

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВРЕМЕНИ НАКОПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ
В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ
ПО ИЗМЕНЕНИЮ ИНТЕНСИВНОСТИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ****М. В. Ерина***, **М. И. Дерябин**

УДК 535.37

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-109-111>*Северо-Кавказский федеральный университет,
Ставрополь, Россия; e-mail: Shishlina@mail.ru**(Поступила 2 ноября 2022)*

Предложен метод определения времени накопления и концентрации молекул в триплетном состоянии в замороженных растворах органических соединений, основанный на измерении изменения интенсивности фосфоресценции при заданном изменении интенсивности фотовозбуждения. Проведено сравнение значений, полученных известным способом по кинетике разгорания и затухания фосфоресценции и предлагаемым методом. Показано их хорошее соответствие и отмечены преимущества данного метода.

Ключевые слова: триплетное состояние, метод определения населенности, интенсивность возбуждения.

A method is proposed for determining the accumulation time and concentration of triplet molecules in frozen solutions of organic compounds. This method is based on measuring the change in the intensity of phosphorescence for a given change in the intensity of photoexcitation. A comparison of the values of these quantities, determined by the known method on the ignition and attenuation kinetics of phosphorescence and the proposed method, is carried out. Their good agreement is shown and the advantages of this method are noted.

Keywords: triplet states, population determination method, excitation intensity.

При исследовании влияния различных факторов на фотопроцессы, протекающие с участием органических молекул в триплетном T_1 -состоянии, возникает необходимость определения их концентрации n_T и времени накопления τ_n [1—4]. В твердых растворах органических соединений при низких температурах доля молекул в триплетном состоянии q_T (относительная населенность) от общего их числа может составлять десятки процентов. Концентрация таких молекул в растворах:

$$n_T = q_T n, \quad (1)$$

где n — общая концентрация молекул в растворе.

Один из известных способов определения q_T основан на измерениях времен накопления (τ_n) и распада (τ_T) триплетных возбуждений. В отсутствие реабсорбции фосфоресценции на триплет-триплетных переходах время ее затухания $\tau_3 = \tau_T$, время разгорания $\tau_p = \tau_n$. Согласно [5, 6]:

DETERMINATION OF THE CONCENTRATION AND ACCUMULATION TIME OF TRIPLET MOLECULES IN FROZEN SOLUTIONS ON THE CHANGE IN PHOSPHORESCENCE INTENSITY**M. V. Erina***, **M. I. Deryabin** (*North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia; e-mail: Shishlina@mail.ru*)

$$q_T = 1 - \tau_p / \tau_T. \quad (2)$$

Другой известный способ определения q_T [7, 8] основан на измерении изменения интенсивности флуоресценции в результате перехода части молекул в метастабильное триплетное состояние:

$$q_T = \frac{I_{\max}^{\text{фл}} - I_{\min}^{\text{фл}}}{I_{\max}^{\text{фл}}}, \quad (3)$$

где $I_{\max}^{\text{фл}}$ и $I_{\min}^{\text{фл}}$ — максимальная и минимальная интенсивность флуоресценции при достижении стационарного режима.

Применение этих методов определения q_T ограничено реабсорбцией излучения молекулами в триплетном состоянии, когда их спектры фосфоресценции или флуоресценции перекрываются спектром T -поглощения. Флуоресцентное излучение одиночных молекул может поглощаться ассоциатами, образующимися при высоких концентрациях раствора, что также делает невозможным расчет q_T по (3).

В настоящей работе предложен способ определения q_T молекул в замороженных растворах, основанный на измерениях изменения интенсивности их фосфоресценции при заданном изменении интенсивности возбуждающего света. Данный метод имеет преимущества перед указанными выше методами и позволяет определять q_T , когда другими методами этого сделать нельзя, а также повышает экспрессность определения q_T .

Теоретическое обоснование метода. При достижении стационарного режима в замороженных растворах органических соединений [5, 6]:

$$q_T = \frac{k_0 k_i}{k_0 (k_i + k_T) + k_T (k_S + k_i)}. \quad (4)$$

Здесь k_0 — константа скорости перехода молекул из основного синглетного S_0 -состояния в первое возбужденное синглетное S_1 -состояние; k_i — константа скорости интеркомбинационной конверсии из S_1 -состояния в первое возбужденное триплетное T_1 -состояние, k_T — константа скорости перехода из T_1 в S_0 , равная сумме излучательной (k_T^r) и безызлучательной (k_T^{nr}) констант скоростей дезактивации T_1 -состояния.

Введя обозначения $\alpha = \frac{k_i + k_T}{k_i}$ и $\beta = \frac{k_T (k_S + k_i)}{k_i}$, выражение (4) представим в виде

$$1/q = \alpha + \beta / k_0. \quad (5)$$

В замороженных растворах органических соединений $k_i \gg k_T$ ($\alpha \approx 1$) и $k_0 = RI_{\text{возб}}$ (R — const, $I_{\text{возб}}$ — интенсивность возбуждающего света), поэтому из (5) следует:

$$\frac{1 - q_T}{q_T} = \frac{\beta}{RI_{\text{возб}}}. \quad (6)$$

При изменении $I_{\text{возб}}$ в m_1 раз q_T изменяется в m_2 раз и (6) принимает вид:

$$\frac{m_2 - q_T}{q_T} = \frac{m_1 \beta}{RI_{\text{возб}}}. \quad (7)$$

Из совместного решения (6) и (7) следует:

$$q_T = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - 1}. \quad (8)$$

Поскольку интенсивность фосфоресценции $I^{\text{фс}} \propto q_T$, то m_2 равно отношению ее первоначальной интенсивности к интенсивности после ослабления. Таким образом, ослабив интенсивность возбуждающего света в m_1 раз и измерив изменение интенсивности фосфоресценции m_2 , можно рассчитать q_T по (8).

Излучаемая интенсивность фосфоресценции в отсутствие бимолекулярных взаимодействий затухает одинаково до ослабления $I_1^{\text{фс}}(t) = I_{01}^{\text{фс}} \exp(-t / \tau_T)$ и после ослабления возбуждения в m_1 раз $I_2^{\text{фс}}(t) = I_{02}^{\text{фс}} \exp(-t / \tau_T)$. Поэтому через любой одинаковый промежуток времени Δt после прекращения возбуждения:

$$\frac{I_1^{\text{фс}}(\Delta t)}{I_2^{\text{фс}}(\Delta t)} = I_{01}^{\text{фс}} / I_{02}^{\text{фс}} = m_2, \quad (9)$$

где $I_{01}^{\text{фс}}$ и $I_{02}^{\text{фс}}$ — начальные стационарные значения излучаемых интенсивностей.

Реабсорбция флуоресценции и короткоживущая компонента могут исказить регистрируемую интенсивность флуоресценции при их наличии на начальной стадии затухания [9]. В этих условиях m_1 можно определить, используя задержку во времени Δt , согласно (9), между прекращением возбуждения и началом регистрации флуоресценции. Длительность задержки Δt соответствует времени, по истечении которого регистрируемая интенсивность становится равной излучаемой. Из (2) и (8) следует:

$$\tau_n = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - 1} \tau_T. \quad (10)$$

Таким образом, зная m_1 и m_2 , можно рассчитать τ_n . Отметим, что выражения (8) и (10) для определения q_T и τ_n получены для непрерывного режима возбуждения.

Для проверки (8) и (10) на адекватность использован замороженный раствор фенантрена в *n*-гексане при 77 К. Рассчитанные по (8) значения q_T сравнивались с вычисленными по (2). Значение $\tau_n^{\text{расч}}$, рассчитанное по (10), сравнивалось с экспериментальным $\tau_p^{\text{экс}}$. Возбуждение люминесценции образца осуществлялось светом ксеноновой лампы ДКСШ-150 с фильтром УФС-2. Регистрация излучения проводилась на полосе $\lambda = 540$ нм, которая не перекрывается спектром *T-T*-поглощения. Ослабление возбуждения в m_1 раз осуществлялось нейтральными фильтрами (металлическими сетками). Изменение интенсивности флуоресценции в m_2 раз определялось по уменьшению пиковой интенсивности линии 540 нм относительно ее интенсивности при максимальном возбуждении. Интенсивность флуоресценции при максимальном возбуждении и максимальная интенсивность возбуждения приняты за единицу.

Результаты определения q_T и τ_n с использованием m_1 и m_2 приведены в табл. 1. Как видно, значение $\tau_p^{\text{экс}}$, определенное из кинетики разгорания флуоресценции, находится в хорошем соответствии с τ_n , рассчитанным по (10). Хорошее соответствие также наблюдается между значениями q_T , рассчитанными по (2) и (8).

Т а б л и ц а 1. Населенность (q_T) и время накопления (τ_n) молекул фенантрена в триплетном состоянии в *n*-гексане при 77 К, определенные двумя способами

$I_{\text{возб}}$, отн. ед.	$\tau_p^{\text{экс}}$, с	$\tau_n^{\text{расч(10)}}$, с	$q_T^{\text{расч(2)}}$	$q_T^{\text{расч(8)}}$	$I_{\text{фс}}$, отн. ед.	m_1	m_2
1.00	2.70	2.71	0.260	0.258	1.00	3.125	2.577
0.32	3.27	3.29	0.104	0.099	0.388	2.133	2.021
0.15	3.45	3.44	0.055	0.058	0.192	1.364	1.343
0.11	—	—	—	—	0.143	—	—

Таким образом, разработан метод определения стационарной населенности триплетного состояния органических молекул и времени их накопления, основанный на измерениях интенсивности флуоресценции органических молекул в замороженных растворах (77 К) при заданном изменении мощности возбуждения. Для расчета q_T и τ_n получены выражения с двумя величинами: кратностью изменения интенсивности возбуждающего света m_1 и кратностью изменения интенсивности флуоресценции m_2 . Сравнение результатов определения q_T и τ_n известным и предлагаемым методами показало их хорошее соответствие. Достоинством предлагаемого метода является возможность определять q_T и τ_n , когда другими методами этого сделать нельзя.

- [1] О. И. Куликова, Т. В. Желудкова, И. В. Гаджиалиева. Опт. и спектр., **102**, № 5 (2007) 754—756
 [2] А. С. Блужин, О. В. Вашкевич. Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естеств. науки, № 4 (2007) 28—29
 [3] М. В. Ерина. Изв. ВУЗов. Физика, № 4 (2005) 3—6
 [4] Д. В. Клеицкий, Н. Н. Крук. Тр. БГТУ, № 6 (2016) 56—60
 [5] М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, А. Н. Пристипа, В. Н. Шамшаев. Опт. и спектр., **20**, № 3 (1966) 424—426
 [6] В. А. Смирнов, М. В. Алфимов. Кинетика и катализ, **7**, № 4 (1966) 583—588
 [7] Р. А. Авармаа, К. Х. Мауринг. Изв. АН Эстонской ССР. Физ.-мат., **26**, № 1 (1977) 92—95
 [8] R. A. Avarmaa. Chem. Phys. Lett., **46**, N 2 (1977) 279—282
 [9] В. А. Бутлар, Д. М. Гребенщиков, В. В. Солодунов. Опт. и спектр., **18**, № 6 (1965) 1079—1081