




УДК 535.373.2

DOI 10.31429/vestnik-19-2-47-52

Особенности сенсibilизированной фосфоресценции аценафтена в кристаллическом бензофеноне

М. В. Ерина  , М. И. Дерябин

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

 Ерина Марина Васильевна; e-mail: shishlina@mail.ru

Исследованы особенности сенсibilизированной фосфоресценции аценафтена в кристаллическом бензофеноне. Особенностью данной системы является то, что бензофенон одновременно является и матрицей, и донором энергии. Установлено, что аценафтен внедряется в кристаллическую решетку альфа-модификации бензофенона по принципу замещения. При этом расстояние между молекулой аценафтена и ближайшей молекулой бензофенона в узле кристаллической решетки равно 8,12 Å, что в пределах ошибки измерений совпадает с постоянной решетки $c=7,99$ Å альфа-модификации бензофенона. Данная молекула бензофенона вносит основной вклад в усиление скорости дезактивации триплетных возбуждений аценафтена. Следствием этого усиления является более быстрое затухание сенсibilизированной фосфоресценции аценафтена в сравнении с обычной фосфоресценцией при его прямом возбуждении в толуоле при 77 К. Показано, что наблюдаемое усиление скорости дезактивации триплетных возбуждений аценафтена хорошо удовлетворяет аналитическому выражению, полученному ранее для донорно-акцепторных пар в стеклообразных растворах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА сенсibilизированная фосфоресценция, триплетные возбуждения, аценафтен, поликристаллический бензофенон.

ФИНАНСИРОВАНИЕ Исследование не имело спонсорской поддержки.

ПОСТУПИЛА 3 июня 2022 г. **ПОСЛЕ ДОРАБОТКИ** 15 июня 2022 г. **ПРИНЯТО** 17 июня 2022 г. **ПУБЛИКАЦИЯ** 30 июня 2022 г.


ЦИТИРОВАНИЕ Ерина М. В., Дерябин М. И. Особенности сенсibilизированной фосфоресценции аценафтена в кристаллическом бензофеноне // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2022. Т. 19. № 2. С. 47–52. DOI 10.31429/vestnik-19-2-47-52

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Авторы внесли одинаковый вклад в подготовку рукописи. © Автор(ы), 2022. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Peculiarities of the Sensitized Phosphorescence of Acenaphthene in Crystalline Benzophenone

Marina V. Erina , Mihail I. Deryabin

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

 Marina V. Erina; e-mail: shishlina@mail.ru

The features of sensitized phosphorescence of acenaphthene in crystalline benzophenone were studied. A feature of this system is that benzophenone is both a matrix and an energy donor. It has been established that acenaphthene is introduced into the crystal lattice of the alpha modification of benzophenone according to the principle of substitution. In this case, the distance between the acenaphthene molecule and the nearest benzophenone molecule in the crystal lattice site is 8.12 Å, which, within the measurement error, coincides with the lattice constant $c = 7.99$ Å of the benzophenone alpha modification. This benzophenone molecule makes the main contribution to the enhancement of the deactivation rate of acenaphthene triplet excitations. A consequence of this enhancement is a more rapid decay of the sensitized phosphorescence of acenaphthene compared to ordinary phosphorescence upon its direct excitation in toluene at 77 K. It is shown that the observed increase in the rate of deactivation of triplet excitations of acenaphthene satisfies well the analytical expression obtained earlier for donor-acceptor pairs in glassy solutions.

KEYWORDS sensitized phosphorescence, triplet excitations, acenaphthene, polycrystalline benzophenone.

FUNDING The study did not have sponsorship.

RECEIVED 3 June 2022. **REVISED** 15 June 2022. **ACCEPTED** 17 June 2022. **PUBLISHED** 30 June 2022.

CITE AS Erina M. V., Deryabin M. I. Peculiarities of the sensitized phosphorescence of acenaphthene in crystalline benzophenone // Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation, 2022, vol. 19, no. 2, pp. 47–52. DOI 10.31429/vestnik-19-2-47-52

The authors declare that there is no conflict of interest. The authors contributed equally.

© The Author(s), 2022. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

Введение

Явление сенсibilизированной фосфоресценции (СФ), обусловленное межмолекулярным триплет-триплетным (Т–Т) переносом энергии, было обнаружено А.Н. Терениным и В.Л. Ермолаевым в 1952 г. [1] в твердых растворах органических соединений. Закономерности изменения параметров фосфоресценции компонентов донорно-акцепторных пар [2, 3] подтверждали обменно-резонансный механизм передачи триплетных возбуждений между молекулами, предложенный Декстером [4]. Влияния донора на скорость дезактивации триплетных возбуждений молекул акцептора в условиях обменно-резонансных взаимодействий в первых работах не наблюдалось [2, 3]. Позже было обнаружено более быстрое затухание СФ в сравнении с обычной фосфоресценцией (ОФ) [5] при прямом возбуждении молекул акцептора в отсутствие донора. Связан этот рост скорости затухания СФ с увеличением излучательной или безызлучательной константы скорости дезактивации триплетных возбуждений акцептора в [5] не было установлено. В [6, 7] экспериментально показано, что рост скорости дезактивации триплетных возбуждений акцептора обусловлен увеличением излучательной константы и подчиняется закономерности

$$\Delta k^r = (k_{0A}^r k_{0D}^r)^{1/2} \exp(-\alpha R). \quad (1)$$

Здесь Δk^r — изменение константы скорости излучательной дезактивации; k_{0A}^r и k_{0D}^r — константы скоростей излучательной дезактивации триплетных возбуждений акцептора и донора энергии соответственно в однокомпонентных растворах; α — постоянная величина, характеризующая спад обменно-резонансных взаимодействий и зависящая от параметров молекул акцептора, донора и растворителя; R — расстояние между компонентами донорно-акцепторной пары.

Следовательно, излучательная константа скорости дезактивации триплетных возбуждений молекул акцептора равна

$$k_A^r = k_{0A}^r + (k_{0A}^r k_{0D}^r)^{1/2} \exp(-\alpha R). \quad (2)$$

Величина α обратно пропорциональна числу атомов углерода N_C в углеводородных матрицах [8]

$$\alpha \propto N_C^{-1}. \quad (3)$$

В исследованиях межмолекулярного триплет-триплетного переноса энергии используются высокие концентрации молекул донора и акцептора [2, 3]. Поэтому в процессе замораживания раствора возможно образование микрокристалликов донора с внедренными в них молекулами акцептора, которые также излучают СФ. В этом случае передача триплетных возбуждений происходит от основы к примеси. Особенности этого вида СФ необходимо знать при интерпретации результатов экспериментальных исследований межмолекулярного Т–Т-переноса энергии в твердых растворах при низких температурах.

В настоящей работе исследована кинетика затухания и температурная зависимость интенсивности СФ молекул аценафтена, внедренных в кристаллическую решетку бензофенона, когда бензофенон является одновременно и матрицей и донором энергии.

1. Объекты и методы исследования

Использовались бензофенон и аценафтен марки «ХЧ». Донированные аценафтенем кристаллы бензофенона получались путем их роста из перенасыщенного раствора, нагретого до 80 °С, и последующем быстром его охлаждении до 0 °С. Растворителем служил толуол «для спектроскопии», в котором содержался аценафтен концентрации 10^{-2} моль/л. Затем примесные кристаллы бензофенона просушивались. Полученный таким образом образец помещался в оптический сосуд Дьюара в кварцевой кювете для исследования.

Возбуждение бензофенона осуществлялось излучением 365 нм ртутной лампы, которое аценафтен не поглощает.

Время затухания фосфоресценции кристаллического бензофенона при 77 К составляет 1,5 мс [9]. Среднее время затухания фосфоресценции аценафтена в н.-парафиновых матрицах при 77 К около 3 с [5]. Это позволяет отделить во времени СФ аценафтена от фосфоресценции бензофенона при записи кривых затухания СФ, несмотря на перекрывание их спектров. Задержка во времени между началом регистрации СФ аценафтена и прекращением возбуждения осуществлялась с помощью электро-механических затворов и составляла одну секунду. Время срабатывания затворов не превышало 3 мс.

Температура образца изменялась по мере понижения уровня азота под ним в процессе испарения. Ее измерение осуществлялось с помощью дифференциальной медь-константановой термопары.

В качестве спектрального прибора использовался спектрометр ДФС-12 с ФЭУ-79. Запись кривых затухания СФ осуществлялась с помощью графопостроителя Н-307.

2. Результаты и их обсуждение

Молекулы люминофора в кристаллических растворах органических соединений могут быть как внедренными в их решетку, так и вытесненными на поверхность кристаллов растворителя [10, 11]. Характерной особенностью молекул, вытесненных на поверхность, является наличие низкотемпературного (вблизи 100 К) тушения их фосфоресценции при нагревании необезгаженного раствора [11]. Фосфоресценция молекул, внедренных в кристаллическую решетку, испытывает тушение при более высоких температурах, обычно вблизи фазового перехода [10, 11]. В кристаллическом бензофеноне с примесью аценафтена, полученном вышеуказанным способом, СФ аценафтена не испытывает температурного тушения вблизи 100 К (рис. 1). Это указывает на то, что за СФ ответственны молекулы аценафтена, внедренные в кристаллическую решетку.

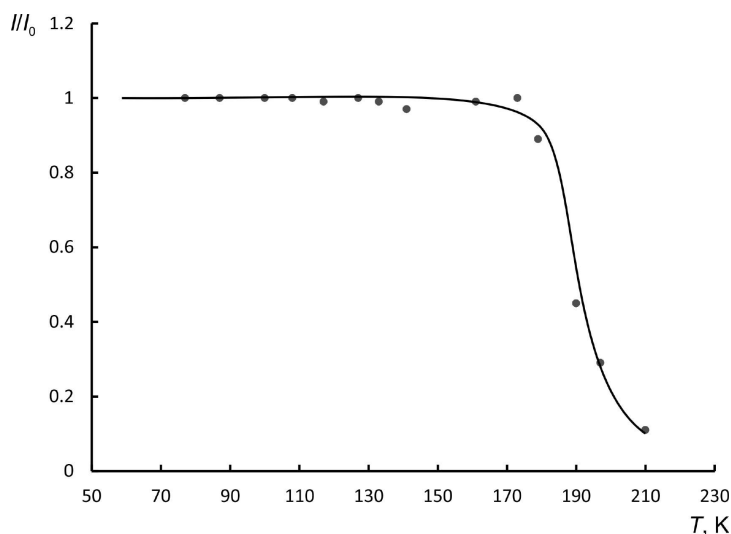


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности СФ аценафтена

Время затухания СФ аценафтена в бензофеноне $\tau_1 = 2,25$ с (рис. 2, кривая 1) меньше времени затухания его ОФ в толуоле $\tau_2 = 2,96$ с (рис. 2, кривая 2) при 77 К. Это указывает на то, что при переходе от прямого возбуждения в отсутствие донора к сенсibilизированному возбуждению константа скорости дезактивации триплетных возбуждений аценафтена увеличивается на

$$\Delta k = \tau_1^{-1} - \tau_2^{-1} \quad (2.1)$$

Таким образом имеем $\Delta k = 0,089$ с⁻¹.

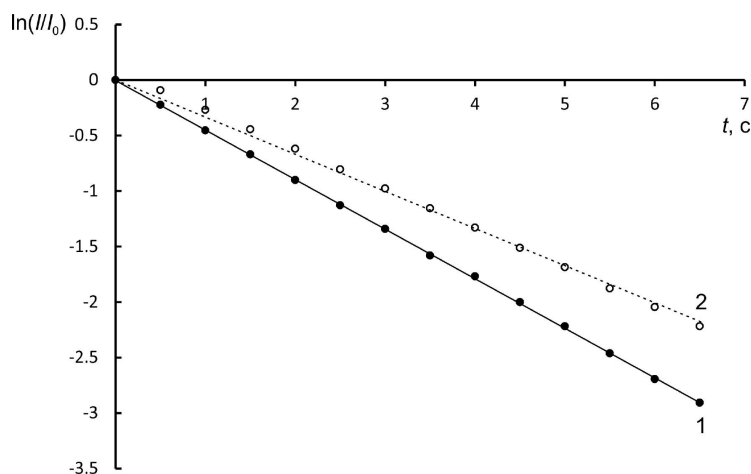


Рис. 2. Кинетика затухания СФ (кривая 1) в бензофеноне и ОФ (кривая 2) в толуоле при 77 К

В примесном молекулярном кристалле локализованный экситон около примеси и передающий ей энергию триплетного возбуждения можно рассматривать как возбужденную дефектную молекулу кристалла [12, 13]. Следовательно, в расчетах будем рассматривать в дальнейшем донорно-акцепторную пару состоящую из молекулы бензофенона (донора) и молекулы акцептора (аценафтена). Для данной донорно-акцепторной пары в толуоле $\alpha = 4,0 \text{ нм}^{-1}$. Взяв это значение α , учитывая ее зависимость (3) от числа атомов углерода в молекуле матрицы и наличие атома кислорода, получаем для аценафтена в кристаллическом бензофеноне $\alpha = 2,0 \text{ нм}^{-1}$. В однокомпонентных растворах излучательные константы скоростей равны для аценафтена $k_{0A}^r = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, для бензофенона $k_{0B}^r = 1,6 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ [2]. Используя эти значения α , k_{0A}^r , k_{0B}^r и Δk , находим из равенства (2) значение $R = 8,12 \text{ \AA}$. Параметры элементарной ячейки стабильной орторомбической α -фазы бензофенона равны: $a = 10,28 \text{ \AA}$; $b = 12,12 \text{ \AA}$; $c = 7,99 \text{ \AA}$ [14]. Как видно, полученное значение $R = 8,12 \text{ \AA}$ отличается от параметра $c = 7,99 \text{ \AA}$ на 1,6 %. Это указывает на то, что аценафтен внедряется в кристаллическую решетку бензофенона по принципу замещения. Совпадение величины R с параметром c указывает на то, что основное влияние на увеличении скорости дезактивации триплетных возбуждений аценафтена оказывает молекула бензофенона, находящаяся в узлах кристаллической решетки на расстоянии $c = 7,99 \text{ \AA}$.

Заключение

Таким образом, исследование особенностей СФ аценафтена в кристаллическом бензофеноне показало следующее. За СФ аценафтена ответственны молекулы аценафтена, внедренные в кристаллическую решетку бензофенона по принципу замещения. Основной вклад в увеличение скорости дезактивации триплетных возбуждений аценафтена вносят молекулы бензофенона, находящиеся в узлах кристаллической решетки на расстоянии $R = c$ от молекул аценафтена. Увеличение скорости дезактивации триплетных возбуждений аценафтена, для которого бензофенон является и матрицей, и донором одновременно, удовлетворяет аналитическому выражению (1), полученному ранее для донорно-акцепторных пар в стеклообразных двухкомпонентных растворах.

Литература [References]

1. Теренин А.Н., Ермолаев В.Л. Сенсibilизированная фосфоресценция органических молекул при низких температурах. *Доклады АН СССР. Физика*, 1952, т. LXXXV, № 3, с. 547–550. [Terenin

- А.Н., Ermolaev V.L. Sensitized phosphorescence of organic molecules at low temperatures. *Doklady AN SSSR. Fizika = Reports of the Academy of Sciences of the USSR. Physics*, 1952, vol. 85, no. 3, pp. 547–550. (in Russian)]
2. Ермолаев В.Л. Перенос энергии в органических системах с участием триплетного состояния. *Успехи физических наук*, 1963, т. 80, № 5, с. 3–40. [Ermolaev V.L. Energy transfer in organic systems involving the triplet state. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in the physical sciences*, 1963, vol. 80, no. 5, pp. 3–40. (in Russian)]
 3. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. Наука, Ленинград, 1977. [Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.B., Shahverdov T.A. *Bezyzluchatel'nyy perenos energii elektronnoygo vzbuzhdeniya = Radiative energy transfer of electronic excitation*. Nauka, Leningrad, 1977. (in Russian)]
 4. Dexter D.L. Theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, 1953, vol. 21, iss. 5, pp. 836–850.
 5. Гребенщиков Д.М., Дерябин М.И. Двухэкспоненциальное затухание сенсibilизированной фосфоресценции органических молекул в растворах при 77 К. *Химическая физика*, 1989, т. 8, № 12, с. 1615–1618. [Grebenshchikov D.M., Deryabin M.I. Double-exponential decay of the sensitized phosphorescence of organic molecules in solutions at 77 K. *Himicheskaya fizika = Chemical Physics*, 1989, vol. 8, no. 12, pp. 1615–1618. (in Russian)]
 6. Дерябин М.И., Тищенко А.Б. О концентрационной зависимости квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции нафталина в толуоле при 77 К. *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2004, № 10, с. 3–6. [Deryabin M.I., Tishchenko A.B. On the concentration dependence of the quantum yield of sensitized phosphorescence of naphthalene in toluene at 77 K. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika = News of higher educational institutions. Physics*, 2004, no. 10, pp. 3–6. (in Russian)]
 7. Тищенко А.Б., Дерябин М.И., Куликова О.И. Оценка вероятностей интеркомбинационных переходов в нафталине и аценафтене в присутствии бензофенона. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2006, т. 73, № 4, с. 550–553. [Tishchenko A.B., Deryabin M.I., Kulikova O.I. Estimation of the probabilities of intercombination transitions in naphthalene and acenaphthene in the presence of benzophenone. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii = Journal of applied spectroscopy*, 2006, vol. 73, no. 4, pp. 620–623. (in Russian)]
 8. Сураева Е.Ю. *Влияние обменных взаимодействий на параметры люминесценции твердых растворов органических соединений*. Дисс. канд. физ.-мат наук. Ставрополь, 2013. [Suraeva E.Yu. *Vliyaniye obmennykh vzaimodeystviy na parametry lyuminescencii tverdykh rastvorov organicheskikh soedineniy = Influence of exchange interactions on the luminescence parameters of solid solutions of organic compounds*. Diss. cand. phys.-math. sciences. Stavropol, 2013. (in Russian)]
 9. Мельник В.И., Непилович К.И., Шпак М.Т. Особенности фосфоресценции различных модификаций бензофена. *Известия АН СССР. Серия физическая*, 1980, т. 44, № 4, с. 827–832. [Melnik V.I., Nepilovich K.I., Shpak M.T. Features of phosphorescence of various modifications of benzophene. *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya = Proc. of the Academy of Sciences of the USSR. Physical series*, 1980, vol. 44, no. 4, s. 827–832. (in Russian)]
 10. Гребенщиков Д.М., Персонов Р.И. Температурная зависимость фосфоресценции сложных ароматических молекул в замороженных n-парафиновых растворах. *Оптика и спектроскопия*, 1969, т. 26, № 2, с. 264–270. [Grebenshchikov D.M., Personov R.I. Temperature dependence of phosphorescence of complex aromatic molecules in frozen n-paraffin solutions. *Optika i spektroskopiya = Optics and spectroscopy*, 1969, vol. 26, no. 2, pp. 264–270. (in Russian)]
 11. Гребенщиков Д.М., Персонов Р.И. Температурная зависимость фосфоресценции и особенности излучающих центров в замороженных кристаллических растворах. *Журнал прикладной спектроскопии*, 1970, т. 13, № 3, с. 451–454. [Grebenshchikov D.M., Personov R.I. Temperature dependence of phosphorescence and features of emitting centers in frozen crystalline solutions. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii = Journal of Applied Spectroscopy*, 1970, vol. 13, no. 3, pp. 451–454. (in Russian)]
 12. Аверюшкин А.С., Витухновский А.Г., Жевандров Н.Д. Кинетика сенсibilизированной фосфоресценции и замедленной флуоресценции примесных молекулярных кристаллов. *Известия АН СССР. Серия физическая*, 1983, т. 47, № 7, с. 1339–1343. [Averyushkin A.S., Vituhnovskij A.G., Zhevandrov N.D. Kinetics of sensitized phosphorescence and delayed fluorescence of impurity molecular crystals. *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya = Proc. of the Academy of Sciences of the USSR. Physical series*, 1983, vol. 47, no. 7, pp. 1339–1343. (in Russian)]
 13. Дерябин М.И., Ерина М.В. Кинетика замедленной флуоресценции и сенсibilизированной фос-

форесценции примесных молекулярных кристаллов. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*, 2020, т. 17, № 1, ч. 1, с. 57–61. [Deryabin M.I., Erina M.V. Kinetics of delayed fluorescence and sensitized phosphorescence of impurity molecular crystals. *Ekologicheskiy vestnik nauchnykh tsentrov Chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva* = *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2020, vol. 17, no. 1, pt. 1, pp. 57–61. (in Russian)]

14. Kutzke H., Klapper H., Hammond R.B., Roberts K.J. Metastable beta-phase of benzophenone: independent structure determinations via X-ray powder diffraction and single crystal studies. *Acta Cryst. B*, 2000, vol. 56, pt. 3, pp. 486–496.