УДК 535.373.2

А.В. Авдеев, М.В. Ерина

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАБСОРБЦИИ ИЗЛуЧЕНИЯ ДОНОРА НА ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛАХ АКЦЕПТОРОВ ЭНЕРГИИ

Представлены результаты исследования влияния поглощения излучения донора молекулами акцептора в триплетном состоянии на интенсивность фосфоресценции донора энергии в твердых растворах органических соединений. Приведено сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными, которые хорошо согласуются между собой.

Введение

К настоящему времени накоплен и обобщен большой теоретический и экспериментальный материал по межмолекулярному триплет-триплетному переносу энергии электронного возбуждения [1,2]. Основные закономерности переноса энергии триплетного возбуждения между молекулами, в большинстве своем, были установлены на основании результатов экспериментального исследования тушения фосфоресценции донора молекулами акцептора в твердых растворах органических соединений. Однако, некоторые особенности фосфоресценции донорно-акцепторных смесей в твердых матрицах к настоящему времени не получили достаточно полного объяснения. Одной из необъясненных до конца особенностей тушения фосфоресценции донора молекулами акцептора [1] является то, что сильное тушение фосфоресценции донора в присутствии молекул акцептора сопровождается лишь незначительным сокращением времени ее затухания. Существенный вклад, на наш взгляд, в уменьшение интенсивности фосфоресценции донора без изменения ее времени затухания может вносить реабсорбция излучения донора на молекулах акцептора в триплетном T1-состоянии. Действительно, в работе [3] было обнаружено поглощение фосфоресценции донора (бензофенона) триплетными молекулами акцептора (нафталина). Однако, закономерности этого явления и его вклад в изменение интенсивности фосфоресценции донора не были исследованы. В настоящей работе установлены и исследованы закономерности реабсорбции фосфоресценции бензофенона (донор энергии) на молекулах дифенила, нафталина и аценафтена (акцепторы энергии), которые позволяют оценить вклад данного явления в изменение интенсивности фосфоресценции донора в присутствии акцептора и определить параметры триплетных молекул акцептора (время их накопления и концентрацию).

Теория

Пусть некоторая часть излучения, возникающая по всему объему образца, регистрируется детектором и в отсутствие поглощения его интенсивность равна . Тогда, при наличии в образце поглощающих центров, равномерно распределенных по объему, обобщая закон Бугера-Ламберта-Бера [4], имеем:



, (1)



где – регистрируемая интенсивность излучения, – молярная концентрация поглощающих центров, – функция распределения фотонов по длинам проходимым ими в образце, – молярный коэффициент экстинкции.



Формула (1) применима как для стеклообразных, так и для рассеивающих образцов. Вид функции определяется условиями эксперимента. Так для стеклообразного образца, когда на детектор попадают световые потоки, излучаемые вдоль оптический оси установки, а излучающие центры равномерно распределены в нем



, (2)



где – расстояние от точки в которой рождается фотон до передней грани образца; – длина образца.



Полагая, что поглощающими центрами являются молекулы акцептора в триплетном состоянии, концентрация которых после включения возбуждения изменяется по закону

, (3)



в случае, когда время жизни молекул донора в триплетном состоянии намного меньше времени жизни молекул акцептора в триплетном состоянии , а интенсивность излучения донора есть величина постоянная, выражение (1) после интегрирования с учетом условий (2) и (3) примет следующий вид:



, (4)



где .



Из вышеуказанного следует, что равенство (4) справедливо только в том случае, когда выполняется следующее соотношение:

. (5)



Именно такие системы, удовлетворяющие условию (5), чаще всего используются на практике [1], для удобства проведения экспериментальных исследований.

Значение можно оценить, используя следующее экспериментально определяемое отношение:



. (6)



Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментальная проверка формулы (4) проведена на растворе бензофенон + дифенил, в толуоле при 77 K. Бензофенон использовался в качестве донора энергии, а дифенил являлся акцептором. В спектре фосфоресценции бензофенона с помощью монохроматора выделялся для регистрации участок 415–420 нм, который перекрывается спектром триплет-триплетного поглощения дифенила. Возбуждение осуществлялось ртутной лампой ПРК-2 с фильтром 365 нм. Дифенил излучение с данной длинной волны не поглощает. Величина рассчитывалась по формуле (6). Время накопления молекул дифенила в триплетном состоянии определялось непосредственно из кинетики разгорания фосфоресценции.



В качестве примера на рис. 1 приведена одна из кривых изменения интенсивности фосфоресценции бензофенона, обусловленного реабсорбцией излучения на молекулах дифенила в триплетном состоянии в процессе их накопления. Теоретическая кривая (сплошная линия) построена при значениях и . При таком значении экспериментальные точки наилучшим образом укладываются на теоретическую кривую.



Концентрация дифенила в растворе (Cд=0,25 моль/л) равнялась концентрации бензофенона (Cб=0,25 моль/л). При такой концентрации раствора фосфоресценция бензофенона эффективно тушится в результате передачи энергии молекулам дифенила. Это давало возможность определять непосредственно время разгорания фосфоресценции молекул дифенила в триплетном состоянии из кинетики разгорания сенсибилизированной фосфоресценции и сравнивать его со значением полученным из кинетики реабсорбции излучения бензофенона. Время накопления , определенное из кинетики разгорания сенсибилизированной фосфоресценции дифенила равнялось . Таким образом, разница между значениями , полученными двумя независимыми способами, не превышала 2% от данной величины.



Рис. 1. Кинетика изменения регистрируемой интенсивности фосфоресценции бензофенона в результате реабсорбции на триплетных молекулах дифенила в процессе их накопления



Подставляя значения в известную формулу для определения стационарной концентрации молекул в Т-состоянии [5,6], основанную на измерениях времен накопления и распада триплетных возбуждений



, (7)



где – концентрация молекул в растворе, была определена относительная заселенность триплетного уровня молекул дифенила . Результаты этих измерений в пределах ошибки измерения совпадают со значениями данных величин, определенных независимо из кинетики разгорания фосфоресценции дифенила.



Подобные результаты были нами получены и для двух других пар: бензофенон + нафталин и бензофенон + аценафтен при 77 K, растворителем в этих системах также был толуол.

Следует особо подчеркнуть, что наличие реабсорбции излучения молекул донора на триплетных молекулах акцептора может стать причиной ошибки при определении эффективности преобразования энергии электронного возбуждения, безызлучательно передающейся акцептору, в излучение сенсибилизированной фосфоресценции. Данная величина определяется графически [7] из соотношения площадей под спектром сенсибилизированной фосфоресценции и разницы площадей спектров фосфоресценции донора в отсутствие и в присутствии молекул акцептора в растворе.

На рис. 2 приведен спектр фосфоресценции смеси бензофенон + дифенил в толуоле при 77 K при возбуждении лампой ПРК-2 в полосу поглощения бензофенона () без ослабления и после ослабления светового потока в 10 раз.



Как видно из рис. 2 относительная интенсивность фосфоресценции донора (полоса 1) в сравнении с интенсивностью фосфоресценции акцептора (полоса 2) заметно зависит от мощности возбуждения. Такое изменение обусловлено зависимостью концентрации триплетных молекул дифенила (акцептора), а следовательно, и коэффициента реабсорбции от интенсивности возбуждающего света. Поэтому графическое определение эффективности преобразования энергии электронного возбуждения, безызлучательно передающейся акцептору в сенсибилизированную фосфоресценцию, в данном случае, дает различные значения этой величины при и , хотя данная величина не зависит от мощности возбуждения [7]. Следовательно, определение эффективности преобразования энергии электронного возбуждения, безызлучательно передающейся акцептору в сенсибилизированную фосфоресценцию графически можно выполнять в отсутствие реабсорбции излучения, либо нужно учитывать потери квантовой интенсивности фосфоресценции донора за счет реабсорбции излучения на триплетных молекулах акцепторов.



Рис. 2. Спектр фосфоресценции смеси бензофенон + дифенил в толуоле при 77 K. Cб=Cд=0,25 М (спектр нормирован на интенсивность фосфоресценции дифенила). Сплошная линия – спектр фосфоресценции смеси без ослабления мощности возбуждения, пунктирная линия – мощность возбуждения ослаблена в 10 раз



Заключение

В результате проведенного исследования показано, что существенный вклад в изменение интенсивности фосфоресценции донора энергии может вносить реабсорбция его излучения на молекулах акцептора в триплетном T1-состоянии. Этот факт необходимо учитывать при экспериментальном определении параметров переноса энергии триплетного возбуждения по тушению фосфоресценции донора в присутствии молекул акцептора.

Установленная в работе закономерность изменения интенсивности фосфоресценции донора, обусловленная поглощением его излучения молекулами акцептора в триплетном состоянии в процессе их накопления, позволяет определять время накопления, а следовательно, и концентрацию последних.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы, государственный контракт №02.438.11.7001.

список Литературы:

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Н., Шахвердов Т.Н. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
2. Багнич С.А. // Физика твердого тела. – 2000. – Т.42, №10. – С. 1729–1756.
3. Terenin A.N., Ermolaev V.L. // Trans. Faradey. Soc. – 1956. – V.52, №494. – P. 1042–1052.
4. Гребенщиков Д.М., Дерябин М.И., Колосов А.К., Голубин М.А. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1987. – Т.46, №2. – С. 323–325.
5. Голубин М.А., Дерябин М.И., Куликова О.И. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 1998. – №1. – С. 52–55.
6. Алфимов М.В., Бубен Н.Я., Приступа А.Н. Шамшев В.Н. // Оптика и спектроскопия. – 1966. – Т.20, №3. – С. 424–426.
7. Ермолаев В.Л. // Успехи физических наук. – 1963. – Т.80, №1. – С. 3–40.