

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 575.373

DOI: 10.17223/00213411/63/11/90

Н.В. ЖДАНОВА, М.И. ДЕРЯБИН, М.В. ЕРИНА

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Получены приближенные формулы для кинетики затухания фосфоресценции при наличии статистического разброса молекул по константам скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации триплетных возбуждений. Установлен различный характер затухания фосфоресценции для этих двух случаев. Выявленное различие в кинетике использовано для установления причины отклонения от экспоненциального закона и более быстрого затухания сенсibilизированной фосфоресценции нафталина и дифенила в н-парафиновых матрицах ($T = 77$ К) при наличии у донора (дибромдифенилсульфида) тяжелых атомов.

Ключевые слова: кинетика, сенсibilизированная фосфоресценция, нафталин, дифенил, распределение молекул, излучательная дезактивация, безызлучательная дезактивация.

Введение

Динамика протекания фотофизических процессов, происходящих с участием возбужденных состояний органических молекул в конденсированных средах, часто зависит от скорости дезактивации возбуждений [1]. Информация о факторах, влияющих на константу скорости дезактивации, заключена в кинетике затухания люминесценции [2]. Оценить это влияние можно с помощью компьютерного эксперимента с использованием математических моделей, адекватно описывающих кинетику [3]. Если молекулы находятся в различных локальных условиях и влияние внешних факторов на каждую из них различно, то существует распределение молекул по константам скоростей дезактивации их возбуждений. Математические модели таких процессов включают в себя функцию распределения молекул по константам скоростей. Нахождение явного вида функции распределения является часто задачей достаточно сложной и во многих случаях неразрешимой. В работах [4, 5] с использованием теоремы о среднем в обобщенном виде показано, что при исследовании кинетики фосфоресценции в этом случае хорошим приближением является замена реальной функции распределения молекул по скоростям дезактивации триплетных возбуждений на прямоугольную. Однако в них не рассматривается, как изменение вероятности излучательного или безызлучательного перехода влияет на статистический разброс молекул по константам скоростей дезактивации их возбуждений.

Цель настоящей работы – получение приближенных формул кинетики затухания для излучательной и безызлучательной дезактивации триплетных возбуждений и оценка возможности их использования при определении причин изменения характера и времени затухания фосфоресценции твердых растворов органических соединений под влиянием внешних факторов.

Теория. Кинетика дезактивации триплетных возбуждений

Для кинетики распада триплетных возбуждений при наличии статистического разброса молекул по константам скоростей дезактивации k имеем

$$dn(t) = n(0)f(k)\exp(-kt)dk, \quad (1)$$

где $f(k)$ – функция распределения молекул по k ; $n(0)$ – число молекул в возбужденном состоянии в начальный момент времени.

Если явный вид функции $f(k)$ не известен и его трудно установить, то на основании первой формулы среднего значения в обобщенном виде [5] с учетом (1) для числа молекул в триплетном состоянии можно записать

$$n(t) = n(0) \int_{k_1}^{k_2} f(k)\exp(-kt)dk = n(0)\text{const} \int_{k_1}^{k_2} \exp(-kt)dk. \quad (2)$$

Значения k_1 и k_2 определяются из эксперимента по конечной и начальной стадиям затухания фосфоресценции соответственно.

Поскольку функция $f(k)$ имеет смысл плотности вероятности, то она удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{k_1}^{k_2} f(k) dk = 1, \quad (3)$$

откуда следует

$$f(k) = (k_2 - k_1)^{-1}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (2) после интегрирования имеем

$$n(t) = n(0) [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] / [t(k_2 - k_1)]. \quad (5)$$

Константа скорости k равна сумме констант скоростей излучательной k_r и безызлучательной k_{nr} дезактивации возбуждений

$$k = k_r + k_{nr}. \quad (6)$$

Выражение (5) описывает дезактивацию триплетных возбуждений независимо от того, по k_r или по k_{nr} существует статистический разброс молекул. Для кинетики затухания фосфоресценции эти два случая различаются.

Кинетика затухания фосфоресценции при наличии статистического распределения молекул по k_{nr}

Если разброс молекул по k обусловлен их распределением по k_{nr} , то $dk = dk_{nr}$. Для квантовой интенсивности элементарного светового потока имеем

$$dI(t) = k_r n(0) f(k) \exp(-kt) dk_{nr}. \quad (7)$$

С учетом того, что k_r для всех молекул одинакова, $dk_{nr} = dk$, функция распределения имеет вид (4) и $k_2 - k_1 = k_{2nr} - k_{1nr}$, решением (7) является

$$I(t) = I_0 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] / [t(k_2 - k_1)], \quad (8)$$

которое совпадает с полученным ранее в [4]. Здесь

$$I_0 = k_r n(0). \quad (9)$$

Таким образом, если распределение молекул по k обусловлено их распределением по k_{nr} , а величина k_r для всех молекул одинакова, то характер кинетики затухания фосфоресценции совпадает с характером распада триплетных возбуждений, а ее начальная интенсивность не зависит от $f(k)$.

Кинетика затухания фосфоресценции при наличии статистического распределения молекул по k_r

Если разброс молекул по k обусловлен их распределением по k_r , а величина k_{nr} для всех молекул одинакова, то для интенсивности элементарного светового потока справедливо выражение (7) с заменой dk_{nr} на dk_r . В этом случае с учетом (4) и (6) зависимость квантовой интенсивности от времени имеет вид

$$I(t) = n(0)(k_2 - k_1)^{-1} \exp(-k_{nr} t) \int_{k_{1r}}^{k_{2r}} k_r \exp(-k_r t) dk_r, \quad (10)$$

окончательно получаем

$$I(t) = 2I(0) [(1 + k_{1r} t) \exp(-k_1 t) - (1 + k_{2r} t) \exp(-k_2 t)] / [t^2 (k_{2r}^2 - k_{1r}^2)]. \quad (11)$$

Здесь

$$I(0) = n(0)(k_{2r} + k_{1r}) / 2. \quad (12)$$

Зависимость интенсивности фосфоресценции от времени (11) при наличии статистического распределения молекул по k_r отличается от зависимости (8), обусловленной распределением молекул по k_{nr} .

Это различие мы использовали для установления причины отклонения от экспоненциального закона и увеличения скорости затухания сенсibilизированной фосфоресценции молекул акцепторов (нафталина и дифенила) при наличии у донора (дибромдифениленсульфида) тяжелых атомов.

Эксперимент

Затухание сенсibilизированной фосфоресценции нафталина и дифенила в матрицах *n*-парафинов при 77 К

Одним из объектов исследования была донорно-акцепторная пара нафталин (акцептор) и 2,7-дибромдифениленсульфид (донор) в *n*-октане при 77 К. Для сравнения результатов в качестве донора энергии использовался также бензофенон, не имеющий тяжелых атомов. В другой донорно-акцепторной паре акцептором энергии являлся дифенил.

Все вещества были марки «ХЧ» и не подвергались дополнительной очистке. Для нафталина *n*-октан является «неудобным» растворителем [6]. Донорно-акцепторные пары в нем образуются из молекул, вытесненных на поверхность микрокристалликов растворителя. Концентрация нафталина и бензофенона была 10^{-3} М, а дибромдифениленсульфида и дифенила равнялась 10^{-4} М. Отсутствие признаков миграции возбуждений по триплетным уровням нафталина и дифенила позволяло нам считать, что перенос энергии триплетных возбуждений происходит в отдельных не взаимодействующих друг с другом донорно-акцепторных парах.

Донор возбуждался излучением азотного лазера ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм. Нафталин и дифенил излучение с данной длиной волны не поглощают. Фосфоресценция нафталина в отсутствие донора возбуждалась излучением ртутной лампы с длиной волны 290 нм.

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе приведены кривые затухания фосфоресценции нафталина в отсутствие донора (кривая 1) и при сенсibilизированном возбуждении, когда донором энергии были бензофенон (кривая 2) и 2,7-дибромдифениленсульфид (кривая 3). Затухание фосфоресценции нафталина в отсутствие донора является экспоненциальным с характерным временем $\tau = 2.35$ с. Сенсibilизированная фосфоресценция нафталина, обусловленная передачей энергии от молекул бензофенона, затухает быстрее с характерным временем $\tau = 1.95$ с. Это уменьшение времени затухания сенсibilизированной фосфоресценции изучено в [7, 8] и объясняется увеличением вероятности излучательной дезактивации триплетных возбуждений нафталина. Его излучательная константа скорости дезактивации в отсутствие донора $k_r = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ [9]. Тогда константа скорости безызлучательной дезактивации в этих условиях $k_{nr} = 0.410 \text{ с}^{-1}$.

Если донором является 2,7-дибромдифениленсульфид, характер затухания становится неэкспоненциальным, а его скорость возрастает намного больше, чем когда донором был бензофенон (рис. 1, кривая 3).

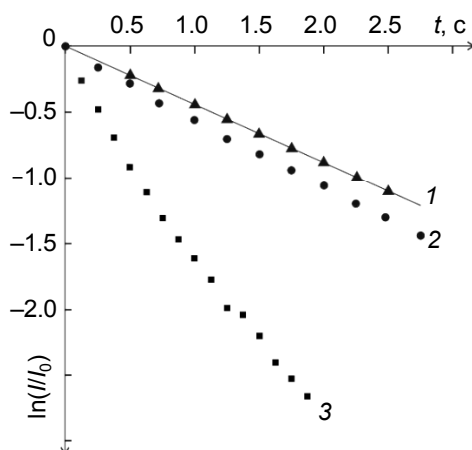


Рис. 1. Затухание фосфоресценции нафталина в *n*-октане при 77 К: кр. 1 – обычная, кр. 2, 3 – сенсibilизированная; кр. 2 – донор бензофенон, кр. 3 – донор 2,7-дибромдифениленсульфид

При расчете теоретических кривых по формуле (8) использовано постоянное значение $k_r = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, а по формуле (11) – постоянное значение $k_{nr} = 0.410 \text{ с}^{-1}$, что соответствует этим вели-

чинам в отсутствие донора. Значения k_1 и k_2 оценивались по конечной и начальной стадиям затухания фосфоресценции и затем варьировались в небольших пределах до наилучшего совпадения с экспериментальными данными (рис. 2).

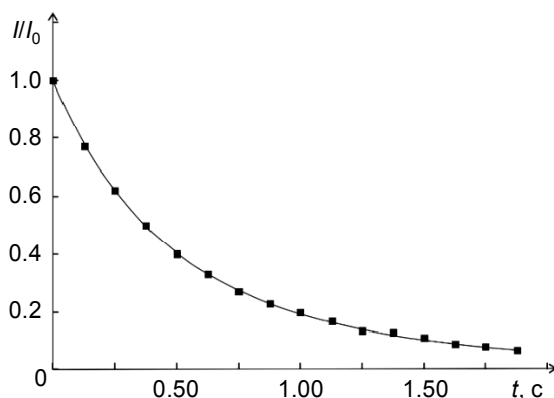


Рис. 2. Затухание сенсibilизированной фосфоресценции нафталина (донор 2,7-дибромдифениленсульфид) в н-октане при 77 К. Кривая – теоретически рассчитанная, точки – экспериментальные значения

Экспериментальные значения хорошо укладываются на теоретическую кривую, рассчитанную по формуле (8) при $k_1 = 0.50 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 3.50 \text{ с}^{-1}$, тогда как теоретические значения, полученные с использованием формулы (11), при наилучшем приближении отличались от экспериментальных на 20 % и более. Это указывает на то, что основной вклад в рост скорости дезактивации триплетных возбуждений молекул нафталина и их разброс по константам скоростей дезактивации вносит увеличение вероятности безызлучательной дезактивации, а неэкспоненциальный характер кинетики обусловлен разбросом молекул по скоростям безызлучательной дезактивации их возбуждений.

Подобный результат был получен и для сенсibilизированной фосфоресценции дифенила в н-гексане (рис. 3) при $k_1 = 0.222 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 0.540 \text{ с}^{-1}$. Однако, в отличие от нафталина (рис. 2), экспериментальные значения для сенсibilизированной фосфоресценции дифенила в первой полови-

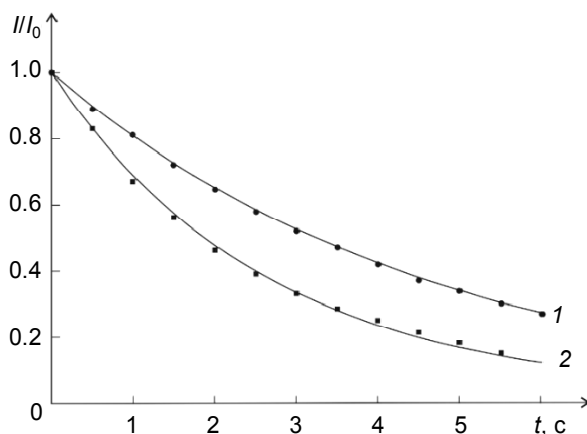


Рис. 3. Затухание обычной (кр. 1) и сенсibilизированной (кр. 2) фосфоресценции дифенила (донор 2,7-дибромдифениленсульфид). Кривая – теоретически рассчитанная, точки – экспериментальные значения

не спада интенсивности немного меньше, а во второй – немного больше рассчитанных теоретически. Максимальное их отклонение от рассчитанных теоретически значений по формуле (8) не превышало 2–3 % для всех исследованных кривых затухания. На наш взгляд, эти отклонения могут быть обусловлены изменениями k_r наряду с k_{nr} под влиянием тяжелых атомов донора. Для обычной фосфоресценции в отсутствие донора в стеклообразных матрицах при 77 К k_{nr} больше k_r у нафталина в 24–26 раз, а у дифенила в 6–8 раз [9]. Поэтому вклад изменения излучательной кон-

станты в увеличение скорости затухания сенсibilизированной фосфоресценции может быть незначительным и больше для дифенила, чем для нафталина.

Заключение

Полученные формулы показывают, что характер кинетики затухания фосфоресценции существенно отличается, когда различие в скорости дезактивации триплетных возбуждений обусловлено распределением молекул по константам скоростей безызлучательной дезактивации и когда распределение происходит по константам скоростей излучательной дезактивации возбуждений. Применение этого различия для сенсibilизированной фосфоресценции нафталина в н-октане и дифенила в н-гексане при 77 К, когда донором являлся 2,7-дибромдифениленсульфид, показало, что основной вклад в изменение времени и характера ее затухания вносит увеличение скорости безызлучательной дезактивации триплетных возбуждений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. // УФН. – 2005. – Т. 175. – Вып. 3. – С. 247–269.
2. Щупак Е.Е., Ивашин Н.В., Сагун Е.И. // Опт. и спектр. – 2013. – Т. 115. – № 1. – С. 43–54.
3. Жданова Н.В., Дерябин М.И. // ФТТ. – 2015. – Т. 59. – № 9. – С. 1780–1783.
4. Дерябин М.И., Куликова О.И., Желудкова Т.В. // Опт. и спектр. – 2007. – Т. 103. – № 5. – С. 768–771.
5. Желудкова Т.В., Куликова О.И. // Мат. моделирование. – 2008. – Т. 20. – № 3. – С. 121–126.
6. Dekkers J.J., Hoornweg G.Ph., Visser G., et al. // Chem. Phys. Lett. – 1977. – V. 47. – No. 2. – P. 357–361.
7. Дерябин М.И., Тищенко А.Б. // Изв. вузов. Физика. – 2004. – Т. 10. – № 3. – С. 3–6.
8. Тищенко А.Б., Дерябин М.И., Куликова О.И. // Журн. прикл. спектр. – 2006. – Т. 73. – № 4. – С. 550–553.
9. Ермолаев В.Л. // УФН. – 1963. – Т. 80. – Вып. 1. – С. 3–40.

Поступила в редакцию 26.02.2020.

Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

Жданова Наталья Владимировна, к.ф.-м.н., доцент Инженерного института СКФУ, e-mail: zhdanova_n@rambler.ru;

Дерябин Михаил Иванович, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. Института математики и естественных наук СКФУ, e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru;

Ерина Марина Васильевна, к.ф.-м.н., доцент Института математики и естественных наук СКФУ, e-mail: shishlina@mail.ru.