

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА  
НА КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТРИЦАХ \*\***

**М. И. Дерябин, М. В. Ерина, Н. В. Жданова \***

УДК 535.37

Северо-Кавказский федеральный университет,  
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1, Россия; e-mail: zhdanova\_n@rambler.ru

(Поступила 21 декабря 2018)

Методом компьютерного моделирования исследовано распределение заселенности триплетного уровня молекул в стеклообразном растворе органических соединений при различных интенсивностях возбуждающего излучения и нескольких концентрациях. Получена зависимость распределения заселенности триплетного уровня от этих величин. Показано, что следствием установленной связи является влияние интенсивности возбуждающего излучения на концентрационную зависимость интенсивности люминесценции, когда изменением заселенности основного состояния молекул в результате их перехода в триплетное состояние нельзя пренебречь.

**Ключевые слова:** мощность возбуждения, интенсивность люминесценции, концентрационная зависимость, органические соединения, стеклообразные растворы.

*The population distribution of the molecules on triplet level in a glassy solution of organic compounds at different intensity of the excitation light and several concentrations has been investigated by computer simulation. The dependence of the triplet level population distribution on these quantities was found. It was shown that the effect of the excitation light intensity on the concentration dependence of the luminescence intensity is a consequence of the found relationship between these quantities, when the change of the population of the ground state of molecules as a result of transition of molecules to the triplet state cannot be neglected.*

**Keywords:** excitation power, luminescence intensity, concentration dependence, organic compounds, glassy solutions.

**Введение.** В исследованиях механизмов и закономерностей фотопроцессов, протекающих с участием возбужденных состояний органических молекул, широко используются их стеклообразные растворы при низких температурах [1—3]. О влиянии различных факторов, в том числе концентрации, на эти процессы часто судят по изменению интенсивности люминесценции [4]. Для квантовых интенсивностей флуоресценции  $I_{\text{fl}}$  и фосфоресценции  $I_{\text{fs}}$  справедливы следующие выражения:

$$I_{\text{fl}} = k_S^r N_{S_1}, I_{\text{fs}} = k_T^r N_T. \quad (1)$$

Здесь  $k_S^r$  и  $k_T^r$  — константы скоростей излучательной дезактивации первого возбужденного синглетного ( $S_1$ ) и триплетного ( $T$ ) состояний;  $N_{S_1}$  и  $N_T$  — число молекул в этих состояниях:

$$N_{S_1} = q_{S_1} N, \quad N_T = q_T N, \quad (2)$$

**INFLUENCE OF THE EXCITATION LIGHT INTENSITY ON THE CONCENTRATION  
DEPENDENCE OF ORGANIC MOLECULES LUMINESCENCE IN GLASSY MATRICES**

**M. I. Deryabin, M. V. Erina, N. V. Zhdanova \*** (North-Caucasus Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol, 355009, Russia; e-mail: zhdanova\_n@rambler.ru)

\* Автор, с которым следует вести переписку.

\*\* Доложено на XXIV Международной конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, Краснодар, 16—22 ноября 2018 г.

где  $q$  — относительная заселенность возбужденного состояния, равная доле молекул в этом состоянии от их общего числа  $N$ .

Из (1) и (2) видно, что изменение интенсивности люминесценции может быть обусловлено влиянием различных факторов на  $k^i$ ,  $q$  и  $N$ . Следствием такого влияния может быть изменение квантового выхода люминесценции. Если увеличение концентрации раствора сопровождается падением квантового выхода люминесценции, то говорят о ее концентрационном тушении. Механизмы концентрационного тушения люминесценции к настоящему времени хорошо изучены [5] и учитываются в широко используемой формуле для концентрационной зависимости интенсивности люминесценции

$$I_{\text{lum}} = \varphi(C)I_0[1 - \exp(-\varepsilon Cl)], \quad (3)$$

где  $\varphi(C)$  — квантовый выход люминесценции при данной концентрации раствора  $C$ ;  $I_0$  — интенсивность падающего на образец возбуждающего излучения;  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения;  $l$  — толщина образца. В экспоненте учитывается ослабление возбуждающего излучения при его распространении в образце за счет поглощения. В (3) считается, что концентрация молекул в основном состоянии не зависит от интенсивности возбуждения и равна концентрации раствора.

В стеклообразных растворах органических соединений часть молекул переходит в метастабильное триплетное состояние. Их доля от общего числа молекул при температуре 77 К может составлять десятки процентов [6] при возбуждении широко используемыми на практике источниками света. В результате концентрация молекул в основном состоянии не равна концентрации раствора.

В этих условиях распределение поглощающих центров и распределение молекул в возбужденном состоянии зависят от интенсивности возбуждающего излучения и концентрации раствора [7]. Установление закономерностей этого влияния на концентрационную зависимость интенсивности люминесценции необходимо как для правильной интерпретации экспериментальных результатов, так и для оптимизации выбора условий и объектов исследования. Однако данная задача остается нерешенной.

В настоящей работе методом компьютерного моделирования исследовано влияние интенсивности возбуждающего излучения на концентрационную зависимость интенсивности люминесценции стеклообразных растворов органических соединений с учетом изменения концентрации молекул в основном состоянии в результате их перехода в метастабильное триплетное состояние.

**Модель.** Для установления особенностей влияния концентрации раствора и мощности возбуждения на распределение возбужденных молекул, как и в [7], взят цилиндрический образец. Параллельный пучок возбуждающего излучения с равномерным распределением по сечению падает нормально на поверхность  $S$ . Распределение молекул в образце принимается равномерным. Учитывается, что при равномерном распределении возбуждающего излучения в образце относительные заселенности триплетного и основного  $S_0$ -состояний [8, 9]

$$q_T = k_{\text{ex}}/(k_{\text{ex}} + A), \quad q_{S_0} = 1/(k_{\text{ex}}A^{-1} + 1), \quad (4)$$

где  $k_{\text{ex}} = I_{\text{ex}}R$  — константа скорости перехода молекул из основного  $S_0$  в возбужденное синглетное состояние  $S_1$ ;  $I_{\text{ex}}$  — интенсивность возбуждения;  $R = \text{const}$ ;  $A = k_T(k_{S_1} + k_{ic})/k_{ic}$ ,  $k_T$  и  $k_{S_1}$  — константы скоростей дезактивации триплетных и синглетных возбуждений;  $k_{ic}$  — константа скорости интеркомбинационной конверсии молекул из возбужденного синглетного состояния  $S_1$  в триплетное.

Для большинства органических молекул  $k_T \ll k_{ic}$ . С учетом этого для относительной заселенности  $S_1$ -состояния можно записать [8, 9]:

$$q_{S_1} = q_T k_T / k_{ic}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что зависимости распределения  $q_{S_1}$ , а значит, и интенсивности флуоресценции от концентрации и мощности возбуждения такие же, как и фосфоресценции. Поэтому зависимости распределения  $q_T(x)$  и  $I_{fs}(x)$  справедливы для  $q_{S_1}(x)$  и  $I_{fl}(x)$ .

**Слабое возбуждение.** Концентрация молекул в основном состоянии  $C_{S_0} = C$ . Если  $k_{\text{ex}} \ll A$ , то такое возбуждение считаем слабым. В этом случае изменением концентрации молекул в основном состоянии можно пренебречь и полагать  $q_{S_0} \approx 1$ ,  $q_T = k_{\text{ex}}/A$  согласно (4). При выполнении этих условий интенсивность возбуждения  $I_{\text{ex}}$ , а следовательно, и  $k_{\text{ex}}$  изменяются в соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$k_{\text{ex}}(x) = k_{\text{ex}}(0)\exp(-\varepsilon Cx), \quad (6)$$

$$q_T(x) = q_T(0)\exp(-\varepsilon Cx). \quad (7)$$

В элементарном объеме  $dV(x) = Sdx$  число молекул в триплетном состоянии с учетом (2) и (6)

$$dN_T(x) = q_T(0)\exp(-\varepsilon Cx)N_T^{-1}dx. \quad (8)$$

Интегрируя (8), с учетом  $q_T(0) = k_{ex}(0)/A$  получаем общее число молекул в триплетном состоянии

$$N_T = k_{ex}(0)(l\varepsilon CA)^{-1}N[1 - \exp(-\varepsilon Cl)] \quad (9)$$

и интенсивность фосфоресценции

$$I_{fs} = I_{fs}^{\max}[1 - \exp(-\varepsilon Cl)], \quad (10)$$

где

$$I_{fs}^{\max} = k_T^f k_{ex}(0)(\varepsilon ClA)^{-1} \quad (11)$$

соответствует максимальному значению при  $\exp(-\varepsilon Cl) = 0$ , к которому стремится интенсивность фосфоресценции с ростом концентрации при заданных  $\varepsilon$  и  $l$ .

При малых концентрациях ( $\varepsilon Cl \ll 1$ ), разлагая  $\exp(-\varepsilon Cl)$  в ряд Тейлора и ограничиваясь двумя первыми членами, преобразуем (9) и (10) к виду

$$N_T = k_{ex}(0)NA^{-1}, \quad (12)$$

$$I_{fs} = k_T^f k_{ex}(0)NA^{-1}. \quad (13)$$

Выражение (10) эквивалентно (3) в отсутствие концентрационного тушения, поскольку

$$I_{fs}^{\max} = \varphi I_{ex}. \quad (14)$$

**Мощное возбуждение.** Концентрация молекул в основном состоянии  $C_{S_0} \neq C$ . При возбуждении излучением большой интенсивности значение  $k_{ex}$  соизмеримо с  $A$ . В этом случае пренебрегать изменением заселенности основного состояния нельзя и в (6) необходимо учитывать как обеднение основного состояния, так и зависимость  $C(x)$ . Чтобы определить  $q_T(x)$  в (7), необходимо знать  $k_{ex}(x)$ . Согласно (4), концентрация молекул в основном состоянии (поглощающих центров)

$$C_{S_0}(x) = C/[k_{ex}(x)A^{-1} + 1]. \quad (15)$$

С учетом (15) для  $k_{ex}(x)$  можно записать

$$dk_{ex}(x) = -k_{ex}(x)[A^{-1}k_{ex}(x) + 1]^{-1}\varepsilon Cdx, \quad (16)$$

тогда его решение

$$k_{ex}(x) = k_{ex}(0) - A \ln[k_{ex}(x)/k_{ex}(0)] - A\varepsilon Cx. \quad (17)$$

Зависимость (17) не позволяет получить в явном виде выражение для  $q_T(x)$  с учетом изменения заселенности основного состояния. Эту задачу решаем численными методами с помощью (4), (16).

**Результаты и их обсуждение.** Выражения (9), (10) использованы для установления причин нелинейной концентрационной зависимости интенсивности фосфоресценции бензофенона в стеклообразном толуоле при 77 К. Возбуждение осуществлялось светом ртутной лампы ДРТ-230 с  $\lambda = 365$  нм. Линейная зависимость интенсивности фосфоресценции от мощности возбуждения подтверждает выполнение условия слабого возбуждения, следовательно, и правомерность использования (10). Для указанной длины волны молярный коэффициент экстинкции  $\varepsilon = 50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [10]. Толщина образца  $l = 0.4$  см. Теоретическая зависимость относительной интенсивности фосфоресценции бензофенона от концентрации, рассчитанная с использованием (10), представлена на рис. 1 для этого образца, а также приведены экспериментальные значения для нескольких концентраций. Хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных по (10) значений указывает на следующее. В нелинейной области для интервала концентраций 0.01—0.50 М отсутствует миграционно-ускоренное тушение триплетных возбуждений, что соответствует выводам [3]. В данной концентрационной области не образуются агрегаты, которые могли бы поглощать возбуждающее излучение [5]. Нелинейный участок концентрационной зависимости обусловлен только ослаблением возбуждающего излучения за счет поглощения одиночными молекулами по мере его распространения в образце.

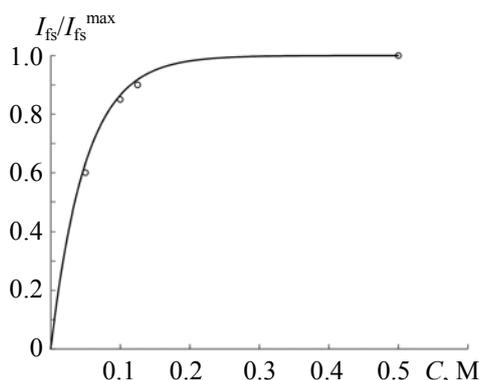


Рис. 1. Теоретическая (линия) и экспериментальная ( $\circ$ ) зависимости интенсивности фосфоресценции бензофенона в стеклообразном толуоле при 77 К от концентрации раствора

Величина  $A\epsilon Cx$  в (17), которая зависит от концентрации раствора и не зависит от мощности возбуждения, определяет падение интенсивности возбуждающего излучения по мере его распространения в образце. Наличие  $A \ln[k_{\text{ex}}(x)/k_{\text{ex}}(0)]$  в (17) замедляет это падение. С целью оценки влияния мощности возбуждения на вклад этих величин в зависимость  $k_{\text{ex}}(x)$  выполнен компьютерный эксперимент для образца с  $l = 0.1$  см,  $\epsilon = 5 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $C = 5 \cdot 10^{-3}$  М при четырех значениях  $k_{\text{ex}}(0)$ : для слабого возбуждения  $k_{\text{ex}}(0) = 10^{-2}A$  и для мощного возбуждения  $k_{\text{ex}}(0) = 0.5A$ ,  $k_{\text{ex}}(0) = A$ ,  $k_{\text{ex}}(0) = 2A$  (рис. 2, а). Влияние зависимостей  $k_{\text{ex}}(x)$  при этих мощностях возбуждения на распределение  $q_T(x)$  представлено на рис. 2, б. При слабом возбуждении характер распределения  $k_{\text{ex}}(x)$  и  $q_T(x)$  экспоненциальный независимо от мощности возбуждения в соответствии с (6) и (7). При мощном возбуждении распределения  $k_{\text{ex}}(x)$  и  $q_T(x)$  зависят от интенсивности возбуждения  $I_{\text{ex}}(0)$ . С ростом  $k_{\text{ex}}(0)$  зависимость  $k_{\text{ex}}(x)$  стремится к линейной. При этом увеличивается доля возбуждающего излучения, достигающая периферийной части образца и выходящая из него. С одной стороны, это ведет к более равномерному распределению относительной заселенности триплетного уровня в образце (рис. 2, б), с другой — уменьшает коэффициент преобразования возбуждающего излучения в люминесценцию.

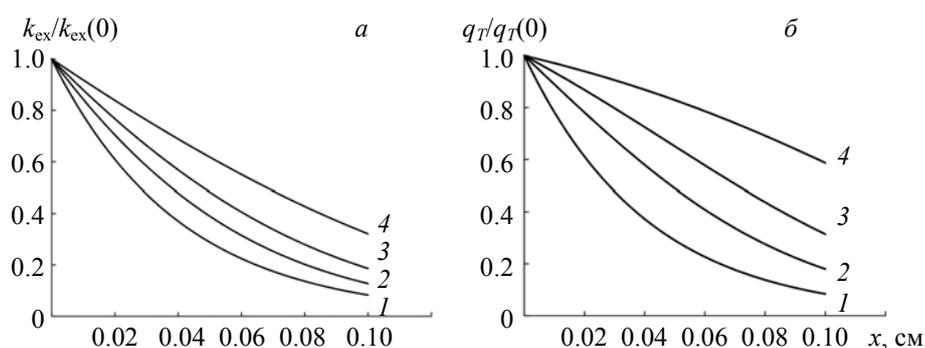


Рис. 2. Зависимости  $k_{\text{ex}}(x)$  (а) и  $q_T(x)$  (б) при интенсивностях возбуждения  $k_{\text{ex}}(0) = 0.01A$  (1),  $0.5A$  (2),  $A$  (3),  $2A$  (4)

Распределения  $k_{\text{ex}}(x)$  различаются при слабом и мощном возбуждении и для них различные зависимости заселенности триплетного уровня от интенсивности возбуждающего света, как следствие — разное влияние концентрации на  $q_T(x)$ . Как видно из рис. 3, при концентрации  $10^{-3}$  М и  $k_{\text{ex}}(0) = A$  зависимость  $q_T(x)$  слабая и линейная, тогда как для  $k_{\text{ex}}(0) = 10^{-2}A$  она более резкая и нелинейная (экспоненциальная). При увеличении концентрации до  $2.5 \cdot 10^{-3}$  М заселенность триплетных уровней молекул периферийной части образца уменьшается в большее число раз при слабом возбуждении ( $k_{\text{ex}}(0) = 10^{-2}A$ ), чем при мощном ( $k_{\text{ex}}(0) = A$ ). Для мощного возбуждения зависимость  $q_T(x)$  остается линейной, а для слабого — нелинейной (экспоненциальной). При дальнейшем увеличении концен-

трации до  $10^{-2}$  М вклад периферийной части образца в общее число молекул в триплетном состоянии, а следовательно, в излучаемую образцом интенсивность фосфоресценции продолжает уменьшаться для обоих случаев возбуждения. Зависимость  $q_T(x)$  для мощного возбуждения также становится нелинейной, однако в отличие от слабого возбуждения она не экспоненциальная.

У образца с  $C = 10^{-2}$  М периферийная часть не вносит существенного вклада в общую интенсивность люминесценции при слабом возбуждении, тогда как при мощном возбуждении ею пренебрегать нельзя. Следствием такого влияния мощности возбуждения на  $q_T(x)$  является различный характер концентрационной зависимости излучаемой образцом интенсивности люминесценции при слабом и мощном возбуждении (рис. 4). Как видно, чем больше мощность возбуждения ( $k_{ex}(0)$ ), тем медленнее стремится к насыщению излучаемая образцом интенсивность люминесценции с ростом концентрации раствора.

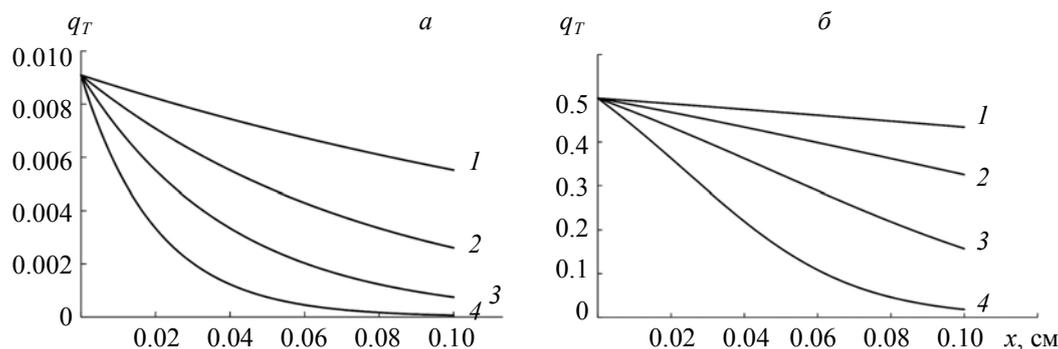


Рис. 3. Зависимость заселенности триплетного уровня для концентраций  $C = 10^{-3}$  (1),  $2.5 \cdot 10^{-3}$  (2),  $5 \cdot 10^{-3}$  (3),  $10^{-2}$  М (4) при слабом (а) и мощном (б) возбуждении

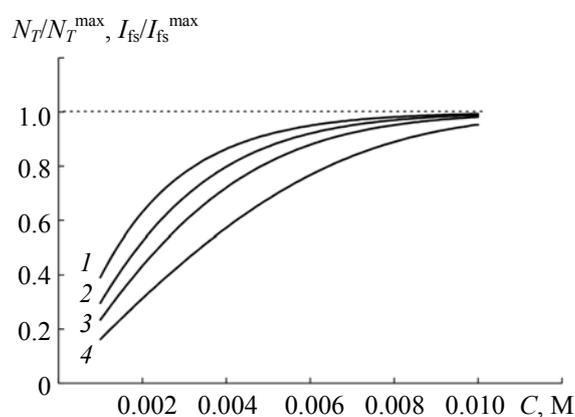


Рис. 4. Концентрационная зависимость  $N_T/N_T^{\max}$  ( $I_{fs}/I_{fs}^{\max}$ ) при интенсивностях возбуждения  $k_{ex}(0) = 0.01A$  (1),  $0.5A$  (2),  $A$  (3),  $2A$  (4)

**Заключение.** Показано, что изменение интенсивности возбуждающего излучения при его распространении в стеклообразном растворе органических соединений при низких температурах не подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера в общем виде, когда изменением концентрации молекул в основном состоянии в результате их перехода в метастабильное триплетное состояние нельзя пренебречь. В результате этого характер распределения заселенности триплетных уровней молекул в образце зависит как от интенсивности возбуждения, так и от концентрации раствора. Следствием этих зависимостей является влияние интенсивности возбуждения на концентрационную зависимость интенсивности люминесценции. Данный механизм влияния интенсивности возбуждающего излучения на интенсивность люминесценции необходимо учитывать как при выборе объектов и условий экспериментальных исследований, так и при интерпретации их результатов.

- 
- [1] **Naoki Ito, Ranko Richert.** *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 234508
- [2] **В. Н. Кнюкшто, А. С. Старухин, Н. Н. Крук, А. В. Горский.** *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 6 (2017) 877—883 [**V. N. Knyukshto, A. S. Starukhin, M. M. Kruk, A. V. Gorskii.** *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 960—965]
- [3] **С. А. Багнич.** *ФТТ*, **42**, № 10 (2000) 1729—1756
- [4] **С. Паркер.** *Фотолюминесценция растворов*, Москва, Мир (1972) 345—354
- [5] **Л. В. Левшин, А. М. Салецкий.** *Люминесценция и ее измерения*, Москва, МГУ (1989) 143—172
- [6] **О. И. Куликова, Т. В. Желудкова, И. В. Гаджиалиева.** *Опт. и спектр.*, **102**, № 5 (2007) 754—756
- [7] **М. И. Дерябин, М. В. Ерина, Н. В. Жданова.** *Наука. Инновации. Технологии*, № 2 (2018) 25—34
- [8] **М. А. Алфимов, Н. Я. Бубен, А. И. Приступа, В. Н. Шамшев.** *Опт. и спектр.*, **20**, № 3 (1966) 424—426
- [9] **П. В. Буюков, М. А. Голубин, М. И. Дерябин, В. В. Падалка.** *Журн. аналит. химии*, **52**, № 9 (1997) 935—938
- [10] **Н. Туро.** *Молекулярная фотохимия*, Москва, Мир (1967) 56