

02 Динамика термолюминесценции при двойном лазерном Vis-IR возбуждении молекул эозина с кислородом и наночастицами серебра в пленке поливинилбутираля

© Е.И. Константинова^{1,3}, Б.Ф. Минаев², А.В. Цибульникова³, Р.Ю. Боркунов³, М.В. Царьков³, Ю.Н. Антипов¹, И.Г. Самусев³, В.В. Брюханов³

¹ Калининградский государственный технический университет, 236022 Калининград, Россия

² Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого, 18031 Черкассы, Украина

³ Балтийский Федеральный университет им. И. Канта, 236016 Калининград, Россия

e-mail: konstantinovaeliz@gmail.com, bryukhanov_vv@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2018 г.

В окончательной редакции 09.09.2018 г.

При двойном лазерном фотовозбуждении (видимом, $\lambda = 532$ nm, и ИК, $\lambda = 10.6$ μ m) молекул эозина ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М) в тонких пленках поливинилбутираля (ПВБ) с наночастицами абляционного серебра ($R \approx 36$ nm) на воздухе и без него ($p \approx 10^{-4}$ Torr) исследованы процессы переноса электронной и колебательной энергии в молекулярных комплексах в полимере. Изучены процессы генерации синглетного кислорода, синглет-триплетной аннигиляции, усиления плазмонного тушения флуоресценции красителя. Проведено моделирование процессов передачи тепловой энергии в тонких пленках ПВБ после воздействия инфракрасного импульса и вычислены коэффициенты температуропроводности полимерных пленок при наличии наночастиц серебра. Исследованы низкотемпературные процессы в пленках ПВБ с красителем после ИК воздействия, и объяснен механизм ускорения интеркомбинационных переходов $S_1 \rightarrow T_1$ в результате теплового нагрева и внутримолекулярного распределения колебательной энергии.

DOI: 10.21883/OS.2019.02.47193.161-18

С развитием фемтосекундных лазерных источников излучения в широком диапазоне длин волн появились новые методы двойного лазерного воздействия на различные конденсированные среды и исследования транспорта тепла, наночастиц и пр. [1–5]. Методы двойной резонансной колебательной спектроскопии с органическими и биологическими молекулами позволяют исследовать ван-дер-ваальсовы комплексы и различные кластеры в возбужденном и основном электронно-колебательных состояниях [6,7]. В конденсированной среде с люминесцирующими молекулярными системами двухквантовое Vis-IR (видимое и ИК) возбуждение сопровождается диполь-дипольным переносом электронной энергии в донорно-акцепторной паре молекул [8,9], электрон-фононными процессами при передаче тепловой энергии [9,10], переносом колебательной энергии (метод IVR) [11], генерацией поверхностных плазмонов в наночастицах металла [12], которые могут участвовать в плазмонном переносе энергии [13]. Описанные выше исследования с двойным лазерным возбуждением направлены на получение сведений о колебательных процессах в простых молекулах или небольших кластерах, в которых происходит тепловой нагрев наноструктур.

Представляло интерес рассмотреть тепловые процессы в молекулярных системах с люминофорами в полимерных пленках с двойным лазерным возбуждением, происходящие при двойном лазерном (стационарном

видимом и ИК импульсном) возбуждении электронно-колебательных состояний, с одновременной регистрацией быстрой флуоресценции и замедленной термолюминесценции (TL) молекул красителя.

При разработке новых технологий, использующих пленочные композитные материалы, большой интерес представляют тепловые процессы при лазерном нагреве композитных пленок. Целью настоящей работы является рассмотрение динамики температурного поля пленки поливинилбутираля (ПВБ) с красителем и металлическими наночастицами (НЧ) серебра при ее нагреве одиночным импульсом ИК лазера (ИК импульса) при наличии и в отсутствие кислорода.

Методическая часть

Полимерные пленки изготавливались методом полива на предметное стекло смеси раствора этилового спирта с красителем эозином и ПВБ квалификации ЧДА. Толщина пленок после высыхания составила ~ 40 μ m. Концентрация красителя в пленке была постоянной и равнялась $C = 4 \cdot 10^{-4}$ М.

НЧ серебра получали методом фемтосекундной лазерной абляции серебряной мишени в этиловый спирт. Размеры НЧ были исследованы на фотокорреляционной

установке Photocor-Complex. Средний радиус НЧ составил 36 nm.

В раствор с НЧ добавляли краситель и ПВБ, который наносили на стекло. Концентрация НЧ в пленке составила: $C_{Ag} = 2.5 \cdot 10^{-9}$ М, $3.5 \cdot 10^{-9}$ М и $5 \cdot 10^{-9}$ М.

Спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония) в диапазоне 300–700 nm. Спектральные и кинетические характеристики люминесценции (флуоресценция, замедленная флуоресценция (ЗФ), фосфоресценция (ФОС)) молекул красителя исследовались на приборе Fluorolog-3 фирмы Horiba (Франция), который оснащен непрерывной и импульсной ксеноновой лампой и лазерным диодом NanoLed с $\lambda = 505$ nm и длительностью импульса $\tau < 200$ ps.

Низкотемпературные спектрально-кинетические измерения люминесценции пленок ПВБ с красителем эозином и НЧ серебра проводили при двойном лазерном (Vis-IR) (видимом, $\lambda = 532$ nm, и ИК, $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) фотовозбуждении в низкотемпературном автоматическом азотном криостате Optistat DN2-V в диапазоне температур 60–330 К. При измерениях прозрачная пленка ПВБ зажималась между металлическими кольцами диаметром $d = 5$ mm. При постоянном лазерном фотовозбуждении на длине волны $\lambda = 532$ nm с помощью диодного полупроводникового лазера ASG-1032 мощностью $P = 20$ –50 mW пленку облучали одиночным импульсом ИК лазера ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) с длительностью $\tau_{IR} = 20$ –100 ms. ИК импульсы имели прямоугольный фронт с $\Delta\tau_{IR} \approx 1.0 \mu\text{s}$. Энергия импульса, приходящая на облучаемую поверхность пленки, составляла $W = 2$ J и полностью заполняла поверхность пленки. Полная энергия, падающая на поверхность пленки с учетом поглощения на оптических элементах установки и энергии, прошедшей через пленку ($\approx 3\%$), составляла 90% энергии излучения ИК лазера.

Концентрация кислорода в ПВБ при атмосферном давлении составляла $9.85 \cdot 10^{-4}$ М [14]. Откачка кислорода из полимерных пленок осуществлялась до давления $p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ Torr.

Экспериментальные результаты

Для проведения экспериментов с двойным лазерным фотовозбуждением пленок ПВБ с красителем эозином и НЧ была собрана установка, описанная в работе [15].

В первой серии экспериментов исследовался эффект плазмонного резонансного усиления фотофизических процессов под влиянием НЧ серебра с органическими люминофорами, который хорошо изучен в конденсированных средах [16,17]. Для этого были исследованы спектры поглощения и люминесценции (рис. 1) свежеприготовленных пленок ПВБ с эозином ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М) без НЧ и с абляционными НЧ серебра со средним радиусом $R \approx 36$ nm.

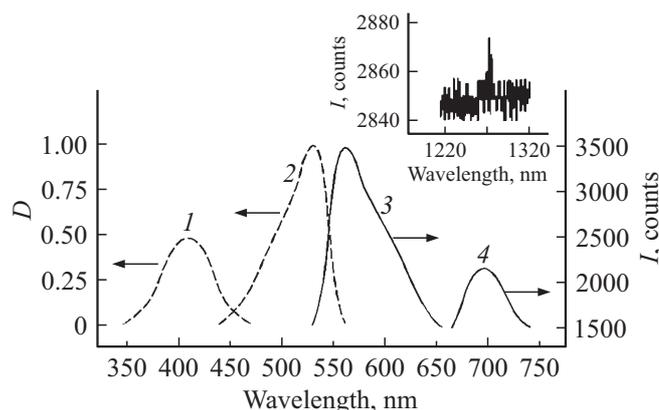
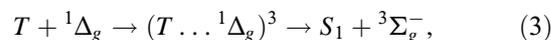
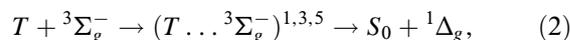
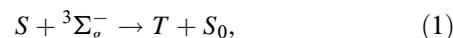


Рис. 1. Спектр поглощения наночастиц серебра ($C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-9}$ М) (1); спектр поглощения молекул эозина ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М) (2); спектр флуоресценции молекул эозина (3); спектр ФОС молекул эозина (4). На вставке — экспериментальная запись спектра испускания синглетного кислорода $^1\Delta_g$ в пленках ПВБ.

Сравнивая интенсивности поглощения света, флуоресценции и ФОС (рис. 1) молекул эозина в ПВБ в присутствии НЧ серебра и без НЧ, было установлено, что эффект усиления составил до 30%. Такие значения эффекта характерны для биофизических молекул и комплексов [18]. Плазмонное усиление фотопроцессов молекул эозина в пленке ПВБ является конкурирующим процессу тушения молекулярным кислородом. Поэтому для оценки влияния кислородного тушения в работе проводилась откачка кислорода из пленки ПВБ.

Рассмотрим спектрально-кинетические процессы молекул эозина в пленках ПВБ с молекулярным кислородом и НЧ серебра.

При смешанном лазерном и ламповом фотовозбуждении можно исследовать основные фотофизические процессы с участием молекулярного кислорода [19,20]:



где S_0 , S_1 , S_2 , T_1 , ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Delta_g$, ${}^1\Sigma_g^+$ — электронные состояния молекул красителя и молекулярного кислорода; 1 — реакция интеркомбинационного перехода в триплетное состояние молекул; 2 — реакция генерации синглетного кислорода; 3 — реакция синглет-триплетной аннигиляции генерации свечения ЗФ $S_1 \rightarrow h\nu_{DFI}$.

Данные процессы отображены на диаграмме электронно-колебательных переходов молекулы эозина, представленной на рис. 2.

В настоящей работе были исследованы процессы излучательной дезактивации возбужденных состояний S_1 , T_1 , ${}^1\Delta_g$ молекул эозина в пленках ПВБ с кислородом и НЧ абляционного серебра. Полученные данные представлены в табл. 1.

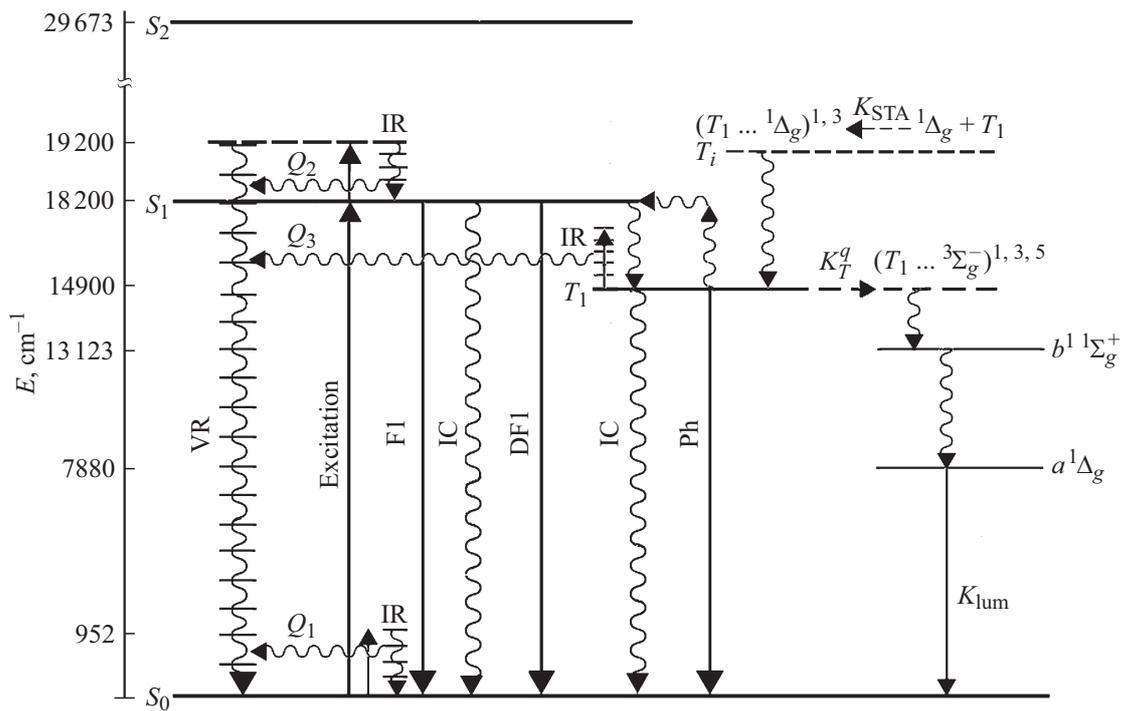


Рис. 2. Диаграмма электронно-колебательных переходов в молекуле эозина ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М) при двойном лазерном Vis-IR-фото-возбуждении (непрерывном видимом, $\lambda = 532$ нм, и импульсном инфракрасным, $\lambda = 10.6$ мкм) пленок ПВБ: непрерывное возбуждение (Excitation); флуоресценция (F1); внутренняя конверсия (IC); инфракрасное возбуждение (IR); колебательная релаксация (VR); ЗФ (DF1); ФОС (Ph). Электронные состояния молекулы красителя и молекулярного кислорода: $S_0, S_1, S_2, T_1, {}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+$.

Таблица 1. Времена жизни флуоресценции τ_{fl} , интенсивности ФОС I_{Ph} и ЗФ I_{DF1} в единицах счета фотонов (CPS) молекул эозина в полимере, время жизни синглетного кислорода в ПВБ τ_{Δ} и константа тушения люминесценции синглетного кислорода k_q^{lum} НЧ серебра

Состав пленок ПВБ	τ_{fl}, ns	I_{Ph}, CPS	I_{df1}, CPS	τ_{Ph}, ms	τ_{DF1}, ms	$\tau_{\Delta}, \mu s$	$k_q^{lum} (Ag), s^{-1} \cdot l \cdot mol^{-1}$
Эозин	4.82	$4.9 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^8$	56	52	30.5	—
Эозин + НЧ Ag_{min} ($C = 0.8 \cdot 10^{-9}$ М)	4.12	$3.9 \cdot 10^6$	$3.8 \cdot 10^8$	—	—	—	—
Эозин + НЧ Ag_{max} ($C = 5 \cdot 10^{-9}$ М)	3.85	$3.4 \cdot 10^6$	$4.8 \cdot 10^8$	40	43	14.3	$8 \cdot 10^{13}$

По формуле Штерна-Фольмера были вычислены константы тушения молекулярным кислородом синглетных ($k_q^s(O_2) = 5.5 \cdot 10^9 s^{-1} mol^{-1}$) и триплетных ($k_q^t(O_2) = k_q^t \approx 1 \cdot 10^8 s^{-1} mol^{-1}$) состояний. Сравнивая константы тушения синглетных и триплетных состояний молекул красителя молекулярным кислородом, можно заметить, что эти значения различаются более чем на порядок и отражают стандартные процессы тушения молекул в конденсированных средах [22]. Ранее в работе [21] нами были подробно изучены кинетические и квантово-химические особенности реакции (3) синглет-триплетной аннигиляции молекул ($T \dots {}^1\Delta_g$)³ в комплексах НЧ золота с эозином в ПВБ. В настоящем исследовании изучаются аналогичные процессы в комплексах молекул эозина с абляционными НЧ серебра. Заметим, что процессы переноса плазмонной энергии с НЧ серебра и НЧ золота на возбужденные состояния

молекул эозина отличаются только значением констант переноса.

Как видно из рис. 2, двойное лазерное Vis-IR-возбуждение электронных состояний красителя эозина в ПВБ позволяет создать различный спектр электронно-колебательных процессов преобразования электромагнитной энергии. На диаграмме (рис. 2) представлены возможные процессы при двойном лазерном Vis-IR-возбуждении молекул эозина в полимере без учета фотохимических преобразований. Таким образом, представляло интерес исследовать фотопроцессы в комплексах молекул эозина с кислородом и абляционными НЧ серебра в пленке ПВБ при двойном лазерном Vis-IR-возбуждении, в том числе изучить генерацию TL.

Рассмотрим спектральные и энергетические процессы, происходящие в синглетных стационарно-возбужденных состояниях молекул эозина в пленках ПВБ без абляци-

онных НЧ серебра на длине волны $\lambda = 560$ nm после поглощения ИК импульса.

Первоначальное стационарное фотовозбуждение ($\lambda = 532$ nm) создает накопление синглетных и триплетных состояний молекул красителя. Известно [23], что в молекулах флуоресцеиновых красителей в полимерных пленках можно наблюдать все кинетические процессы (в отсутствие фотохимических реакций) с испусканием люминесценции. Следует отметить, что для молекул эозина в пленке ПВБ выполняется правило $\varphi_T + \varphi_{FI} = 1$, и вероятность внутренней колебательной конверсии (ВК) незначительна. ЗФ и ФОС молекул эозина в таких средах имеют квантовый выход свечения одного порядка (≈ 0.0039 [23]), а квантовая эффективность ЗФ по нашим измерениям составляет ≈ 0.03 .

После ИК импульса ($\tau_{IR} = 100$ ms) происходит поглощение колебательной энергии в основном (S_0) и одновременно в возбужденных электронных состояниях (S_1 , T_1) молекул красителя в пленке ПВБ (рис. 2, стрелки — ИК поглощение), что вызывает рост колебательной энергии системы и нагрев пленки с красителем под влиянием энергии Q_1 , Q_2 , Q_3 , величины которых зависят от плотности колебательных уровней. Следует заметить, что современные оценки скорости колебательной релаксации в молекулярных системах конденсированной среды при нормальной температуре дают значения констант скорости колебательной релаксации $10^{11} - 10^{13}$ s $^{-1}$. В течение действия ИК импульса τ_{IR} энергия колебаний молекул красителя и молекул полимера рассеивается в результате межмолекулярного колебательного переноса и превращается в тепловую энергию локального нагрева кислородонасыщенной пленки ПВБ с НЧ серебра.

Проанализируем каналы преобразования электронно-колебательной энергии в образце после ИК воздействия.

В настоящей работе было экспериментально установлено, что ИК импульс в основном состоянии красителя в ПВБ не возбуждает свечение люминесценции пленок, однако нагревает пленку с теплотой Q_1 . При стационарном фотовозбуждении электронно-колебательных состояний эозина ($\lambda = 532$ nm, см. методическую часть) после ИК импульса происходит возбуждение колебательных уровней возбужденных S_1 - и T_1 -состояний с выделением энергии Q_2 , Q_3 (рис. 2), которая превращается в колебательную энергию молекул эозина и среды [24]. Можно предположить, что $Q_2 \approx Q_3$, поскольку квантовый выход флуоресценции молекул эозина в пленке ПВБ ≈ 0.56 и населенности возбужденных электронно-колебательных состояний также примерно равны. Таким образом, ИК энергия лазерного возбуждения распределяется по всем колебательным уровням полимерной пленки ПВБ с молекулами красителя практически полностью или частично и переходит в теплоту нагрева пленки, которая затем охлаждается с высвечиванием квантов люминесценции красителя [25].

На рис. 3 представлены кривые затухания ТЛ пленок ПВБ с эозином ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М), зарегистрированные

на $\lambda = 560$ nm и полученные при двойном Vis-IR-фотовозбуждении без и в присутствии молекулярного кислорода и НЧ серебра.

Проанализируем кинетические особенности затухания ТЛ пленок ПВБ с эозином при двойном лазерном фотовозбуждении.

После воздействия ИК излучения на пленки с красителем при стационарном излучении лазера $\lambda = 532$ nm наблюдается падение интенсивности свечения люминесценции (рис. 3, кривые 1 и 3). Уменьшение интенсивности люминесценции пленок во время воздействия ИК импульса ($\tau_{IR} = 100$ ms) практически происходило по линейному закону за время $\Delta\tau_{TL} \approx 0.1 - 0.2$ s. Это означало, что имела определенная тепловая инерция нагрева пленки с задержкой после окончания ИК импульса ($\tau_{IR} = 100$ ms). Можно предположить, что физической причиной резкого падения люминесценции пленок ПВБ после ИК импульса является ускорение безызлучательных переходов $S(S_1, T_i) \rightarrow S_0$ [26] в результате переноса колебательной энергии на молекулы полимера [27]. После ИК импульса в системе происходит внутримолекулярное колебательное распределение энергии [4] в колебательном континууме среды [28] и наблюдается тушение люминесценции пленки ПВБ с красителем. Восстановление теплового равновесия в системе молекул эозина в состоянии S_1 и охлаждение пленки ПВБ происходит путем переноса колебательной энергии в результате процессов теплопроводности и температуропроводности в полимере. Стоком тепловой энергии является металлическое кольцо, окружающее пленку полимера с красителем (см. методическую часть).

Моделируя процессы затухания люминесценции молекул эозина в ПВБ, получим количественные характеристики переноса тепловой энергии, связанные с теплопроводностью и температуропроводностью в полимерной матрице. Сначала рассмотрим процессы в пленках ПВБ без кислорода.

Уравнение теплопроводности, начальное и граничные условия данной задачи имеют следующий вид:

$$\frac{\partial T(R, \tau)}{\partial \tau} = a^2 \frac{\partial^2 T(R, \tau)}{\partial x^2}, \quad (4)$$

$$T(x, 0) = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial T(R, \tau)}{\partial x} + HT(R, \tau) = 0, \quad (7)$$

где $H = \alpha/\lambda$, α — коэффициент теплообмена пластины с окружающей средой, λ — коэффициент теплопроводности. Для упрощения расчетов температура T_c окружающей среды принималась равной температуре тела T_0 .

Для решения (4)–(7) был использован метод преобразований Лапласа [29]. После необходимых преобразова-

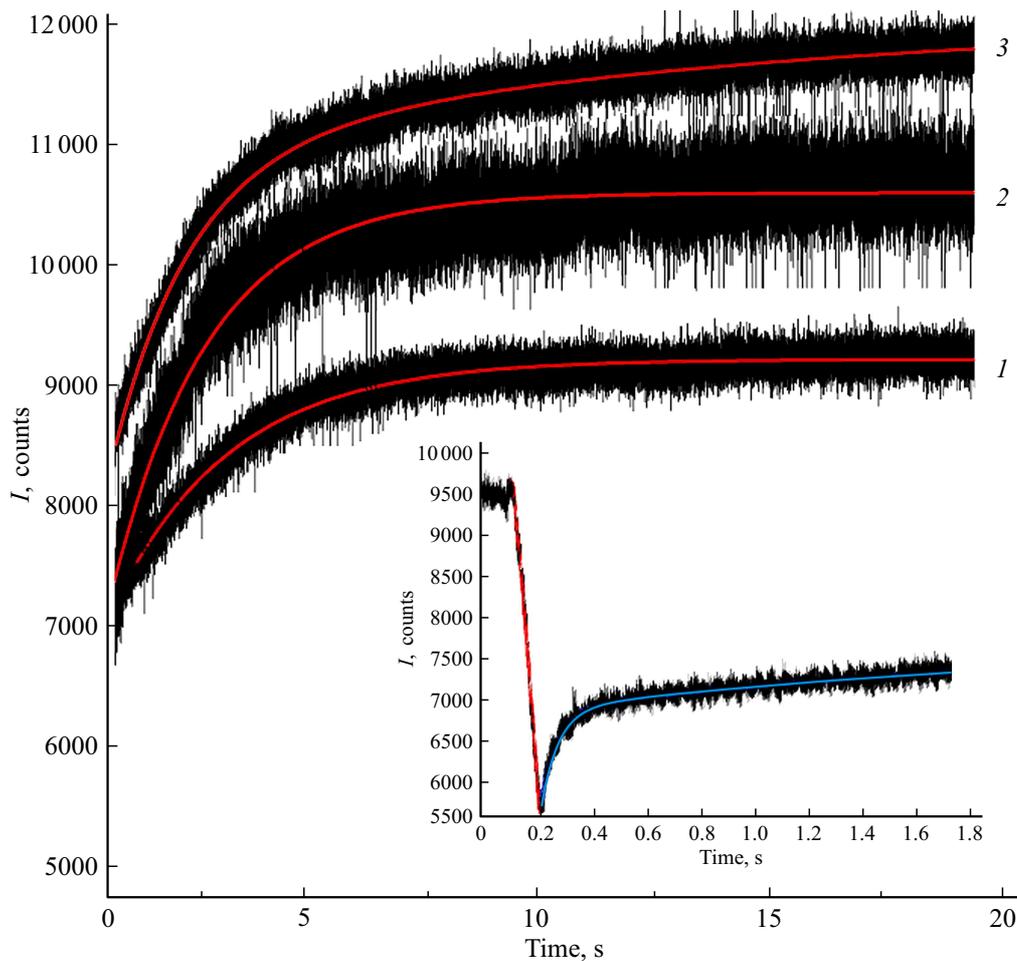


Рис. 3. Кривые свечения TL пленок ПВБ с эозином ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ M) при двойном Vis-IR-фотовозбуждении без кислорода ($p = 1 \cdot 10^{-4}$ Torr) (1), с кислородом ($p = 760$ Torr) (2), с кислородом ($p = 760$ Torr) с НЧ серебра ($C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-9}$ M) (3) и кинетическая кривая затухания свечения пленок в коротком временном диапазоне ($\Delta\tau_{TL} = 0.2-0.5$ s) без кислорода ($p = 10^{-4}$ Torr) (на вставке).

ний решение получим в виде

$$T(x, \tau) = \frac{b}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \times \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp\left(-\mu_n^2 \frac{\alpha \tau}{R^2}\right), \quad (8)$$

где

$$b = \frac{Q}{c\rho R} = \frac{0.9W}{c\rho RS}, \quad (9)$$

c — коэффициент теплоемкости полимера, ρ — плотность полимера, S — площадь облучаемой поверхности, μ_n — корни характеристического уравнения

$$\text{ctg} \mu_n = \frac{1}{Bi} \mu_n, \quad (10)$$

Bi — критерий подобия Био, равный

$$Bi = \frac{\alpha}{\lambda} l = Hl. \quad (11)$$

Корень μ_1 также можно найти и из эксперимента, описывающего процесс остывания исследуемого объекта, и затем по таблице [29] подобрать критерий Био. Определив значение корня μ_n , можно записать выражение (8) для двух температур, соответствующих двум значениям времени τ_1 и τ_2 , и найти значение коэффициента температуропроводности a :

$$a = \frac{R^2}{\mu_1^2(\tau_2 - \tau_1)} \ln \frac{T_1(0, \tau_1)}{T_2(0, \tau_2)}. \quad (12)$$

Полученная величина равна $\mu_1^{\text{exp}} = 0.0812$. Близким к этому значению является величина корня, равная $\mu_1^{\text{cor}} = 0.0632$, соответствующая критерию Био $Bi = 0.004$.

Используя табличное значение корня $\mu_1 = 0.0632$ и ограничиваясь первым членом ряда в формуле (8), при $x = 0$ была рассчитана температура T полимерной пленки при различных концентрациях НЧ серебра и соответственно при различных значениях коэффициента темпе-

Таблица 2. Коэффициенты температуропроводности a и соответствующие им значения температуры T для пленки ПВБ с красителем эозином ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ М) и НЧ серебра в моменты времени, отмеренные от начала затухания свечения

№	$C_{Ag}, \text{M/l}$	$a, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$		
			$\tau = 1 \text{ s}$	$\tau = 3 \text{ s}$	$\tau = 6 \text{ s}$
1	$1 \cdot 10^{-9}$	$0.096 \cdot 10^{-6}$	258.8	160.2	109.6
2	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$0.121 \cdot 10^{-6}$	243.7	133.2	53.6
3	$3.5 \cdot 10^{-9}$	$0.156 \cdot 10^{-6}$	224.0	105.3	31.8
4	$5.0 \cdot 10^{-9}$	$0.166 \cdot 10^{-6}$	217.4	94.7	27.5

ратуропроводности a , полученных экспериментальным путем. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Согласно литературным данным, коэффициент температуропроводности ПВБ $\alpha_{\text{PVB}}^{\text{теор}} = 0.17 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [30], и его значение практически совпадает с рассчитанным из эксперимента a без НЧ серебра (рис. 3, кривая 1). При увеличении содержания НЧ абляционного серебра происходит увеличение температуропроводности пленок ПВБ (рис. 3, кривая 3).

В работе была получена линейная зависимость интенсивности ТЛ эозина от концентрации НЧ серебра в пленках ПВБ, в которых мгновенно ($10^{-10} - 10^{-13}$ с) устанавливается тепловое равновесие между тепловыми центрами из НЧ и покрывающим их полимером. Поскольку теплоемкость серебра ($235 \text{ J/kg} \cdot \text{grad}$) в несколько раз меньше теплоемкости материала пленки ($\sim 1000 \text{ J/kg} \cdot \text{grad}$), каждая НЧ серебра представляет отдельный тепловой центр, температура в котором значительно выше температуры соседних участков пленки. При этом происходит рост теплопроводности и температуропроводности пленок ПВБ с увеличивающимся содержанием НЧ серебра в пленке в виде малых и больших кластеров серебра с последующим экспоненциальным охлаждением среды.

Сравним константы тушения быстрой молекулярной флуоресценцией и ТЛ молекул эозина с абляционными НЧ серебра в пленке ПВБ. Измеренное значение константы тушения синглетных состояний эозина НЧ серебра в пленке ПВБ составило $k_q^s(\text{НЧ}_{\text{Ag}}) \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1}$, а константа тушения ТЛ НЧ серебра в пленке ПВБ без кислорода $k_q^{\text{TL}}(\text{НЧ}_{\text{Ag}}) = 3.9 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1}$. Сравнивая константы тушения, можно заметить, что эффективность тушения НЧ серебра ТЛ молекул эозина в пленке ПВБ меньше, чем эффективность резонансного тушения плазмонами НЧ молекулярной флуоресценции красителя. Таким образом, эффективность металлического тушения ТЛ молекул эозина в ПВБ с НЧ серебра [31] определяется также запасом тепловой энергии в конденсированной среде.

Экспериментально установлено, что затухание свечения ТЛ молекул эозина в ПВБ без кислорода и с

кислородом после ИК воздействия подчиняется экспоненциальной зависимости с временами $\tau_{\text{O}_2}^{\text{TL}} = 3.39 \text{ ms}$ и $\tau_0^{\text{TL}} = 2.77 \text{ ms}$, а константа скорости тушения кислородом $k_{q1}^{\text{TL}} = (k_{\text{O}_2}^{\text{TL}} - k_0^{\text{TL}})/[\text{O}_2] = 6.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1}$. Полученные значения констант тушения ТЛ молекул эозина в пленке ПВБ меньше по сравнению с константами тушения молекулярным кислородом синглетных и триплетных состояний (табл. 1). Следует заметить, что при регистрации процессов замедленной люминесценции пленок ПВБ с красителем при коротковременной регистрации можно зарегистрировать свечение ЗФ эозина в пленках без кислорода с временем затухания $\tau_{\text{DFL}} \approx 0.2 \text{ s}$ (рис. 3, вставка с кривой 4).

Рассмотрим возможный механизм ускорения ТЛ пленок ПВБ с эозином и кислородом.

Скорость обратной интеркомбинационной конверсии (ИКК) сильно зависит от импульса ИК лазера. ИК импульс локально действует на деформационные С–С- и С–Н-колебания ароматических колец эозина и тем самым усиливает процесс обратной ИКК из T_1 - в S_1 -состояние (рис. 2). Такой ИКК переход запрещен по спине, но запрет частично снимается за счет эффекта внутреннего тяжелого атома. Электроны σ -неподеленных пар атомов брома способны смешиваться с π -электронами T_1 - и S_1 -состояний $\pi\pi^*$ -типа молекулы эозина при возбуждении деформационных колебаний и усиливать спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) между ними, тем самым вызывая дополнительное усиление ИКК. Таким образом, помимо локального нагрева ИК подсветка вызывает дополнительную активацию вибронных возмущений, усиливающих СОВ между T_1 - и S_1 -состояниями $\pi\pi^*$ -типа эозина, ускоряет обратную ИКК и замедленную ТЛ.

Механизм влияния кислорода на замедленную ТЛ носит более простой и общий характер. Он никак не связан с СОВ и обусловлен тем, что при столкновении триплет-возбужденного эозина с O_2 запрет по спине на ИКК переход снимается [19]. В контактном комплексе



возможны синглетное, триплетное и квинтетное состояния пары молекул (см. диаграмму переходов в комплексе рис. 2).

Переход в синглетное состояние эозина



разрешен из триплетного состояния (13), статистический вес которого $3/9$ от общего числа столкновений, т.е. треть всех контактов не испытывают спиновых затруднений. Значит, ИК воздействие напрямую активирует замедленную ТЛ при достаточной концентрации кислорода. Константа скорости равна $1/3$ от скорости диффузии O_2 с учетом поправки Аррениуса на энергию активации $\Delta E(T_1, S_1) \approx h\Delta\nu_{\text{IR}}$.

Как видно из табл. 1, константы скорости тушения синглетов и триплетов кислородом отличаются на

порядок. Это также согласуется с представленным в формулах (13) и (14) анализом. Тушение S_1 -состояний кислородом идет за счет ускорения процесса прямой ИКК $S_1 \rightarrow T_1$. В каждом комплексе столкновения (14) реализуется суммарный спин, равный только единице, т. е. общее триплетное состояние, переход из которого в триплет (13) полностью разрешен по спине. Таким образом, скорость тушения синглетов ограничена диффузией. Тушение триплетов кислородом идет из синглетного состояния пары (13) за счет безызлучательного перехода в S_0 -состояние молекулы эозина. По спиновой статистике таких синглетных пар (13) образуется только 1/9 часть от всех столкновений. Независимо от того, распался комплекс столкновения или нет в процесс тушения, физическую роль играет только безызлучательная колебательная релаксация в молекуле красителя, что и объясняет уменьшение скорости тушения триплетов почти на порядок. Помимо простых статистических соображений важную роль играет также учет электронных обменных и зарядо-переносных взаимодействий при столкновении возбужденной молекулы эозина и кислорода [32], что сказывается сильнее на тушении синглет-возбужденных состояний.

Таким образом, было установлено, что после ИК воздействия на молекулы эозина в тонких пленках ПВБ можно зарегистрировать процессы внутри- и межмолекулярной передачи колебательной энергии в среде, процессы передачи электромагнитной энергии при генерации поверхностных плазмонов НЧ серебра и обменные процессы в контактных комплексах $(T_1 \dots \Sigma_g^-)^{1,3,5}$, приводящие к ускорению ИКК переходов $S_1 \rightarrow T_1$ при регистрации ЗФ.

Представляло интерес исследовать температурные особенности люминесценции пленок ПВБ с эозином при низкой температуре при двойном лазерном фотовозбуждении Vis-IR. Исследования спектрально-кинетических характеристик свечения проводились в оптическом криостате в вакууме при давлении $p = 1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Рассчитывались зависимости времени затухания люминесценции от температуры по формуле Аррениуса [33]

$$\tau_{TL} = \tau_{TL}^0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (15)$$

где τ_{TL} и τ_{TL}^0 — времена затухания ТЛ после ИК возбуждения при температуре T молекул эозина в ПВБ; E_A — энергия активации затухания свечения при заданной температуре и частоте.

На рис. 4 представлены аррениусовские зависимости $\ln(\tau_{TL})$ от $1/T$ для вычисления ТЛ пленок ПВБ с эозином при двойном Vis-IR-фотовозбуждении в диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 540-570$ nm.

Рассматривая набор полученных значений энергии активации в спектральном диапазоне испускания люминесценции, были получены значения $\Delta E_A \approx 0.9-1.2$ kJ/mol. Измеренные значения энергии активации затухания ТЛ значительно отличаются от значений энергии активации

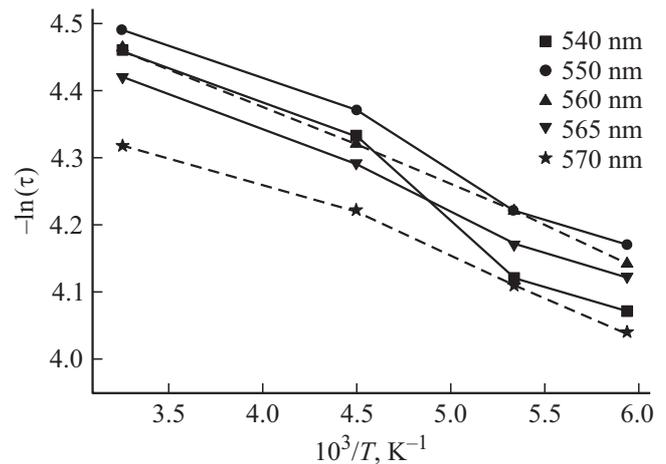


Рис. 4. Зависимость логарифма времени затухания ТЛ пленки ПВБ с эозином от обратной температуры, построенная для длин волн в спектре свечения люминесценции.

процессов α - и β -релаксации в ПВБ при нагревании полимера ≈ 130 kJ/mol [33]. Можно предположить, что малые значения ΔE_A в экспериментах по тушению свечения люминесценции молекул эозина в ПВБ обусловлены влиянием ИК нагрева и усилением ИКК электронных переходов $S_1 \rightarrow T_1$ с энергией кванта $\Delta E(T_1, S_1) \approx h\Delta\nu_{IR}$.

Таким образом, экспериментально установлено, что при воздействии лазерного ИК импульса на электронно-колебательные триплетные состояния молекул эозина ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М) в ПВБ происходит ускорение ИКК переходов $S_1 \rightarrow T_1$ за счет теплового нагрева и внутримолекулярного распределения колебательной энергии, в результате чего возрастает интенсивность ЗФ.

Заключение

Изучены процессы обмена электронно-колебательной и тепловой энергии молекул эозина ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ М) с НЧ абляционного серебра в присутствии молекулярного кислорода в пленке ПВБ после двойного лазерного воздействия Vis-IR. Исследованы спектрально-кинетические особенности тушения плазмонами электронных состояний эозина, рассмотрены процессы генерации синглетного кислорода и изучена кинетика синглет-триплетной аннигиляции синглетного кислорода и триплетных молекул красителя. Проведено моделирование процессов передачи тепловой энергии в тонких пленках ПВБ после ИК воздействия и вычислены коэффициенты температуропроводности полимерных пленок при наличии НЧ серебра. На основании предложенных методик двойного фотовозбуждения Vis-IR можно получать количественные характеристики тепловых процессов в композитных пленках полимеров с металлическими НЧ. При изучении низкотемпературных процессов дезактивации энергии триплетных состояний молекул красителя эозина в пленке ПВБ после импульсного ИК возбуждения было

изучено ускорение ИКК переходов $S_1 \rightarrow T_1$, которое происходит за счет теплового нагрева и внутримолекулярного распределения колебательной энергии.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.5022.2017/8.9 и программы „5–100“ повышения конкурентноспособности российских вузов.

Список литературы

- [1] Летохов В.С. // Успехи физических наук. 1976. Т. 118. № 2. С. 149–299.
- [2] Yang F., Jiang L., Wan S., Cao Zh., Liu L., Wang M., Lu Y. // Optics and Laser Technology. 2017. V. 93. P. 194–200.
- [3] Ciofini D., Cacciari I., Siano S. // Measurement. 2017. V. 122. P. 200–206.
- [4] Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А. // УФН. 2012. Т. 182. № 10. С. 1047–1080.
- [5] Khalil A.A.I. // Optics & Laser Technology. 2015. V. 75. P. 105–114.
- [6] Комаров В.В. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2013. № 5. С. 3–7.
- [7] Макаров Г.Н. // УФН. 2017. Т. 187. № 3. С. 241–276.
- [8] Odeneye M.A., Stace A.J. // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 998–1004.
- [9] Sobolev S.L. // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 2016. V. 94. P. 138–144.
- [10] Du G., Wu Y., Uddin N., Yang Q., Chen F., Lu Y., Bian H., Hou X. // Opt. Commun. 2016. V. 375. P. 54–57.
- [11] Ebato T., Kayano M., Sato S., Mikami N. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 8623–8627.
- [12] Nishijima D., Hollmann E.M., Doerne R.P. // Spectrochimica Acta. Part B. 2016. V. 124. P. 82–86.
- [13] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [14] Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
- [15] Samusev I., Borkunov R., Tsarkov M., Konstantinova E., Antipov Y., Demin M., Bryukhanov V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 961. P. 012011.
- [16] Garonenko S. Introduction to Nanophotonics. NY.: Cambridge University Press., 2010. 465 P.
- [17] Bryukhanov V.V., Minaev B.F., Tcibulnikova A.V., Tikhomirova N.S., Slezhkin V.A. // J. Opt. Technol. 2014. Т. 81. N 11. С. 7–14.
- [18] Guillot N., Shen H., Fremaux B., Peron O., Rinnert E., Toury T., Lamy de la Chapelle M. // App. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 023113.
- [19] Минаев Б.Ф. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 11. С. 1059–1083.
- [20] Schweitzer C., Schmidt R. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 1685–1757.
- [21] Bryukhanov V.V., Minaev B.M., Tsibul'nikova A.V., Slezhkin V.A. // Opt. Spectrosc. 2015. V. 119. N 1. P. 29–38.
- [22] Lakovic J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science+Business Media, LLC, 2006. 954 p; Лаклович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
- [23] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 512 с.
- [24] Ермолаев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 6. С. 539–561.
- [25] Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. М.: Физматлит, 2001. 656 с.
- [26] Медведев Э.С., Ошеров В.И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. 280 с.
- [27] Sveshnikova E.B., Ermolaev V.L. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 111. N 1. P. 34–50.
- [28] Овчинников А.А., Эрихман Н.С. // УФН. 1982. Т. 138. № 2. С. 289–320.
- [29] Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
- [30] Новиченок Н.Л., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971. 120 с.
- [31] Агранович В.М., Милс Д.Л. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. М.: Наука, 1985. 525 с.
- [32] Минаев Б.Ф. // Изв. вузов СССР. Физика. 1978. № 9. С. 12–17.
- [33] Fernandez M.D., Fernandez M.J., Hoces P. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. P. 5007–5017.