

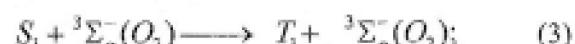
*A. K. АЙМУХАНОВ, Н. Х. ИБРАЕВ, В. Ч. ЛАУРИНАС, Ж. К. СМАГУЛОВ*

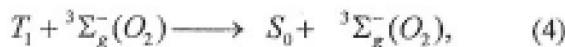
## ТУШЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БЕНГАЛЬСКОЙ РОЗЫ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Были проведены эксперименты по влиянию парциального давления кислорода на люминесценцию молекул бенгальской розы в пленке Ленгмюра Блоджетт и на поверхности анодированного алюминия, силуфола. Полученные данные показали, что тушение в указанных системах описывается более сложной зависимостью по сравнению с пленками Ленгмюра Блоджетт, где люминесценция тушится линейно.

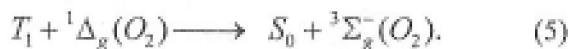
**Введение.** Молекулярный кислород играет важную роль во многих природных окислительных реакциях и технологических процессах. Выяснение механизма фотосенсибилизированных окислительных процессов с участием молекулярного кислорода представляет принципиальный интерес для фотохимии и фотобиологии. Кислород, будучи триплетной молекулой, способен тушить флуоресценцию и фосфоресценцию многих люминофоров. Этот эффект (впервые описанный Каутским в 1939 г.) называется «динамическим тушением флуоресценции». Степень тушения зависит от частоты столкновений, а следовательно, от концентрации и температуры кислородсодержащей среды.

Фотопроцессы с участием молекулярного кислорода были систематизированы и описаны в работах [1–5]. В настоящее время экспериментально установлено, что молекулы кислорода оказывают эффективное тушащее действие на возбужденные синглетные ( $S_1$ ) и триплетные ( $T_1$ ) состояния молекул ароматических углеводородов и красителей. Тушение возбужденных состояний люминофора кислородом происходит по схемам (1) и (2):





где  $S_0$  и  $T_1$  – основное синглетное и первое возбужденное триплетное состояния молекулы люминофора, соответственно;  ${}^3\Sigma_g^-$  и  ${}^1\Delta_g$  – основное (триплетное) и нижнее возбужденное (синглетное) состояния молекулы кислорода. В ходе процессов (1) и (2) образуются молекулы кислорода в синглетном ( ${}^1\Delta_g$ ) состоянии, некоторые из которых могут вступить в реакцию с Т-центрами, избежавшими дезактивации:



Здесь  $S_1$  – первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся флуоресцентным. Процесс (5) способствует возврату части молекул из триплетного состояния в синглетное, поэтому мгновенная интенсивность замедленной флуоресценции в некоторых случаях увеличивается с ростом концентрации кислорода. При этом амплитуда сигнала максимальна в отличный от начального (сразу после окончания возбуждения) момент времени. В реакциях (3) и (4) молекула кислорода, являясь, как уже отмечалось, в основном состоянии триплетной, увеличивает константы скоростей соответствующих интеркомбинационных переходов, что также может приводить к росту интенсивности замедленной флуоресценции в случае ее термоактивационного типа, характерного для многих красителей [6].

Таким образом, молекула кислорода порождает целый ряд интересных фотофизических явлений, механизмы которых не до конца ясны. В этой связи изучение фотопроцессов с участием молекулярного кислорода сохраняет свою актуальность.

Одним из возможных практических применений способности кислорода тушить люминесценцию органических молекул является создание сенсоров на содержание кислорода в системе. При аналитическом применении точность определения определяется разрешением (случайные шумы) и отклонением от линейности анализируемого сигнала. Так, уравнение Штерна-Фольмера справедливо для низких парциальных давлений кислорода, а при высоких давлениях тушение возбужденных триплетных состояний люминофора перестает быть линейным.

**Эксперимент.** В работе было изучено влияние молекулярного кислорода на пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), которые представляют собой мультимолекулярные структуры, составленные из монослоев молекул, имеющих заданную пространственную ориентацию [7]. Из-за особенностей структуры ЛБ пленок можно было ожидать, что они будут обладать высокой чувствительностью к низким концентрациям кислорода, где зависимость Штерна-Фольмера остается линейной.

До настоящего времени практически отсутствуют работы по исследованию влияния молекулярного кислорода на люминесцентные свойства органических люминофоров в ЛБ пленках. В этой связи в настоящей работе приведены результаты сравнительных исследований влияния молекулярного кислорода на люминесценцию органических молекул в ЛБ пленках и молекул, внедренных в нанопоры анодированного алюминия и силуфола. Выбор анодированного алюминия и силуфола связан с тем, что молекулы-зонды в этих системах ничем не экранированы. Поэтому можно предположить, что вероятность столкновения молекул кислорода с молекулами красителя в этих системах будет сравнима с аналогичной вероятностью для ЛБ пленок.

В качестве люминесцентного сенсора на кислород была выбрана молекула гептадецилового эфира бенгальской розы (ГЭБР). В работах [8, 9] показано, что смешанные ЛБ пленки на основе амфи菲尔ного полиамфолитного полимера, полученного в результате циклополимеризации гидрофобно замещенного диалиламина с малеиновой кислотой, и красителей, обладают рядом характеристик, позволяющих использовать их в качестве датчиков молекулярного кислорода. Прежде всего, это их высокие термическая и механическая стабильность, наряду с хорошими люминесцентными свойствами. Поэтому в работе использовались гетерогенные системы «краситель-полимер». Структурные формулы звена полимера и молекулы красителя приведены на рис. 1.

Исследуемые образцы ЛБ пленок был приготовлены следующим образом. На поверхность подложки из нелюминесцирующего кварца осаждалась смешанная ЛБ пленка красителя и полiamфолитного полимера. Использовалась бидистиллированная, деионизованная вода. Поверхностное натяжение воды составляло 72,8 дин/см при

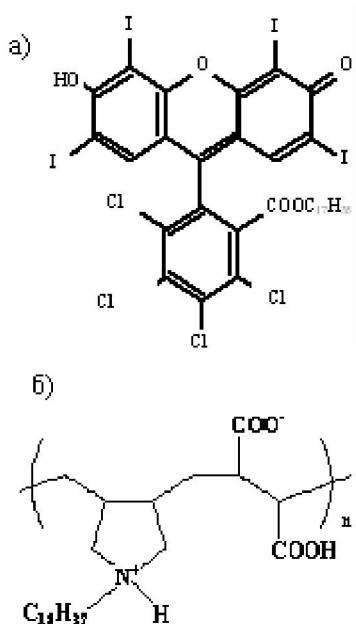


Рис. 1. Структурная формула гептадецилового эфира бенгальской розы (а) и полиамфолитного полимера (б)

pH = 5,6 и температуре 20°C. Краситель и полиамфолит растворяли раздельно в хлороформе, смешивали в необходимых молярных соотношениях, а затем смеся наносили на водную поверхность. Перенос монослоев на подложку по Y-типу осуществлялся при давлении 28 дин/см и скорости погружения пластиинки 0,02 мм/с. Число монослоев в ЛБ пленке было равно 20.

Анодированный алюминий получали по методике, приведенной в работе [10]. На поверхность подложки наносился этанольный раствор красителя, после чего подложку высушивали в сушильном шкафу. Затем поверхность подложки протирали этиловым спиртом для того, чтобы в подложке оставались лишь молекулы красителя, находящиеся в порах.

Измерения спектрально-кинетических характеристик исследуемых образцов проводились на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Импульсное фотовозбуждение осуществлялось излучением лазера АТС-350 ( $\lambda_{возб} = 532$  нм,  $E = 2$  мДж при  $\phi = 300$  мкс). Образцы помещались в вакуумируемую кварцевую кювету, из которой откачивали воздух до остаточного давления  $P = 10^{-4}$  мм рт. ст. Парциальное давление кислорода над поверхностью образцов изменялось с шагом 0,03 мм рт. ст. от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  до 0,6 мм рт. ст. Измерения проводились при комнатной температуре.

Эффективность влияния кислорода на возбужденные синглетные и триплетные состояния ГЭБР оценивалась как по тушению интенсивности свечения, так и по сокращению его длительности.

**Результаты и их обсуждение.** При импульсном фотовозбуждении вакуумированных ЛБ пленок ГЭБР наблюдались спектры флуоресценции и фосфоресценции (рис. 2). Кинетика затухания фосфоресценции имела экспоненциальный вид, а время жизни составляло величину  $\tau_{\text{фос}} = 0,52$  мс.

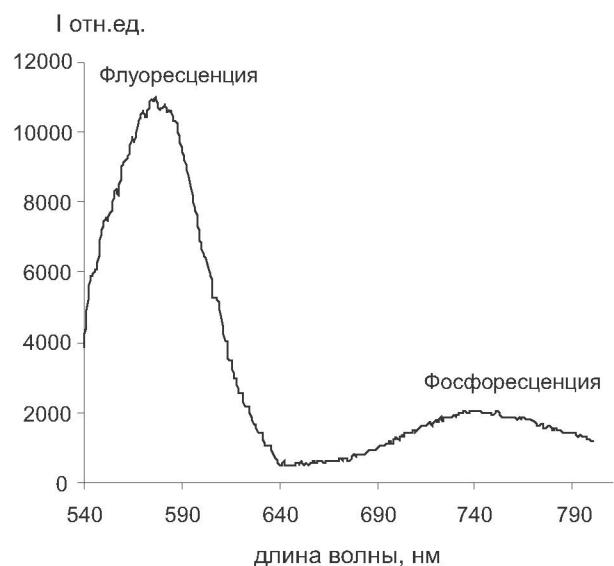


Рис. 2. Спектр флуоресценции и фосфоресценции ЛБ пленки ГЭБР

На рис. 3 показана зависимость интегральной интенсивности флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) ЛБ пленки ГЭБР от давления кислорода. Как видно из рисунка, в диапазоне парциальных

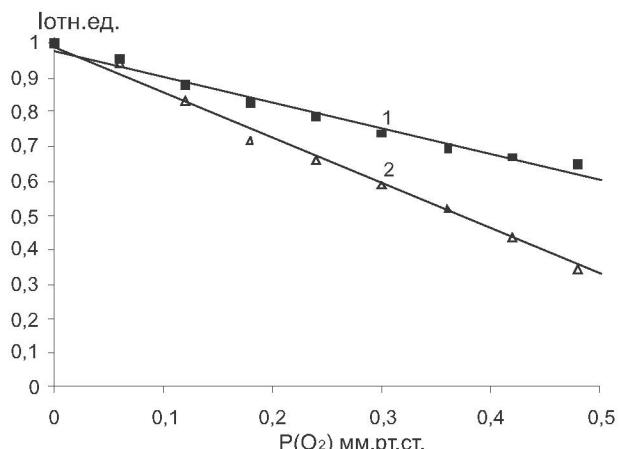
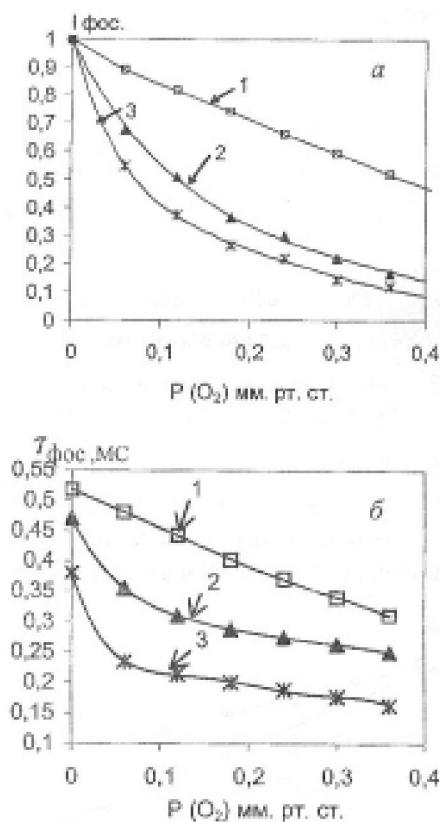


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) ЛБ пленки ГЭБР от давления кислорода (нулевое значение давления равно  $0,2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.)

давлений кислорода от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  до 0,5 мм рт. ст., наблюдаемое тушение имеет линейный характер.

При этом фосфоресценция более чувствительна к изменению парциального давления кислорода, чем флуоресценция, что объясняется большим временем жизни  $T_1$  состояния по сравнению с временем жизни  $S_1$  состояния.

Для сравнения были проведены эксперименты по влиянию возрастающих давлений кислорода на люминесценцию молекул ГЭБР, находящегося на поверхности анодированного алюминия и силуфола. Условия эксперимента те же, что и в случае ЛБ пленки. Полученные данные показывают (рис. 4), что тушение в указанных системах описывается более сложной зависимостью по сравнению с ЛБ пленками.



**Рис. 4.** Тушение кислородом интенсивности (а) и длительности свечения (б) фосфоресценции ГЭБР:  
1 – ЛБ пленка; 2 – анодированный алюминий;  
3 – силуфол (нулевое значение давления равно  $0,2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.)

**Заключение.** Таким образом, проведенные исследования показали, что тушение кислородом люминесценции ЛБ пленок красителей описывается уравнением Штерна-Фольмера в диапазоне

парциальных давлений кислорода от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  до 0,6 мм рт. ст. В этом аспекте ЛБ пленки органических люминофоров могут быть перспективными объектами при создании люминесцентных сенсоров на кислород.

В нанопорах анодированного алюминия и силуфола тушение описывается более сложной зависимостью. Последнее может быть обусловлено тем, что в случае использования этих подложек для кислорода затруднен доступ к молекулам красителя, находящихся в нанопорах. Можно предположить, что вероятность взаимодействия между реагентами (молекулой красителя и кислородом) зависит от свойств поверхности образца, фрактальный характер которой определяет наличие зависимости константы скорости диффузии кислорода от геометрии поры, что и приводит к наблюданной в эксперименте нелинейности тушения люминесценции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Мак Глин С.П., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
- Бытееева И.М., Саржевская М.В., Гуринович Г.П. К вопросу о механизме образования возбужденных молекул в реакциях разложения перекиси водорода // ДАН БССР. 1986. Т. 30, № 12. С. 1097-1098.
- Гуринович Г.П. Кислород, его люминесценция и влияние на люминесценцию органических молекул // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46, № 2. С. 362-366.
- Гуринович Г.П. // Журнал прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54, № 3. С. 403-411.
- Брюханов В.В., Ибраев Н.Х., Кеце Г.А., Левшин Л.В., Мулдахметов З.М., Смагулов Ж.К. Усиление замедленной флуоресценции ароматических углеводородов в полимерных матрицах под влиянием синглетного кислорода // Журнал прикладной спектроскопии. 1986. Т. 45, № 6. С. 930-934.
- Минаев Б.Ф., Брюханов В.В., Лауринас В.Ч., Мулдахметов З.М., Смагулов Ж.К., Регир К.Ф. // Журнал прикладной спектроскопии. 1989. Т. 50, № 2. С. 291-297.
- Блинов Л.М. // Успехи физических наук. 1988. Т. 155, № 3. С. 443-480.
- Ерошина С.А., Ибраев Н.Х., Чернова К.В., Кудайбергенов С.Е. // Доклады НАН РК. 2006. № 1. С. 17-25.
- Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E., Rullens F., Devillers M., Laschewsky A. Spectroscopic properties of mixed Langmuir-Blodgett films of rhodamine dyes and poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) // Thin Solid Films. 2008. V. 516, N 8. P. 2109-2114.
- Томашев Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстостойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 157 с.

### Резюме

Фософресценцияның сезімталдылығы  $T_1$  күйдін  $S_1$  күймен салыстырғанда өмір сұру уақыты ұзагымен түсініктелінеді. Оттегі әсерімен анодталынған алюминийде бенгал роза молекулары люминесценциясының сызықсыз өшіуі себебі, бұл жүйелерде оттегінің диффузиясы жылдамдығының бетті геометриясынан тәуелдісімен сонымен бірге реагентардың әсерлесу мүмкіндігін тудыратын ықтималдығына тәуелдісімен болжам ұсынылды.

### Summary

The phosphorescence is more sensitive to changes of partial pressure of oxygen, than fluorescence, this

fact interprets by large lifetime of  $T_1$ -state in comparison with lifetime of  $S_1$ -state. The complex dependence quenching of phosphorescence on a surfaces of the anodized aluminium and silufol expected by the probability of interaction between reagents (dye molecule and oxygen) depends on properties of a sample surface, whose fractal character defines presence of dependence of diffusion rate constant of oxygen from ostiole geometry, as leads to nonlinearity of luminescence quenching that observed in experiment.

Карагандинский  
государственный  
университет  
им. акад. Е. А. Букетова

Поступила 30.03.2010г.