

# Кинетика затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции ароматических молекул в пленках Лэнгмюра-Блоджетт

© Н.Х. Ибраев, В.А. Латонин

Карагандинский государственный университет,  
470074 Караганда, Казахстан  
E-mail: nibraev@ism.kargu.krg.kz

(Поступила в Редакцию 23 апреля 1998 г.  
В окончательной редакции 2 октября 1998 г.)

Исследованы триплетные состояния ароматических молекул типа антрацена на пленках Лэнгмюра-Блоджетт. Установлено, что основным каналом релаксации  $T_1$ -состояний является бимолекулярная триплет-триплетная аннигиляция. Наблюдаемая неэкспоненциальная кинетика затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции обсуждается с позиций формально-кинетической и перколяционной моделей.

Мультимолекулярные пленки Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ-пленки) являются примером искусственно организованных молекулярных систем, которые формируются путем последовательного переноса монослоев органических молекул с поверхности воды на твердую подложку. Характерной особенностью ЛБ-пленок является направленная молекулярная ориентация и строго фиксированная толщина. Из-за особенностей структуры ЛБ-пленки обладают рядом специфических свойств, отличающих их от объемных сред [1].

Исследованию спектрально-люминесцентных свойств ЛБ-пленок ароматических молекул посвящен ряд работ [2–7]. Было показано, что ароматические молекулы как в чистом виде, так и в смеси с молекулами жирных кислот образуют устойчивые монослои на поверхности воды и хорошо переносятся на твердую подложку. При изменении концентрации люминофора в монослое наблюдалась флуоресценция мономеров и эксимеров [3,5,7]. В [2] были изучены спектрально-кинетические свойства ЛБ-пленок производных антрацена и было показано, что структура и положение электронных спектров ЛБ-пленок близки к спектрам кристаллов антрацена. Несмотря на это в настоящее время в научной литературе по ЛБ-пленкам практически отсутствуют работы, посвященные исследованию свойств триплетных состояний, которые играют значительную роль в преобразовании энергии электронного возбуждения в молекулярных системах.

Одним из эффективных каналов дезактивации триплетных состояний является бимолекулярная аннигиляция триплетных молекул, в результате которой одна из молекул переходит в основное  $S_0$ -состояние, а другая — в возбужденное  $S_1$ -состояние. Процесс триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) сопровождается замедленной флуоресценцией (ЗФ), спектр которой совпадает со спектром обычной флуоресценции, а длительность определяется временем жизни триплетных молекул. Из-за малого пространственного масштаба обменного взаимодействия, лежащего в основе ТТА, кинетика затухания аннигиляционной ЗФ в сильной степени зависит от структуры среды. Если в однородных жидких растворах

и молекулярных кристаллах скорость парной аннигиляции триплетов определяется диффузией реагентов и миграцией экситона [8,9], то в твердотельных системах с нерегулярной структурой эффективность ТТА зависит от характера распределения молекул и специфики их взаимодействия [10].

Настоящая работа посвящена исследованию свойств аннигиляционной ЗФ ароматических молекул в ЛБ-пленках, так как можно ожидать, что в таких структурах могут появиться новые аспекты ТТА.

## 1. Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны зонно очищенные молекулы антрацена, 1,2-бензантрацена (1,2-БА), пирена и 3,4-бензпирена (3,4-БП). В чистом виде исследуемые молекулы устойчивых монослоев на границе раздела вода/воздух не образуют, так как не обладают поверхностно-активными свойствами. Поэтому были использованы смеси этих молекул со стеариновой кислотой. Вещества растворяли отдельно в хлороформе и затем смешивали в различных молярных соотношениях люминофор: стеариновая кислота (1:1, 3:1, 1:50). Аналогичная методика была использована и в работах [6,7]. Мультимолекулярные слои на подложке из нелюминесцирующего кварца получали с помощью автоматизированной лэнгмюровской установки. Для каждой смеси люминофора и стеариновой кислоты перед осаждением вещества на подложку снимали  $\pi$ -А-изотерму (зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на одну молекулу). Из линейной части  $\pi$ -А-изотермы, соответствующей состоянию максимальной возможной уплотнения молекул, определялось оптимальное давление переноса монослоя на подложку. Момент достижения этого фазового состояния монослоя фиксировался по весам Вильгельми. После этого осуществлялся последовательный перенос монослоев на твердую подложку по Z-типу.

По полученным  $\pi$ -А-изотермам для смесей люминофора со стеариновой кислотой была рассчитана площадь ( $A_{\text{mol}}$ ), приходящаяся на одну молекулу в твердокон-

**Таблица 1.** Зависимость "посадочной" площади молекул от соотношения люминофор: стеариновая кислота

Люминофор	$A_{\text{mol}}, \text{\AA}^2$				
	1:50	1:1	3:1	5:1	7:1
Антрацен	19.25	16.5	7.5	4	–
1,2-БА	17.6	12.6	7.85	–	–
Пирен	–	12.4	8.45	5.5	4.3
3,4-БП	–	–	8.60	–	–

денсированной фазе. Результаты расчетов величины  $A_{\text{mol}}$  для различных люминофоров приведены в табл. 1. Во всех случаях при увеличении концентрации стеариновой кислоты в смешанных монослоях значение величины "посадочной" площади приближается к  $A_{\text{mol}} = 20.5 \text{\AA}^2$  для стеариновой кислоты.

На основании полученных данных можно предположить, что молекулы люминофоров встраиваются между молекулами стеариновой кислоты. При этом значительное увеличение концентрации молекул люминофора приводит к нестабильности смешанного монослоя. Наиболее оптимальным является соотношение люминофора и стеариновой кислоты 3:1, которое образует достаточно прочный монослой, хорошо переносится на подложку, и полученные твердые пленки обладают заметной люминесценцией.

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводились на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов [11]. Образцы помещались в вакуумируемый оптический криостат для проведения исследований в широком диапазоне температур. Фотовозбуждение осуществлялось излучением азотного лазера ( $\lambda = 337.2 \text{ nm}$ , энергия в импульсе 3 мДж, длительность импульса  $\tau = 10 \text{ ns}$ ). Для устранения сигнала обычной флуоресценции использовался механический фотозатвор либо осуществлялось электронное "отпирание" фотоумножителя. Время начала измерения от момента прихода лазерного импульса в первом случае составляло  $150 \mu\text{s}$ , а во втором —  $10 \mu\text{s}$ . Для получения сигналов удовлетворительного уровня производилось не менее 5000 накоплений. Управление установкой, накопление сигналов и их дальнейшая обработка осуществлялась компьютером.

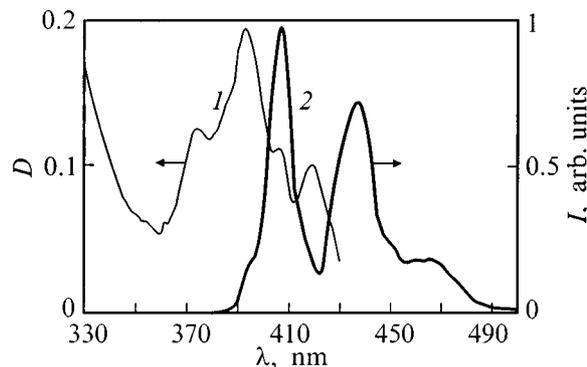
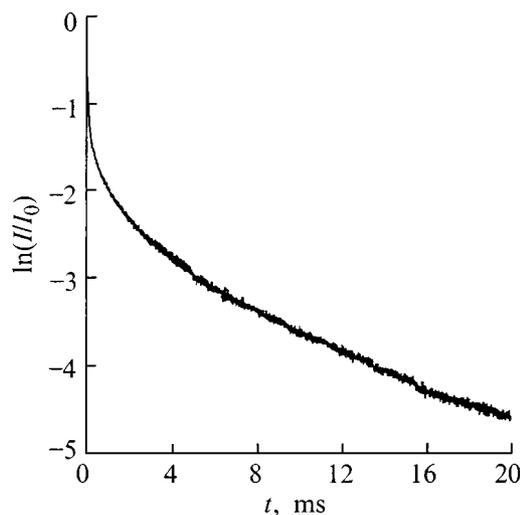
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) 1,2-БА в ЛБ-пленке. Полученные спектры сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с их спектрами в этанольном растворе и более приближены к спектрам кристалла. Для других люминофоров наблюдалась аналогичная картина. Для молекул пирена и 3,4-БП наряду с флуоресценцией мономеров присутствовала

эксимерная флуоресценция. Спектры ЛБ-пленок антрацена совпадают с данными работы [2].

Рассмотрим результаты измерений длительной люминесценции на примере ЛБ-пленок 1,2-БА. При возбуждении ЛБ-пленки при  $T = 77 \text{ K}$  излучением азотного лазера наблюдалась ЗФ, спектр которой совпадает со спектром обычной флуоресценции этой же пленки. Для пленок пирена и 3,4-БП наряду с мономерной также наблюдалась и ЗФ эксимеров. Для всех образцов заметного свечения в области спектров фосфоресценции люминофоров обнаружено не было.

Вид кинетической кривой затухания ЗФ ЛБ-пленки 1,2-БА при  $T = 77 \text{ K}$  представлен на рис. 2. Для ЛБ-пленок других люминофоров кривые затухания здесь не приведены, так как были получены аналогичные данные. Как видно из рисунка, в общем случае наблюдается неэкспоненциальное затухание ЗФ. Экспоненциальное затухание наблюдалось на временах  $t > 5.0 \text{ ms}$ . Времена жизни триплетных состояний ( $\tau_T$ ) и константы скорости распада первого порядка ( $k_1$ ), вычисленные из экспоненциальной части кривой затухания приведены в табл. 2.

**Рис. 1.** Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) ЛБ-пленок 1,2-БА.**Рис. 2.** Кинетика затухания аннигиляционной ЗФ ЛБ-пленки 1,2-БА.

В настоящее время наряду с формально-кинетической моделью, описывающей закономерности парной аннигиляции триплетных экситонов в молекулярных кристаллах [12] существуют модели статической аннигиляции для твердых изотропных растворов [13,14], согласно которым наблюдаемая неэкспоненциальность кинетики ЗФ обусловлена зависимостью скорости ТГА от расстояния между реагентами. В случае неоднородных сред, таких как смешанные кристаллы, полимеры, пористые стекла и др., для описания кинетики аннигиляционной ЗФ плодотворной оказалась перколяционная теория [15,16].

Полученные кривые затухания ЗФ были проанализированы согласно этим моделям ТГА. Начальная часть кривой ( $t < 100 \mu\text{s}$ ) хорошо аппроксимируется степенной функцией вида  $I_{DF} \sim t^{-n}$ . Значения  $n$  приведены в табл. 2. Уменьшение энергии лазерного импульса приводило к переходу степенной зависимости в экспоненциальную. При изменении энергии возбуждающего импульса от 3 до 0.12 мДж время полужатухания свечения увеличивалось от 230 до 405  $\mu\text{s}$ .

Проведенный анализ начальной неэкспоненциальной части кинетических кривых показал, что они лучше описываются формально-кинетической моделью ТГА в однородных системах, согласно которой гибель триплетов описывается кинетическим уравнением [9]

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1[T] + k_{ann}[T]^2, \quad (1)$$

а интенсивность ЗФ определяется выражением

$$I_{DF} = \left( \frac{k_1^2}{k_{ann}} \right) \left\{ \left( 1 + \frac{k_1}{k_{ann}[T_0]} \right) \exp(k_1 t) - 1 \right\}^{-2}, \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $k_{ann}$  — константы скорости мономолекулярного распада и ТГА соответственно,  $[T_0]$  — начальная концентрация триплетов.

На рис. 3 показано сравнение начальной части экспериментальной кривой затухания ЗФ (кривая 1) ЛБ-пленки 1,2-БА с теоретической (кривая 2), рассчитанной по выражению (2). При построении расчетной кривой приблизительное значение начальной концентрации триплетов ( $[T_0]$ ) было оценено с учетом величины энергии лазерного импульса, коэффициента поглощения образца на длине волны 337.2 нм и квантового выхода люминофора в триплетное состояние. Значения константы скорости парной аннигиляции  $k_{ann}$  (табл. 2) триплетных молекул,

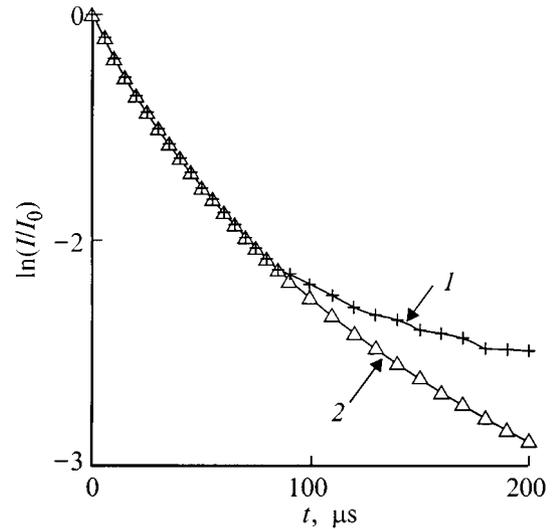


Рис. 3. Сравнение экспериментальной кривой затухания ЗФ (1) с теоретической (2), рассчитанной по кинетической модели.

при которых наблюдалось наилучшее совпадение экспериментальной кривой с расчетной, качественно согласуются со значениями константы скорости бимолекулярной аннигиляции триплетных экситонов в молекулярных кристаллах [12].

Таким образом, полученные спектрально-люминесцентные данные для ЛБ-пленок исследованных молекул показывают их сходство с аналогичными характеристиками для молекулярных кристаллов. Кинетика затухания аннигиляционной ЗФ на начальных временах затухания удовлетворительно описывается формально-кинетической моделью аннигиляции триплетных экситонов в молекулярных кристаллах. Вместе с тем, если для кристаллов кинетическая кривая затухания ЗФ полностью описывается в рамках экситонной модели, то в случае ЛБ-пленок экспериментальные данные плохо согласуются с расчетной кривой (кривая 2 на рис. 3) на временах  $t > 100 \mu\text{s}$ .

В работах [15–17] при объяснении закономерностей кинетики затухания длительной люминесценции в неоднородных системах была использована перколяционная модель, построенная во фрактальном приближении. Основное отличие перколяционной модели от классической формально-кинетической модели аннигиляции заключается во временной зависимости константы скорости аннигиляции. Согласно этой модели уравнение гибели триплетов имеет вид [16]

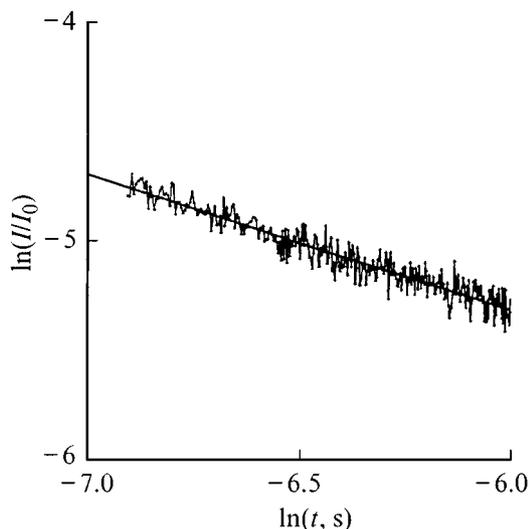
$$-\frac{d[T]}{dt} = k_1[T] + k_{ant} t^{-h} [T]^2, \quad (3)$$

а интенсивность ЗФ определяется выражением

$$I_{DF} \sim k_{ant} t^{-h} [T]^2. \quad (4)$$

Таблица 2. Значения величин, характеризующих ЗФ ЛБ-пленок ароматических молекул

Люминофор	$k_1$ , $\text{s}^{-1}$	$\tau_T$ , $\text{ms}$	$n$ ( $I_{DF} \sim t^{-n}$ )	$[T_0] \cdot 10^{-14}$ , $\text{cm}^{-3}$	$k_{ann}$ , $\text{s}^{-1} \text{cm}^3$	$h$
Антрацен	62.5	16	1.5	3.2	$5 \cdot 10^{-9}$	1.01
1,2-БА	55.0	18	1.1	5.2	$5 \cdot 10^{-11}$	0.60
Пирен	22.7	44	1.7	1.0	$9 \cdot 10^{-8}$	0.59
3,4-БП	37.0	27	1.3	4.0	$1.5 \cdot 10^{-10}$	0.94



**Рис. 4.** Описание кинетики ЗФ перколяционной моделью при  $t > 100 \mu\text{s}$ .

Параметр  $h$  характеризует степень локальной неоднородности среды и связан со спектральной размерностью  $d_s$ ,

$$h = 1 - d_s/2, \quad 0 \leq h \leq 1. \quad (5)$$

Для строго фрактальной среды  $d_s = 1.33$ , а  $h = 0.35$ .

Исходя из предположения, что в структуре ЛБ-пленок наряду с кристаллическими могут существовать микроскопически неоднородные области, полученные кинетические кривые ЗФ были проанализированы по перколяционной модели. На рис. 4 показан результат обработки долговременной части кинетической кривой для 1,2-БА по соотношению (4). При этом предполагалось, что концентрация триплетов мало меняется за время измерения. Определенные таким способом значения параметра  $h$  для других люминофоров приведены в табл. 2. Полученные значения  $h$  лежат в теоретическом пределе.

Таким образом, анализ экспериментально полученных кривых затухания показал, что кинетика ЗФ ароматических молекул в ЛБ-пленках в начальные моменты времени после возбуждения удовлетворительно описывается формально-кинетической моделью для однородных сред, а на дальних стадиях затухания ( $t > 1 \text{ ms}$ ) лучше согласуется с перколяционной моделью.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что в пленках Лэнгмюра-Блоджетт ароматических молекул гибель триплетных состояний осуществляется в основном в результате биекситонной аннигиляции. Кинетика начальной стадии затухания ЗФ отражает, по видимому, существование кристаллических зон с упорядоченным расположением молекул люминофоров, для которых кинетика высвечивания удовлетворительно описывается в рамках формально-кинетической экситонной модели. Кроме того, в пленках имеются перколяционные кластеры, в которых также имеет место блуждание

энергии возбуждения. "Фрактальная" люминесценция, завуалированная "кристаллической" на начальном участке кинетической кривой, лучше проявляется на дальних временах затухания.

## Список литературы

- [1] Л.М. Блинов. УФН **155**, 3, 442 (1988).
- [2] G. Biesmans, G. Verbeek, B. Verschuere, M. Van Der Auweraer, F.C. De Schryver. Thin Solid Films **169**, 127 (1989).
- [3] N. Sadovski, P. Shirov, M. Kuzmin, H. Lemmetynen, M. Ikonen. Thin Solid Films **204**, 441 (1991).
- [4] T. Yamazaki, N. Tamai, I. Yamazaki. Chem. Phys. Lett. **124**, 4, 326 (1986).
- [5] H. Lemmetinen, M. Ikonen, J. Mikkola. Thin Solid Films **204**, 417 (1991).
- [6] A.G. Vitukhnovsky, A.G. Sluch, T.G. Warren, M.C. Petty. Chem. Phys. Lett. **173**, 5-6, 425 (1990).
- [7] A.G. Vitukhnovsky, A.G. Sluch, T.G. Warren, M.C. Petty. Chem. Phys. Lett. **184**, 1-3, 235 (1991).
- [8] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. Мир, М. (1972). 510 с.
- [9] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука, Л. (1977). 310 с.
- [10] М.Г. Кучеренко. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Изд-во Оренбургского ун-та, Оренбург (1997). 384 с.
- [11] Н.Х. Ибраев, В.А. Латонин. ПТЭ **5**, 169 (1997).
- [12] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. Мир, М. (1985). Т. 1. 544 с.
- [13] Н.А. Ефремов, С.Г. Куликов, Р.И. Персонов, Ю.В. Романовский. ФТТ **31**, 3, 103 (1989).
- [14] М.Г. Кучеренко, М.П. Мельник. ЖПС **53**, 3, 380 (1990).
- [15] E.I. Newhouse, R. Kopelman. Chem. Phys. Lett. **143**, 1, 106 (1988).
- [16] L.A. Harmon, R. Kopelman. J. Phys. Chem. **94**, 3454 (1990).
- [17] Н.А. Борисевич, С.А. Багнич, А.В. Дорохин. Опт. и спектр. **69**, 1, 102 (1990).