

УДК 535.34

### СМЕШАННАЯ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНАЯ АННИГИЛЯЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И АНТРАЦЕНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

В. В. Брюханов, Г. А. Кецле, Л. В. Левшин, Л. К. Соколова

*(кафедра общей физики для физического факультета)*

Исследованы межмолекулярные взаимодействия между люминесцентными молекулами в водно-спиртовых растворах при импульсном возбуждении.

В последние годы в связи с интенсивным развитием лазерной техники особое значение приобретает изучение фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в активных лазерных средах. Это связано с тем, что в лазерах на красителях с плавно перестраиваемой частотой генерации стали применяться водно-органические растворы [1, 2]. О механизмах влияния компонент смеси на генерационные характеристики жидкостных лазеров пока известно очень мало. Ранее нами было установлено, что влияние внешнего тяжелого атома при дезактивации триплетного состояния молекул красителей может быть использовано для изучения структурирования водно-спиртовых растворов [3, 4]. Представляло значительный интерес получить дополнительную информацию о влиянии соотношения концентраций воды и спирта в смеси на фотофизические свойства красителей путем исследования аннигиляционных каналов преобразования энергии электронного возбуждения. Известно [5], что при столкновении возбужденных молекул в триплетном состоянии возникает смешанная и однородная триплет-триплетная аннигиляция, которая может быть зарегистрирована по возникновению замедленной флуоресценции (ЗФ). Поскольку эволюция спиновых состояний триплетных пар молекул протекает в контактных комплексах столкновения [6], эти процессы должны быть достаточно чувствительны к микро- и макроструктурированию раствора.

В данной работе изучались смешанная и аннигиляционная ЗФ антрацена и флуоресцеиновых красителей: эозина, эритрозина и бенгальской розы. Фотовозбуждение растворов осуществлялось в полосе поглощения красителей импульсными лампами ИФП-5000 через светофильтр ЗС-1 с энергией накачки 70 Дж. Экспериментальная установка, позволяющая проводить измерения ЗФ, была описана ранее в [5].

После импульсного возбуждения молекул эозина в растворе ( $C_3 = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) можно было зарегистрировать термостимулированную ЗФ ( $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм) и фосфоресценцию ( $\lambda_{\text{макс}} = 670$  нм) красителя, при этом ход интенсивностей ЗФ и фосфоресценции существенно зависел от соотношения воды и спирта в смеси.

На рис. 1 показано изменение относительных интенсивностей ЗФ (кривая 4) и фосфоресценции (кривая 5) эозина от концентрации пропанола. Измерения проводились при постоянной энергии накачки, что позволяло поддерживать постоянной концентрацию триплетных молекул красителя. Аналогичные измерения были проведены также для водно-спиртовых растворов эритрозина и бенгальской розы. Анализ зависимости интенсивности ЗФ и фосфоресценции красителей от содержания пропанола в смеси указывает на наличие процессов клат-

ратного (клеточного) структурирования смесей при малых концентрациях спирта в объеме ( $C_{сп} < 10\%$ ) и процессов пересольватации молекул красителей при содержании спирта более 80% объема [3]. В последнем случае наряду с термостимулированной ЗФ типа  $E$  возникает аннигиляционная ЗФ, что вызывает резкое увеличение интенсивности суммарной ЗФ раствора. Время затухания аннигиляционной ЗФ в два раза меньше времени затухания фосфоресценции  $\tau_{зф} = \frac{1}{2} \tau_{фос}$  [7].

Аналогичные результаты были получены при исследовании ЗФ водно-спиртовых растворов эозина в магнитном поле [8].

Наиболее интересные результаты были получены при исследовании ЗФ и фосфоресценции смеси флуоресцеиновых красителей и антрацена. При возбуждении в полосе поглощения красителей между триплетными молекулами в растворе возможны следующие процессы обмена энергией:



где  $S_0$ ,  $T$ ,  $S_1$  — основное синглетное, нижнее триплетное и первое синглет-возбужденное электронные состояния донора (Д) и акцептора (А) соответственно. При переходе из состояния  $S_1$  донора или акцептора в основное состояние возникает ЗФ с интенсивностью

$$I_{зф}^D = K_e [T^D] \varphi_f^D + (1/2) K_d \rho_{ТТ}^D [T^D]^2 \varphi_f^D, \quad (5)$$

$$I_{Азф}^A = (1/2) K_d \rho_{ТТ}^A [T^A]^2 \varphi_f^A, \quad (6)$$

$$I_{Сзф}^D = K_d \rho_{ДА} [T^D] [T^A] \varphi_f^D, \quad (7)$$

где  $AЗФ$  — аннигиляционная ЗФ,  $СЗФ$  — смешанная ЗФ,  $K_e$  — константа скорости затухания ЗФ типа  $E$ ,  $K_d$  — константа диффузии,  $\rho_{ТТ}^D$ ,  $\rho_{ТТ}^A$ ,  $\rho_{ДА}$  — вероятности образования возбужденных синглетных состояний молекул донора и акцептора;  $\varphi_f^D$ ,  $\varphi_f^A$  — квантовые выходы быстрой флуоресценции донора и акцептора. В приведенных соотношениях учтено, что у красителя — донора триплетной энергии имеет место ЗФ типа  $E$  (5), аннигиляционная ЗФ (6), а также смешанная ЗФ (7). Из [5] известно, что смешанная ЗФ в системе краситель — антрацен возникает только у красителей, имеющих низко расположенные триплетные уровни по сравнению с молекулами антрацена.

На рис. 1 представлен ход относительных интенсивностей аннигиляционной ЗФ (кривая 1) антрацена, смешанной ЗФ (кривая 2) и фосфоресценции (кривая 3) эозина. При концентрации спирта менее 2,5% в растворе аннигиляционная ЗФ антрацена не наблюдается ввиду плохой растворимости антрацена в воде. В интервале  $2,5\% < C_{сп} < 10\%$  ход интенсивности аннигиляционной ЗФ антрацена имеет характерный максимум, после чего увеличивается с ростом содержания спирта до 40%, в интервале  $C_{сп} = 40-70\%$  стабилизируется и вновь возрастает, начиная с  $C_{сп} = 80\%$ . По-иному изменяются интенсивности смешанной ЗФ и фосфоресценции эозина при наличии в растворе антрацена (кривые 2, 3). Уже при малом содержании пропанола в сме-

си возникает смешанная ЗФ красителя, о чем можно судить, сравнивая кривые 4 и 2 на рис. 1. Наблюдается почти монотонный рост интенсивности смешанной ЗФ эозина, менее заметный на участке  $C_{сп} = 40 \div 70\%$  с последующим резким увеличением интенсивности свечения (кривая 2). Интенсивность фосфоресценции красителя (кривая 3) уменьшается при увеличении  $C_{сп}$  до  $20\%$  в присутствии антрацена, далее практически не меняется до  $C_{сп} = 80\%$  и затем опять увеличивается. Ошибка измерений составляла  $10\%$ .

Концентрация триплетных молекул эозина поддерживалась постоянной, поэтому изменения интенсивностей аннигиляционной и смешанной ЗФ смесей эозина с антраценом могут быть связаны с процесса-

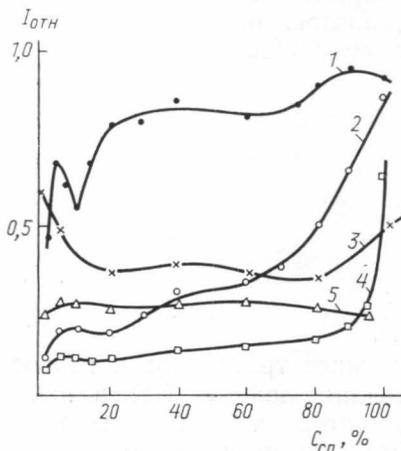


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности аннигиляционной ЗФ антрацена (1) ( $C_a = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л), смешанной ЗФ (2) и фосфоресценции (3) эозина ( $C_e = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) в системе антрацен—эозин, а также ЗФ (4) и фосфоресценции (5) эозина ( $C_e = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) в отсутствие антрацена при возбуждении в полосе поглощения эозина от концентрации пропанола в водно-спиртовой смеси  $C_{сп}$

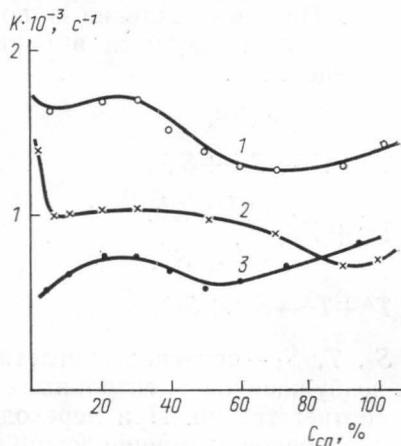


Рис. 2. Зависимость констант скоростей затухания аннигиляционной ЗФ антрацена ( $C_a = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л) (3), смешанной ЗФ (1) и фосфоресценции (2) эозина ( $C_e = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) при возбуждении в полосе поглощения эозина от концентрации  $C_{сп}$  пропанола в водно-спиртовой смеси

ми микроstructuring водно-спиртовых растворов. Согласно существующим представлениям о клатратном структурировании водно-органических растворов [9], молекулы спирта при малых концентрациях являются центрами образования ажурных структур, состоящих из большого числа молекул воды ( $n \approx 420$  шт.). При этом происходит стабилизация растворов и все физико-химические параметры среды проходят через экстремум [9]. Следует отметить, что для исследуемых молекул антрацена и флуоресцеиновых красителей, в отличие от молекул акридинов, максимум изменений ЗФ соответствует меньшему содержанию спирта ( $C_{сп} < 10\%$ ), чем при клатратном структурировании ( $C_{сп} < 17\%$ ) [9]. Вместе с тем полученные данные по изменению аннигиляционной ЗФ антрацена не совсем понятны. Действительно, размеры пустот в ажурных образованиях среды могут вместить лишь молекулы спирта, но не молекулы красителя, имеющие существенно большие размеры. Можно предложить следующее объяснение полу-

ченным результатам. Малые добавки пропанола приводят к разрушению льдоподобной структуры воды и ее перестройке [10]. При этом коэффициенты поступательной диффузии проходят через максимум [11]. Следовательно, уменьшение вязкости среды может приводить к усилению диффузии триплетных молекул, а в результате преимущественной сольватации молекул антрацена молекулами спирта может также увеличиваться вероятность Т—Т аннигиляции. В результате произведение  $K_d r^{A_{TT}}$  в формуле (6) возрастает. Таким образом, несмотря на то, что сольватированные спиртом триплетные молекулы антрацена находятся вне ажурных структур, вероятность их встреч возрастает в результате именно образования этих структур. При дальнейшем увеличении содержания спирта до  $C_{сп} = 10 \div 15\%$  аннигиляционная ЗФ антрацена резко уменьшается (см. кривую 1 на рис. 1). Примерно так же при малых концентрациях спирта изменяется и интенсивность смешанной ЗФ эозина (кривая 2), однако максимум концентрации рыхлых клатратных структур выражен менее ярко. При дальнейшем росте содержания пропанола до  $C_{сп} = 20\%$  интенсивности смешанной ЗФ эозина и аннигиляционной ЗФ антрацена уменьшаются и затем снова увеличиваются на участке  $C_{сп} = 20 \div 40\%$ . Согласно [9], после разрушения клатратных водных структур в объеме раствора оказывается большое количество свободных молекул воды. Последние, частично сольватируя взаимодействующие молекулы в триплетном состоянии, препятствуют образованию контактных комплексов столкновения и протеканию в них спин-спиновых взаимодействий с образованием синглетных компонент [6]. Действительно, в чисто водных растворах флуоресцеиновых красителей в широком интервале их концентраций нами была зарегистрирована аннигиляционная ЗФ, что свидетельствует об ингибирующей роли гидратных оболочек на процессы образования контактных комплексов. С другой стороны, уменьшение интенсивности фосфоресценции эозина в присутствии антрацена (кривая 3 на рис. 1), по-видимому, обусловлено только концентрационными кинетическими эффектами. Так, в области малых концентраций спирта, когда происходит интенсивный Т—Т перенос энергии возбуждения и возрастает интенсивность аннигиляционной и смешанной ЗФ (кривые 1, 2), концентрация триплетных молекул эозина — донора триплетной энергии — резко убывает, это приводит к уменьшению скорости мономолекулярных переходов с испусканием квантов фосфоресценции.

В области  $C_{сп} = 40 \div 70\%$  происходит образование спирто-водных цепочек [9] и микрогетерогенных областей воды и спирта [10]. Бимолекулярные процессы дезактивации триплетных состояний антрацена и эозина в данном диапазоне концентраций спирта изменяются незначительно, что подтверждает однородность раствора в целом. Здесь хотя и имеются микрообласти воды и спирта, но молекулы эозина легко проникают в них, так как одинаково хорошо растворяются как в воде, так и в спирте. Начиная с  $C_{сп} = 80\%$  наблюдается резкое усиление аннигиляционной ЗФ (кривая 1 на рис. 1) антрацена при одновременном возрастании смешанной ЗФ и аннигиляционной ЗФ эозина (кривые 2 и 4 соответственно). Эти изменения можно связать с процессами пересольватации взаимодействующих молекул и изменением вероятности  $\rho$  образования синглетных молекул из комплексов столкновения. При переходе от водных к спиртовым растворам константа диффузии  $K_d$  уменьшается [12], что приводит к росту  $\rho$  при пересольватации диффундирующих молекул молекулами пропанола. При этом анионы молекул красителей, обладающие в водных растворах плот-

ной гидратной оболочкой, при сольватации и образовании рыхлой сольватной оболочки из молекул спирта в большей мере будут чувствительны к процессам перестройки, что подтверждается сравнением скорости нарастания аннигиляционной ЗФ антрацена (кривая 1 на рис. 1) и смешанной ЗФ эозина (кривая 2).

На рис. 2 представлены изменения констант скоростей затухания аннигиляционной ЗФ антрацена ( $C_a = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л) (кривая 3), а также смешанной ЗФ (кривая 1) и фосфоресценции (кривая 2) эозина ( $C_e = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л). Из рис. 2 видно, что константы скоростей затухания соответствующих свечений претерпевают сложные изменения в зависимости от соотношения воды и спирта в растворе. При этом можно так же, как и в случае изменений интенсивностей свечений (см. рис. 1), кривые разбить на три участка, соответствующих клатратному структурированию смесей —  $C_{сп} = 0-20\%$ , цепочечных структур вода—спирт (микрорегерогенных областей) —  $C_{сп} = 40-70\%$  и области пересольватации реагирующих молекул —  $C_{сп} = 80-100\%$ . Сравнивая рис. 1 и 2, можно отметить, что изменения интенсивностей свечения более чувствительны к структурным преобразованиям раствора и могут использоваться как метод изучения структурирования растворов.

В работе были изучены спектрально-кинетические характеристики водно-спиртовых смешанных растворов эритрозина с антраценом и бенгальской розы с антраценом. Эти красители одного ряда отличаются присутствием в их структуре различных тяжелых атомов, способных оказывать влияние на интеркомбинационные переходы [13]. На рис. 3 приведены экспериментальные результаты по измерению интенсивностей свечения аннигиляционной ЗФ антрацена и смешанной ЗФ и фосфоресценции бенгальской розы и констант затухания ее свечений. Сравнивая ход интенсивности аннигиляционной ЗФ антрацена на рис. 1 (кривая 1) и рис. 3 (кривая 2), можно отметить, что в системе с бенгальской розой (рис. 3) интенсивность аннигиляционной ЗФ антрацена монотонно нарастает и почти не зависит от структурных изменений смеси. Ход интенсивности смешанной ЗФ эозина и бенгальской розы (рис. 1, кривая 2 и рис. 3, кривая 4) практически одинаков при изменении содержания спирта в смеси. В работе [5] было обнаружено разгорание ЗФ красителя в присутствии антрацена, в водно-спиртовых растворах изменение интенсивности смешанной ЗФ красителя при увеличении концентрации спирта ярче проявляется в системе бенгальская роза — антрацен (~ в 140 раз),

Рис. 3. Зависимость относительных интенсивностей аннигиляционной ЗФ антрацена ( $C_a = 1 \times 10^{-5}$  моль/л) (2), смешанной ЗФ (4) и фосфоресценции бенгальской розы (3) от концентрации  $C_{сп}$  пропанола в водно-спиртовой смеси, а также констант скорости затухания смешанной ЗФ (1) и фосфоресценции (5) красителя

по сравнению с системой антрацен—эозин (~ в 100 раз). Такие различия в вероятности распада триплетных комплексов столкновения по синглетному каналу с испусканием квантов смешанной ЗФ могут быть связаны с ускорением спиновой эволюции в комплексе под влиянием внешних тяжелых атомов иода, имеющих в структуре молекул бенгальской розы [14].

Таким образом, бимолекулярные процессы однородной и смешанной аннигиляции являются чувствительными индикаторами происходящих в бинарных водно-спиртовых смесях структурных изменений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Смирнов В. С., Забиякин Ю. Е., Бахшиев Н. Г. // Опт. и спектр. 1975. 38, № 3. С. 591—594. [2] Анисимов М. М., Гавриленко В. Н., Рубинов А. Н. // Там же. 1983. 54, № 3. С. 447—452. [3] Левшин Л. В., Кецле Г. А., Брюханов В. В. // Журн. прикл. спектр. 1977. 26, № 6. С. 116—119. [4] Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Соколова Л. К. // Там же. 1982. 36, № 4. С. 607—609. [5] Кецле Г. А., Левшин Л. В., Соколова Л. К. // Опт. и спектр. 1979. 47, № 5. С. 893—899. [6] Atkins P. W., Ewans G. T. // J. Mol. Phys. 1975. 29, N 5. P. 921—929. [7] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972. С. 490. [8] Мельников Г. В. Автореф. канд. дис. М. (МГУ), 1983. С. 20. [9] Чекалин Н. В., Шахпаронов М. И. // Физика и физико-химия жидкостей. М., 1972. С. 151—175. [10] Горбунов Б. З., Козлов В. С., Наберухин Ю. И. // Журн. структ. химии. 1975. 16. С. 808—815. [11] Валиев К. А., Емельянов М. М. // Там же. 1964. 5, № 3. С. 7—12. [12] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л. 1977. С. 115—117. [13] Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972. С. 448. [14] Сойников Ю. А. Автореф. канд. дис. М. (МГУ), 1982. С. 20.

Поступила в редакцию  
22.05.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 5

## БИОФИЗИКА

УДК 577.37

### ВЕРОЯТНОСТНОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ПРОЦЕССЕ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ПО СВЕТОСОБИРАЮЩЕЙ МАТРИЦЕ В МОДЕЛИ ПИГМЕНТ-БЕЛКОВОГО КОМПЛЕКСА

В. М. Торгашин, Е. М. Мелихова, А. К. Кукушкин

(кафедра биофизики физического факультета)

Метод матриц вероятностей и *Master Equation* использованы для исследования зависимости кинетики флуоресценции от обратимости ловушки и вероятности дезактивации в процессе миграции энергии в модели пигмент-белкового комплекса.

В последние годы большое внимание уделяется как экспериментальному [1—3], так и теоретическому [4—6] исследованию кинетики флуоресценции. Однако, как отмечается, например, в обзоре [7], получаемые данные до сих пор подчас противоречивы, а теоретические модели во многом несовершенны. Поэтому важной остается проблема построения качественного описания данного процесса. Для этого может быть применен метод матриц вероятностей (ММВ), предложенный для биологических систем Робинсоном [8]. В работе [9] с помощью ММВ вычислялось среднее число скачков возбуждения по светособирающей матрице до захвата реакционным центром (РЦ), в [10, 11] исследовалось влияние строения антенны на эффективность миграции энергии на РЦ. При этом дезактивация возбуждения на каждом скачке не учитывалась, хотя найденное таким образом среднее число скачков использовалось для определения элементарного времени пе-