

УДК 535.373.2

EDN: RTZZOK DOI: 10.31429/vestnik-20-2-49-55

Определение доли молекул акцепторов, участвующих в триплет-триплетном переносе энергии

М. В. Ерина[✉], М. И. Дерябин

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, корпус 2, Ставрополь, 355009, Россия

✉ Ерина Марина Васильевна; ORCID 0000-0002-1806-7233; e-mail: shishlina@mail.ru

Аннотация. В работе приведены теоретические основы предлагаемого метода определения доли молекул акцептора, участвующих в триплет-триплетном переносе энергии, от общего их числа в замороженных растворах органических соединений. Расчетная модель включает в себя молекулы донора энергии с константой скорости дезактивации триплетных возбуждений, превышающей соответствующую величину молекул акцептора на два порядка и более. Также имеется два типа молекул акцептора: один — молекулы акцептора, участвующие в переносе энергии триплетных возбуждений; другой — молекулы акцептора, не участвующие в данном процессе. Осуществляется фотовозбуждение флуоресценции молекул акцептора энергии слабым световым потоком, позволяющее пренебречь обеднением основного состояния за счет их перехода в метастабильное триплетное состояние в этом случае. Другим источником производится возбуждение молекул донора в их полосе поглощения достаточно интенсивным световым потоком, позволяющим достигать населенности триплетного уровня молекул акцептора нескольких десятков процентов за счет переноса энергии. Получена формула для определения доли молекул акцептора, участвующих в триплет-триплетном переносе энергии, в зависимости от общего их числа в растворе. Формула включает в себя параметры: максимальное значение интенсивности флуоресценции молекул акцептора в отсутствие возбуждения донора; минимальное значение интенсивности их флуоресценции при достижении стационарного режима, после включения возбуждения донора; относительную населенность их триплетного уровня, обусловленную передачей энергии триплетных возбуждений донором.

Ключевые слова: донор, акцептор, перенос энергии, флуоресценция акцептора, триплетные состояния, населенность.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Цитирование: Ерина М. В., Дерябин М. И. Определение доли молекул акцепторов, участвующих в триплет-триплетном переносе энергии // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2023. Т. 20, № 2. С. 49–55. EDN: RTZZOK. DOI: 10.31429/vestnik-20-2-49-55

Поступила 6 апреля 2023 г. После доработки 4 мая 2023 г. Принято 12 мая 2023 г. Публикация 30 июня 2023 г.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Авторы внесли одинаковый вклад в подготовку рукописи.

© Автор(ы), 2023. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Determination of the Proportion of Acceptor Molecules Involved in Triplet-Triplet Energy Transfer

M. V. Erina[✉], M. I. Deryabin

North Caucasus Federal University, Pushkina st., 1, housing 2, Stavropol, 355009, Russia

✉ Marina V. Erina; ORCID 0000-0002-1806-7233; e-mail: shishlina@mail.ru

Abstract. The paper presents the theoretical foundations of the proposed method for determining the proportion of acceptor molecules involved in triplet-triplet energy transfer from their total number in frozen solutions of organic compounds. The computational model includes energy donor molecules with a triplet excitation deactivation rate constant that exceeds the corresponding value of acceptor molecules by two orders of magnitude or more. There are also two types of acceptor molecules: one is acceptor molecules involved in the energy transfer of triplet excitations; the other is acceptor molecules not involved in this process. The fluorescence of energy acceptor molecules is photoexcited by a weak light flux, which makes it possible to neglect the depletion of the ground state due to their transition to the metastable triplet state in this case. Another source excites donor molecules in their absorption band with a sufficiently intense

light flux, which makes it possible to reach a population of the triplet level of acceptor molecules of several tens of percent due to energy transfer. A formula for determining the proportion of acceptor molecules involved in the triplet-triplet energy transfer, depending on their total number in solution, is obtained. The formula includes the following parameters: the maximum value of the fluorescence intensity of the acceptor molecules in the absence of donor excitation; the minimum value of the intensity of their fluorescence upon reaching the stationary regime, after switching on the excitation of the donor; the relative population of their triplet level due to the transfer of the energy of triplet excitations by the donor.

Keywords: donor, acceptor, energy transfer, acceptor fluorescence, triplet states, population.

Funding. The study did not have sponsorship.

Cite as: Erina, M. V., Deryabin, M. I., Determination of the proportion of acceptor molecules involved in triplet-triplet energy transfer. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2023, vol. 20, no. 2, pp. 49–55. DOI: 10.31429/vestnik-20-2-49-55

Received 6 April 2023. Revised 4 May 2023. Accepted 12 May 2023. Published 30 June 2023.

The authors declare no competing interests. The authors contributed equally.

© The Author(s), 2023. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

Введение

В исследованиях фотофизических процессов, протекающих с участием органических молекул в триплетном состоянии, широко используются их твердые растворы при низких температурах [1, 2]. Важными параметрами, необходимость определения которых часто возникает в этих исследованиях, являются время накопления τ_n и время распада τ_T триплетных возбуждений и относительная населенность триплетного уровня q_T . Заселение триплетных состояний может осуществляться при прямом фотовозбуждении с переходом молекул в канале $S_0 \rightarrow S_1$ (синглет-синглетное поглощение) с последующим безызлучательным переходом в нижнее метастабильное триплетное T_1 -состояние. Другим широко используемым способом заселения T_1 -состояния является триплет-триплетный (Т–Т) перенос энергии, протекающий по обменно-резонансному механизму [3]. В отсутствие реарбсорбции фосфоресцентного излучения на триплет-триплетных переходах τ_n равно времени разгорания фосфоресценции τ_p , а τ_T равно времени ее затухания τ_z . Времена τ_p и τ_T определяются экспериментально из кинетики разгорания и затухания как обычной, так и сенсibilизированной фосфоресценции. Относительная населенность триплетного уровня, показывающая какая часть молекул от общего их числа находится в триплетном состоянии при достижении стационарного режима, может быть рассчитана по формуле

$$q_T^{CT} = \frac{\tau_z - \tau_p}{\tau_z} \quad (1)$$

как при обычном фотовозбуждении однокомпонентного раствора [4], так и при сенсibilизированном возбуждении акцепторов энергии [5]. Если определение τ_z и τ_p из кинетики фосфоресценции затруднено (низкий квантовый выход, наличие реарбсорбции излучения на триплет-триплетных переходах и др.), то q_T^{CT} можно определить для однокомпонентного раствора по уменьшению интенсивности флуоресценции в результате обеднения населенности основного S_0 -состояния из-за перехода части молекул в T_1 -состояние [6].

$$q_T^{CT} = \frac{I_{\max} - I^{CT}}{I_{\max}} \quad (2)$$

Здесь I_{\max} — максимальное значение интенсивности флуоресценции после включения возбуждения, I^{CT} — минимальное значение интенсивности флуоресценции при достижении стационарного режима.

В экспериментальных исследованиях Т–Т-переноса энергии в твердых растворах органических соединений при низких температурах обычно используются донорно-акцепторные пары удовлетворяющие следующим условиям [3]:

– T_1 -уровень молекул акцептора расположен так же или ниже соответствующего уровня молекул донора (закон сохранения энергии).

– синглетный S_1 -уровень молекул акцептора расположен выше соответствующего уровня молекул донора. В результате этого возбуждение донора не затрагивает молекулы акцептора.

– скорость дезактивации триплетных возбуждений донора намного больше скорости дезактивации триплетных возбуждений акцептора. Выполнение этого условия позволяет отделить во времени фосфоресценцию акцептора от фосфоресценции донора при определении времени ее затухания.

Следствием выполнения первого условия является перекрытие спектра сенсibilизированной фосфоресценции акцептора, спектром фосфоресценции донора. Это делает невозможным определение τ_p фосфоресценции акцептора, а следовательно, и q_T по (1) во многих случаях. Выражение (2) справедливо в том случае, когда все молекулы акцептора участвуют в Т-Т-переносе энергии. Однако, это условие выполняется не всегда. В исследованиях фотопроецессов возникает необходимость определения концентрации молекул акцептора в триплетном состоянии n_T [7], которая равна

$$n_T = q_T^{CT} n, \quad (3)$$

где n — концентрация молекул акцептора в растворе. Выражение (3) можно использовать для определения n_T в тех случаях, когда все молекулы акцептора участвуют в Т-Т-переносе энергии. Если часть молекул не участвует в данном процессе, то необходимо знать, какая часть молекул акцептора от общего их числа участвует в Т-Т-переносе энергии.

В настоящей работе предложена методика определения доли молекул акцептора, участвующих в Т-Т-переносе энергии из кинетики спада интенсивности их флуоресценции в результате обеднения населенности основного S_0 -состояния при переходе части молекул в метастабильное T_1 -состояние.

1. Теоретические основы метода и описание расчетной модели

Пусть в твердом растворе при низкой температуре содержится два типа молекул акцептора. Первый тип — молекулы (M_1), не участвующие в Т-Т-переносе энергии. Их концентрация в растворе равна n_1 . Второй тип — молекулы M_2 , участвующие в Т-Т-переносе энергии. Их концентрация в растворе равна n_2 . Для возбуждения люминесценции молекул M_1 и M_2 используются два источника. Одним источником (I_1) возбуждается флуоресценция молекул M_1 и M_2 в их полосе $S_0 \rightarrow S_n$ поглощения. Интенсивность этого возбуждения должна быть слабой (соответствующая линейной зависимости интенсивности фосфоресценции молекул M_1 и M_2 от интенсивности возбуждающего света). Это позволяет пренебречь уменьшением населенности основного S_0 состояния в результате перехода незначительной части молекул в метастабильное триплетное состояние и считать, что концентрация молекул в основном состоянии M_1 $n_{01} = n_1$, а M_2 $n_{02} = n_2$, соответственно. Поскольку синглетный уровень S_1 акцептора расположен выше соответствующего уровня молекул донора, то и заселение триплетного уровня должно быть пренебрежимо мало за счет Т-Т-переноса энергии в результате поглощения донором возбуждающего излучения источника I_1 .

При возбуждении флуоресценции образца источником I_1 и выключенном источнике I_2 максимальная интенсивность флуоресценции I^{\max} пропорциональна общей концентрации молекул акцептора в основном состоянии [6, 8].

$$I^{\max} = \alpha(n_1 + n_2), \quad (1.1)$$

где α — постоянная величина при заданной интенсивности возбуждающего света.

Флуоресцентное излучение на регистрируемой длине волны не должно перекрываться полосами спектров триплет-триплетного поглощения как молекул акцептора, так и молекул донора энергии.

Здесь мы рассматриваем молекулы донора, подобные бензофенону, у которых квантовый выход триплетов близок к единице (отсутствует флуоресценция). Поэтому наложение флуоресценции молекул донора на флуоресценцию молекул акцептора не учитывается. После включения фотовозбуждения донора источником I_2 происходит накопление молекул M_2 в T_1 состоянии и, как следствие, уменьшение их концентрации n_{02} в основном S_0 состоянии. В

результате этого наблюдается падение интенсивности флуоресценции, излучаемой молекулами M_2 . При достижении стационарного режима концентрация n_{02} этих молекул становится минимальной [2, 6] и равна

$$n_{02}^{CT} = (1 - q_T^{CT})n_2. \quad (1.2)$$

Минимального значения при этом достигает и интенсивность флуоресценции молекул M_2

$$I_2^{CT} = (1 - q_T^{CT})I_2^{\text{макс}}. \quad (1.3)$$

Поскольку концентрация M_1 в основном состоянии не изменяется, то с учетом того, что общая максимальная концентрация молекул M_1 и M_2 в основном состоянии равна

$$n_0 = n_1 + n_2, \quad (1.4)$$

максимальное ее изменение с учетом (1.3) и (1.4) будет

$$\Delta n_0^{\text{макс}} = q_T^{CT} n_2. \quad (1.5)$$

С учетом (1.1) максимальное изменение интенсивности флуоресценции равно

$$\Delta I^{\text{макс}} = \alpha q_T^{CT} n_2. \quad (1.6)$$

Разделив (1.6) на (1.1) имеем

$$\frac{\Delta I^{\text{макс}}}{I^{\text{макс}}} = \frac{q_T n_2}{n_1 + n_2}. \quad (1.7)$$

Из (1.7) следует

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\Delta I^{\text{макс}}}{q_T^{CT} I^{\text{макс}}}. \quad (1.8)$$

Таким образом, определив по изменению интенсивности флуоресценции разность $\Delta I^{\text{макс}} = I - I^{CT}$ и из кинетики разгорания и затухания фосфоресценции q_T^{CT} по (1), можно по (1.8) рассчитать долю молекул акцептора, участвующих в T-T переносе энергии, от их общего числа в растворе.

2. Кинетика спада и восстановления интенсивности флуоресценции молекул акцептора

Если накопление молекул акцептора в триплетном состоянии происходит по экспоненциальному закону, то спад интенсивности флуоресценции будет иметь экспоненциальный характер, как для однокомпонентного раствора [8]

$$I(t) = I^{CT} + \Delta I^{\text{макс}} e^{-t/\tau_n}. \quad (2.1)$$

Выражение (2.1) справедливо для случая, когда все молекулы акцептора участвуют в T-T-переносе энергии. В нашем случае $I = I_1 + I_2$

$$I^{CT} = I_1^{CT} + I_2^{CT}. \quad (2.2)$$

$$\Delta I^{\text{макс}} = I_2^{\text{макс}} - I_2^{CT}. \quad (2.3)$$

Поскольку

$$I_2^{\text{макс}} - I_2^{CT} = I^{\text{макс}} - I^{CT}, \quad (2.4)$$

то выражение (2.1) справедливо и для случая, когда не все молекулы акцептора энергии участвуют в T-T переносе энергии.

Таким образом, наличие молекул акцептора (M_1) при T-T-переносе энергии не влияет на характер кинетики спада интенсивности флуоресценции. Линейная зависимость $\ln\left(\frac{I(t) - I^{CT}}{\Delta I^{\text{макс}}}\right)$ от t позволяет определить время накопления молекул акцептора τ_n в триплетном состоянии, участвующих в T-T переносе энергии.

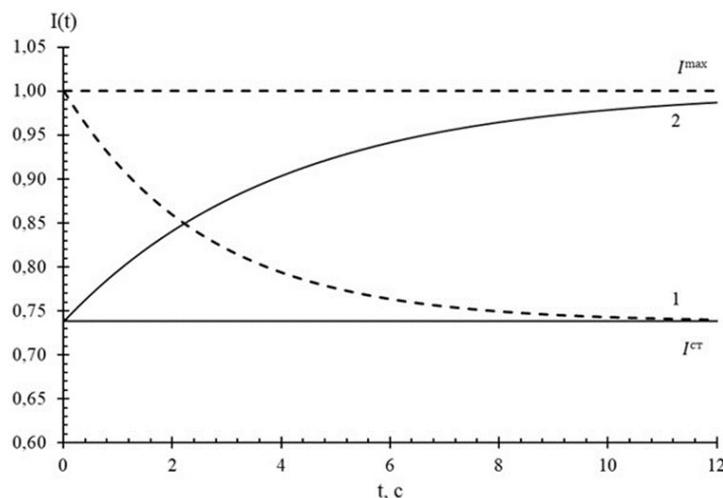


Рис. 1. Кривая спада (1) и восстановления (2) интенсивности флуоресценции

Fig. 1. Curve of decay (1) and recovery (2) of fluorescence intensity

После прекращения возбуждения донора (I_2) при достижении стационарного режима концентрация молекул M_2 в основном состоянии n_{02} начинает увеличиваться за счет перехода молекул из метастабильного T_1 состояния

$$n_{02}(t) = (1 - q_T^{ст} e^{-t/\tau_T}) n_2. \quad (2.5)$$

С учетом (1) и (1.1) интенсивность флуоресценции M_2 будет возрастать согласно

$$I_2^{макс} - I_2(t) = (I_2^{макс} - I^{ст}) e^{-t/\tau_T}. \quad (2.6)$$

С учетом соотношения (2.4) выражение (2.6) можно представить в виде

$$I_2^{макс} - I(t) = (I_2^{макс} - I^{ст}) e^{-t/\tau_T}. \quad (2.7)$$

Таким образом, наличие молекул акцептора, не участвующих в Т-Т-переносе энергии, не влияют на характер восстановления интенсивности флуоресценции молекул акцептора после прекращения возбуждения донора.

Линейная зависимость $\ln \left(\frac{I_2^{макс} - I(t)}{I_2^{макс} - I^{ст}} \right)$ от t позволяет определить из кинетики восстановления флуоресценции τ_T .

Для большинства органических молекул, используемых в качестве акцепторов энергии в твердых растворах при 77 К, доля молекул в триплетном состоянии может достигать нескольких десятков процентов от общего их числа [9, 10]. Время жизни их в триплетном состоянии τ_T составляет несколько секунд [1].

Взяв значения параметров, близких по значению к указанным, мы построили кривые спада (рис. 1, кривая 1) и восстановления (рис. 1, кривая 2): $\tau_T = 4$ с; $\tau_n = 2,6$ с; $q_T^{ст} = 0,35$; $n_1 = 0,25n$; $n_2 = 0,75n$.

После нормировки $I_2^{макс}$ на единицу, подстановки данных значений в (2.1) и (2.7) и преобразования использовались следующие выражения при расчете кривых на рис. 1.

Для спада интенсивности флуоресценции

$$I(t) = 0,74 + 0,26e^{-t/\tau_n}$$

и восстановления

$$I(t) = 1 - 0,26e^{-t/\tau_T}.$$

Выводы

Полученное в работе выражение (1.8) содержит три величины ($I^{\text{макс}}$, $I^{\text{ст}}$ и q_T), необходимые для оценки доли молекул акцептора, участвующих в T–T переносе энергии от общего их числа в твердом растворе органических соединений при низких температурах. Величины $I^{\text{макс}}$ и $I^{\text{ст}}$ можно определить прямыми измерениями относительной интенсивности флуоресценции молекул акцептора. Величину q_T можно рассчитать по формуле (1), определив τ_T и τ_H из кинетики затухания и разгорания сенсibilизированной фосфоресценции соответственно. Эти величины также можно определить из кинетики спада (τ_H) и восстановления (τ_T) флуоресценции по описанной в работе методике.

Литература [References]

1. Мак-Глинн, С., Адзуми, Т., Киносита М., *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния*. Мир, Москва, 1972. [Mac-Glenn, S., Adzumi, T., Kinoshita, M., *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, 1969.]
2. Сташевский, И.В., Арабей, С.М., Чернявский, В.А., Соловьев, К.Н., Характеризация T₁-состояния молекул порфиринов на основе численного моделирования кинетики уменьшения и возрастания интенсивности флуоресценции. *Оптика и спектроскопия*, 2016, т. 21, № 5, с. 770–777. [Stanishevsky, I.V., Arabei, S.M., Chernyavskii, V.A., Solovyev, K.N., Characterization of the T₁ State of Porphyrin molecules on the basis of numerical modeling of decrease and increase of fluorescence intensity kinetics. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 2016, vol. 21, no. 5, pp. 770–777. (In Russian)]
3. Ермолаев, В.Л., Бодунов, Е.Н., Свешникова, Е.Б., Шахвердов, Т.А., *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. Наука, Москва, 1978. [Ermolaev, V.L., Bodunov, E.N., Sveshnikova, E.B., Shahverdov, T.A., *Bezyzluchatel'nyy perenos energii elektronnoyego vzbuzhdeniya = Radiative energy transfer of electronic excitation*. Nauka, Moscow, 1977. (In Russian)]
4. Алфимов, М.В., Бубен, Н.Я., Приступа, А.И., Шамшев, В.Н., Определение концентрации органических молекул в триплетном состоянии при возбуждении быстрыми электронами. *Оптика и спектроскопия*, 1966, т. 20, № 3, с. 424–426. [Alfimov, M.V., Buben, N.Ya., Pristupa, A.I., Shamshev, V.N., Opredelenie koncentracii organicheskikh molekul v tripletnom sostoyanii pri vzbuzhdenii bystryimi elektronami. *Optika i spektroskopiya = Optics and Spectroscopy*, 1966, vol. 20, № 3, pp. 424–426. (In Russian)]
5. Голубин, М.А., Дерябин, М.И., Куликова, О.И., Кинетика накопления и определение числа триплетных молекул акцептора энергии в замороженных растворах. *Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*, 1998, № 1, с. 52–55. [Golubin, M.A., Deryabin, M.I., Kulikova, O.I., Kinetika nakopleniya i opredelenie chisla tripletnykh molekul akceptora energii v zamorozhennykh rastvorah. *Izvestiya VUZov. Severo-Kavkazskiy region. Estestvennye nauki = Bulletin of Higher Education Institutes. North Caucasus Region. Natural Sciences*. 1998, no. 1, pp. 52–55. (In Russian)]
6. Avarmaa, R., Fluorescence detection of triplet state kinetics of chlorophyll. *Chemical Physics Letters*, 1977, vol. 46. iss. 2, pp. 279–282.
7. Жданова, Н.В., Добровольская, И.А., Дерябин, М.И., Оценка факторов, влияющих на относительную интенсивность компонент дублета спектра замедленной флуоресценции коронена в н-октане при 77 К. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2011, т. 78, № 6, с. 972–976. [Zhdanova, N.V., Dobrovolskaya, I.A., Deryabin, M.I., Estimate of factors affecting the relative intensity of components of the doublet in the delayed fluorescence spectrum of coronene in n-octane at 77 K. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, vol. 78, iss. 6, pp. 913–917.]
8. Станишевский, И.В., Соловьев, К.Н., Арабей, С.М., Чернявский, В.А., Влияние нижнего триплетного состояния на кинетику уменьшения и восстановления интенсивности флуоресценции фотостойких органических флуорофоров. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2013, т. 80, № 3, с. 368–372. [Stanishevsky, I.V., Solovyov, K.N., Arabei, S.M., Chernyavsky, V.A., Influence of the lifetime of a metastable triplet state of photostable organic fluorophores on the kinetics of fluorescence fading and recovery. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, vol. 80, iss. 3, pp. 357–360.]
9. Авдеев, А.В., Ерина, М.В., Изучение закономерностей реабсорбции излучения донора на триплетных молекулах акцепторов энергии. *Известия ВУЗов. Физика*, 2006, № 11, с. 62–65. [Avdeev, A.V., Erina, M.V., Laws of donor radiation reabsorption by triplet energy acceptor molecules. *Russian Physics Journal*, 2006, no. 11, pp. 1219–1223.]

10. Жданова, Н.В., Авдеев, А.В., Определение концентрации молекул акцептора в триплетном состоянии при возбуждении донорно-акцепторных пар периодически повторяющимися импульсами. *Наука. Инновации. Технологии*, 2016, № 2, с. 29–36. [Zhdanova, N.V., Avdeev, A.V., Opredelenie koncentracii molekul akceptora v tripletnom sostoyanii pri возбуждении donorno-akceptornykh par periodicheski povtoryayushchimisya impul'sami. *Nauka. Innovacii. Tekhnologii = Science. Innovation. Technologies*, 2016, no. 2, pp. 29–36. (In Russian)]