda_B = 313$ нм; с примесью бензофлавина при $\lambda_B = 313$ нм — под возбуждением (4), послесвечение (6); при $\lambda_B = 436$ нм, $T = 77$ К (2), 293 К (1).

Из рис. 1 видно, что в послесвечении примесных кристаллов есть три полосы с максимумами $\lambda_H \approx 450, 550$ и 630 нм. Первая полоса – фосфоресценция основы, вторая – замедленная флуоресценция примеси, третья – фосфоресценция примеси.

Замедленная флуоресценция примеси при комнатной температуре проявляется как при возбуждении $\lambda_B = 313$ нм, так и при $\lambda_B = 436$ нм, а при температуре жидкого азота – только при $\lambda_B = 313$ нм. Фосфоресценция примеси присутствует при той и другой температуре и обоих видах возбуждения.

Для всех полос ($\lambda_H = 450, 550, 630$ нм) при той и другой температурах и двух видах возбуждения измерена кинетика затухания послесвечения (табл. 1, рис. 2). Законы затухания близки к экспоненциальному.

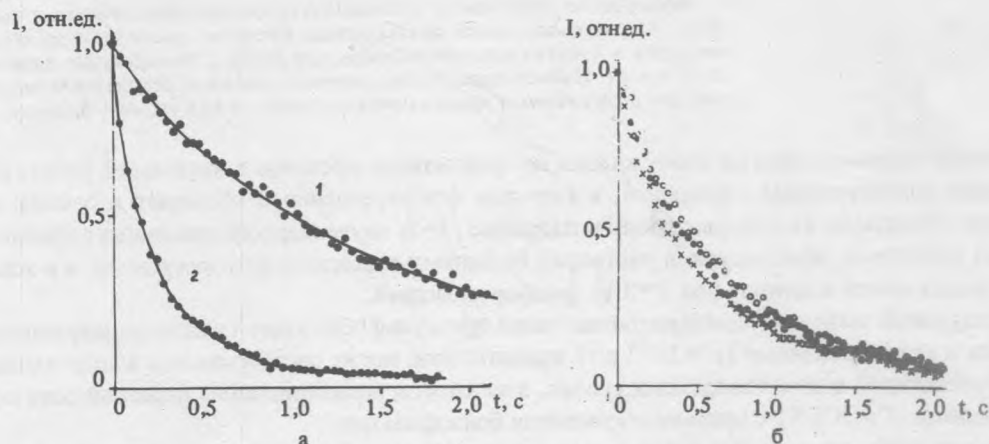


Рис. 2. Кривые затухания послесвечения монокристалла Cs-ОСБК ($T = 77$ К): а) 1 – чистого ($\lambda_B = 313$ нм, $\lambda_H = 450$ нм) и 2 – с примесью бензофлавина ($\lambda_B = 436$ нм, $\lambda_H = 630$ нм); б) с примесью бензофлавина при возбуждении светом с $\lambda_B = 313$ нм и $\lambda_H = 450$ нм (о); 550 нм (•); 630 нм (х).

Таблица 1

Характерные времена (в секундах) затухания послесвечения монокристаллов Cs-ОСБК (чистых (I) и с примесью бензофлавина (II))

Т, К	293			77			
	λ_H , нм	450	550	630	450	550	630
I $\lambda_B = 313$		0,84	–	–	1,64	–	–
II $\lambda_B = 313$		0,68	0,71	0,55	0,72	0,67	0,65
	$\lambda_B = 436$	–	0,08	0,08	–	–	0,38

Спектры и кинетика затухания послесвечения исследовались на автоматизированной спектрально-кинетической установке ТАИР-1 [8].

По изменению фосфоресценции основы в примесном кристалле по сравнению с чистым можно судить об энергии, ушедшей с триплетного уровня основы на синглетный ($T_{осн} \rightarrow S_{пр}$) и триплетный ($T_{осн} \rightarrow T_{пр}$) уровни примеси, которые расположены ниже триплетного уровня основы.

В примеси происходит перераспределение полученной энергии за счет интеркомбинационной конверсии ($S_{пр} \sim T_{пр}$), а также термической активации, приводящей к возвращению примесной молекулы из триплетного состояния в возбужденное синглетное ($T_{пр} \sim S_{пр}$). Судить об этих процессах позволяют данные, полученные из сравнения фосфоресценции и замедленной флуоресценции примеси при собственном возбуждении (436 нм) и сенсibilизированном (313 нм).

Уменьшение длительности фосфоресценции основы в примесном кристалле по сравнению с чистым

и возрастание длительности флуоресценции примеси при сенсбилизированном возбуждении по сравнению с собственным доказывают наличие переноса $T_{осн} \rightarrow T_{пр}$. Сравнение длительности замедленной флуоресценции и фосфоресценции примеси при этих же возбуждениях показывает, что кроме этого есть и перенос $T_{осн} \rightarrow S_{пр}$, приводящий к сенсбилизированной замедленной флуоресценции примеси, обусловленной также и термической активацией (α -фосфоресценция по старой терминологии).

Эксперименты показали, что при температуре жидкого азота этот последний процесс отсутствует и замедленная флуоресценция обусловлена только переносом $T_{осн} \rightarrow S_{пр}$. Причиной замедленной флуоресценцией примеси не является Т-Т аннигиляция. Это проверялось изменением уровня возбуждения. Соотношение интенсивностей трех указанных полос спектра послесвечения оставалось неизменным при значительном изменении интенсивности возбуждения.

Хотя перенос энергии между состояниями с разным спином относится к запрещенным, практически он существует, но с меньшей эффективностью, чем S-S и T-T переносы. В литературе описаны примеры S-T переноса [9], однако наличие T-S переноса в кристаллах установлено, по-видимому, впервые.

Для количественной оценки вероятностей упомянутых процессов воспользуемся балансными уравнениями:

при $T = 293 \text{ K}$, $\lambda_B = 313 \text{ нм}$,

$$\frac{dn}{dt} = -N/\tau_0 - \beta kN - \gamma kN, \quad \frac{dn}{dt} = -n/\tau_\phi + \beta kN + \psi s - an, \quad (1)$$

$$\frac{ds}{dt} = -s/\tau_s + \gamma kN - \psi s + an;$$

при $T = 77 \text{ K}$, $\lambda_B = 436 \text{ нм}$

$$\frac{dn}{dt} = -n/\tau_\phi + \psi s - an, \quad (2)$$

$$\frac{ds}{dt} = -s/\tau_s - \psi s + an.$$

Уравнения справедливы при $n \ll k$, что соответствует экспериментальным условиям, где k , N , n , s — абсолютные концентрации соответственно молекул примеси, триплетно-возбужденных молекул основы, примеси и синглетно-возбужденных молекул примеси; τ_0 , τ_s , τ_ϕ — времена жизни соответственно триплетно-возбужденных молекул основы и синглетно- и триплетно-возбужденных молекул примеси; β — вероятность переноса $T_{осн} \rightarrow T_{пр}$; γ — вероятность переноса $T_{осн} \rightarrow S_{пр}$; a — вероятность термической активации; ψ — вероятность интерконверсии в примеси. Система уравнений при $T = 77 \text{ K}$ не содержит an . Используя очевидные условия $\psi \ll \tau_s^{-1}$ и $s \ll n$, можно получить решения систем уравнений для условий эксперимента. Из соотношений интенсивностей полос в спектрах послесвечения и кинетических данных, учтенных в решениях уравнений (1), (2) при $T = 293$ и 77 K , получены соотношения: $(\gamma k + \beta k)/\tau_0^{-1} = 1,0:4,3$ ($T = 293 \text{ K}$) = $1,7:1,0$ ($T = 77 \text{ K}$); $\beta/\gamma = 1,7$ ($T = 77 \text{ K}$); $\beta k:\gamma k:\tau_0^{-1} = 1,7:1,0:1,9$ ($T = 77 \text{ K}$). Полученные соотношения подтверждают качественный вывод о высокой вероятности переноса $T_{осн} \rightarrow S_{пр}$ в данном кристалле.

Авторы благодарны Г.С. Беликовой, Т.В. Ильиных, Т.Н. Турской за приготовление образцов кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Terenin A. N. Acta physicochimica USSR, 18 (3), 220 (1943).
2. Wawilov S. I., Lewshin W. L. Z.f. Phys., 35, 920 (1926).
3. Свешников Б. Я. Изв. АН СССР, сер. физ., 13 (1), 67 (1949).
4. Jablonski A. Z.f. Phys., 94, 38 (1935).
5. Kasha M. Chem. Rev., 41 (2), 401 (1947).
6. Twarowska B. Acta phys. Polon., 4, 359 (1935).
7. Zirnsiebl H. Z.f. Krist. und Mineralog., 36, 117 (1902).
8. Аверюшкин А. С., Витухновский А. Г. Препринт ФИАН № 61, М., 1985.
9. Ермолаев В. Л. и др. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., Наука, 1977, гл. 5.

Поступила в редакцию 20 июля 1987 г.