



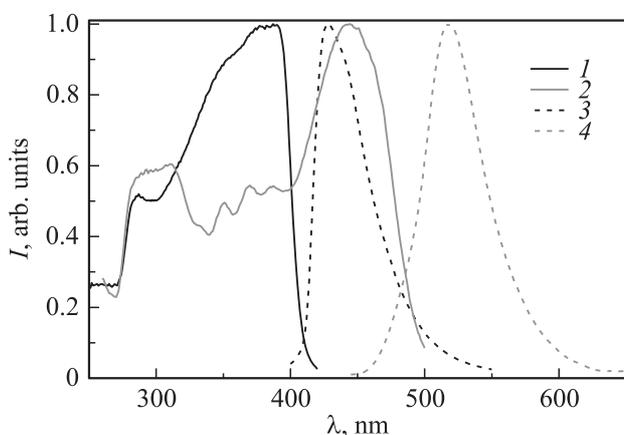
Аналогично были получены тонкие (А) (порядка 0.05 mm) и толстые (В) (порядка 0.2 mm) пленки с DBMBF<sub>2</sub> и с AntAcBF<sub>2</sub> на основе ПС. Пленки с DBMBF<sub>2</sub> и AntAcBF<sub>2</sub> были склеены прессованием при температуре 90°C, в результате чего были получены двухслойные пленки (каскады 1) А–А, А–В, В–А и В–В соответственно.

Методом пневмонапыления на стеклянную подложку растворов были получены двухслойные пленки на стекле (каскады 2), нижний слой которых допирован 0.2 wt.% DBMBF<sub>2</sub>, верхний — 0.2 wt.% AntAcBF<sub>2</sub>. Пневмонапыление растворов 1 g ПС и навесок соответствующих люминофоров в 20 ml толуола проводили последовательно, соотношение общей толщины пленки с DBMBF<sub>2</sub> к пленке с AntAcBF<sub>2</sub> в каскадах 2 составило 1:1, 1:2, 2:1 и 2:2. Например, алгоритм получения каскада 2 с соотношением толщин 2:1 состоял из следующих стадий: нанесение первого слоя пленки с DBMBF<sub>2</sub>, его высушивание в закрытой камере при комнатной температуре, нанесение второго слоя с DBMBF<sub>2</sub>, высушивание, нанесение слоя с AntAcBF<sub>2</sub> с последующим высушиванием. Таким образом, общая толщина слоя с DBMBF<sub>2</sub> в 2 раза превышает толщину слоя с AntAcBF<sub>2</sub>.

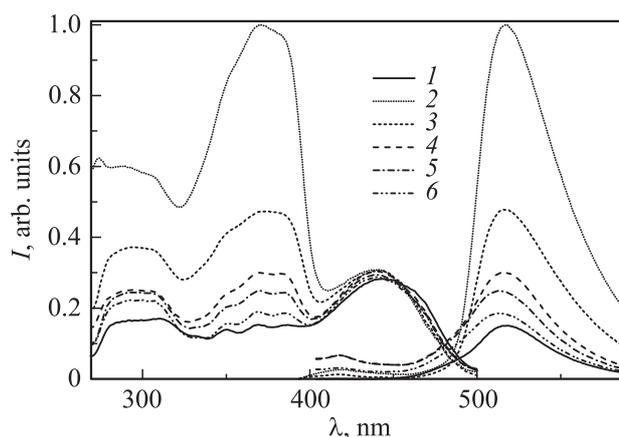
Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301. Времяразрешенные спектры измерены на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluTime 200 (PicoQuant), источник PDL 800-B ( $\lambda_{\text{ex}} = 370$  nm). Спектры поглощения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-2550.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции ПС-пленок, допированных DBMBF<sub>2</sub> и AntAcBF<sub>2</sub>. В спектре возбуждения люминесценции DBMBF<sub>2</sub> в ПС наблюдается широкая полоса в



**Рис. 1.** Спектры возбуждения люминесценции ПС-пленок с DBMBF<sub>2</sub> (1) и AntAcBF<sub>2</sub> (2) и люминесценции ПС-пленок с DBMBF<sub>2</sub> (3) и AntAcBF<sub>2</sub> (4).



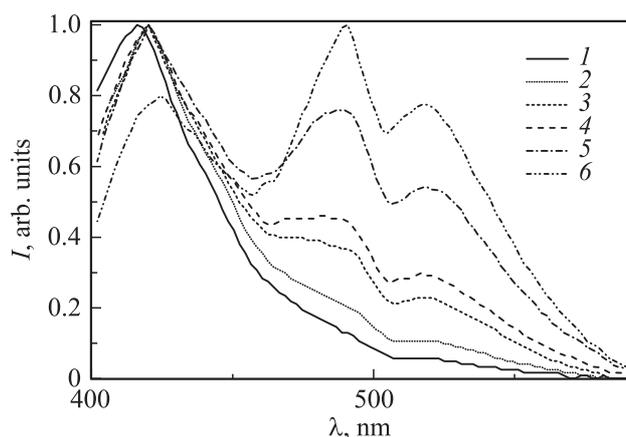
**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции (слева,  $\lambda_{\text{рег}} = 515$  nm) и спектры люминесценции (справа,  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  nm) ПС-пленок с 0.2 wt.% AntAcBF<sub>2</sub> (1), с мольным соотношением AntAcBF<sub>2</sub>:DBMBF<sub>2</sub> 1:2 (2), 1:1 (3), 1:0.5 (4), 1:0.25 (5) и 1:0.1 (6).

области 330–400 nm с максимумом 377 nm, максимум спектра люминесценции составляет 430 nm, что соответствует голубой люминесценции пленки. В спектре возбуждения люминесценции AntAcBF<sub>2</sub> в ПС наблюдаются интенсивная длинноволновая полоса с максимумом 440 nm и ряд низкоинтенсивных полос в области 300–400 nm, соответствующих электронным переходам антраценового заместителя [14], максимум спектра люминесценции составляет 515 nm, что соответствует желто-зеленому цвету люминесценции.

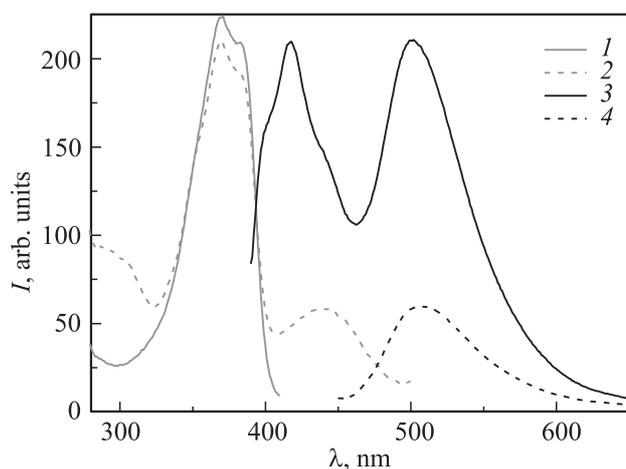
Из рис. 1 видно, что спектр люминесценции DBMBF<sub>2</sub> перекрывается с длинноволновой полосой спектра возбуждения люминесценции AntAcBF<sub>2</sub>, это позволяет предположить наличие сенсibilизированной люминесценции в системе DBMBF<sub>2</sub>–AntAcBF<sub>2</sub>–ПС.

Действительно, при возбуждении пленок со смесью AntAcBF<sub>2</sub> и DBMBF<sub>2</sub> светом с длиной волны 380 nm наблюдается увеличение интенсивности полосы люминесценции 515 nm с повышением концентрации DBMBF<sub>2</sub> (рис. 2), причем при мольном соотношении AntAcBF<sub>2</sub>:DBMBF<sub>2</sub> 1:1 интенсивность люминесценции полимерной композиции в 3 раза выше, чем для пленки, содержащей только AntAcBF<sub>2</sub>, и в спектре люминесценции композиции отсутствует полоса люминесценции DBMBF<sub>2</sub> 430 nm.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения люминесценции композиций с различным мольным соотношением AntAcBF<sub>2</sub>:DBMBF<sub>2</sub> в сравнении со спектром AntAcBF<sub>2</sub> в ПС, записанные при длине волны регистрации 515 nm, соответствующей люминесценции AntAcBF<sub>2</sub>. Для пленки, содержащей только AntAcBF<sub>2</sub>, интенсивность полосы с максимумом 440 nm имеет максимальное значение. При добавлении DBMBF<sub>2</sub> интенсивность группы полос в области 300–400 nm возрастает и становится сравнимой с полосой 440 nm. При



**Рис. 3.** Разрешенные во времени спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ nm}$ ) пленки с мольным соотношением  $\text{AntAcBF}_2:\text{DBMBF}_2$  1:1: время с момента возбуждения 0 (1), 0.5 (2), 1.2 (3), 1.4 (4), 2.3 (5) и 3.2 ns (6).



**Рис. 4.** Спектры возбуждения люминесценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 420 \text{ nm}$  (1),  $\lambda_{\text{рег}} = 515 \text{ nm}$  (2) и люминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ nm}$  (3),  $\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ nm}$  (4) каскада 2 с соотношением толщин 1:1.

низких концентрациях  $\text{DBMBF}_2$  сохраняется структура полосы, характерная для спектра  $\text{AntAcBF}_2$  в ПС (рис. 1). При мольном соотношении  $\text{AntAcBF}_2:\text{DBMBF}_2$  1:0.5 интенсивность полос 377 и 440 nm выравнивается, при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{DBMBF}_2$  основной вклад в возбуждение люминесценции  $\text{AntAcBF}_2$  вносит полоса 377 nm, при этом ее интенсивность значительно выше, чем полосы 440 nm (рис. 2). Из полученных спектральных данных видно, что в системе  $\text{DBMBF}_2\text{—AntAcBF}_2\text{—ПС}$  наблюдается сенсibilizированная люминесценция  $\text{AntAcBF}_2$  (акцептор энергии), донором энергии является  $\text{DBMBF}_2$ , поглощающий в коротковолновой области.

Дополнительные данные получены методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии пленки с мольным соотношением  $\text{AntAcBF}_2:\text{DBMBF}_2$  1:1

(рис. 3). В начальный момент времени регистрируется полоса люминесценции  $\text{DBMBF}_2$  (420 nm), и только через 0.5 ns появляются полосы, соответствующие люминесценции  $\text{AntAcBF}_2$  (490 и 523 nm). Это также свидетельствует об излучательном механизме передачи энергии от донора ( $\text{DBMBF}_2$ ) к акцептору ( $\text{AntAcBF}_2$ ).

Излучательный механизм сенсibilизации люминесценции может быть наглядно продемонстрирован на двухслойных пленках (каскадах 1). При расположении каскадов 1 слоем, содержащим  $\text{DBMBF}_2$ , к детектору возбуждающий свет (380 nm) поглощается в поверхностном слое, и в спектре люминесценции наблюдается только полоса 430 nm, соответствующая эмиссии  $\text{DBMBF}_2$ . В растворе  $\text{DBMBF}_2$  обладает более высокой поглощающей способностью, чем  $\text{AntAcBF}_2$ : в хлороформе при 380 nm  $\lg \epsilon$  равен 4.23 и 3.68 соответственно. При расположении каскадов 1 слоем, содержащим  $\text{AntAcBF}_2$ , к детектору при  $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ nm}$  возбуждающий свет достигает второго слоя, допированного  $\text{DBMBF}_2$ , и в спектре люминесценции наблюдается два максимума 430 и 515 nm. Поэтому дальнейшую регистрацию спектров люминесценции проводили при расположении каскадов 1 слоем, содержащим  $\text{AntAcBF}_2$ , к детектору. В спектре люминесценции образцов А–А, А–В и В–В наблюдается высокоинтенсивная полоса 515 nm, что свидетельствует об излучательном переносе энергии от  $\text{DBMBF}_2$  к  $\text{AntAcBF}_2$ . Для образца В–А, у которого толщина слоя с  $\text{DBMBF}_2$  больше, наблюдается суммарный спектр люминесценции  $\text{DBMBF}_2$  и  $\text{AntAcBF}_2$  в области от 410 до 570 nm с двумя максимумами (430 и 515 nm), который визуальнo выглядит как белое свечение.

Аналогичная зависимость наблюдается и для каскадов 2, полученных напылением раствора ПС и люминофора на стеклянную подложку. На рис. 4 представлена зависимость спектра люминесценции каскада 2 с соотношением толщин 1:1 от длины волны возбуждающего света и спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации. Следует отметить, что при  $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ nm}$  интенсивность полосы люминесценции с максимумом 515 nm значительно выше, чем при  $\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ nm}$  (рис. 4); одновременно в спектре возбуждения люминесценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 515 \text{ nm}$  наблюдается отчетливая полоса, соответствующая возбуждению  $\text{DBMBF}_2$  (рис. 4). Таким образом, для двухслойных пленок также наблюдается эффективная сенсibilизация люминесценции  $\text{AntAcBF}_2$  донором  $\text{DBMBF}_2$ .

## Выводы

Нами проведено исследование влияния люминесценции  $\text{DBMBF}_2$  на спектральные свойства  $\text{AntAcBF}_2$  в ПС-матрице. Полученные данные свидетельствуют, что передача энергии от  $\text{DBMBF}_2$  (донор) к  $\text{AntAcBF}_2$  (акцептор) происходит по излучательному механизму, область испускания донора и возбуждения люминесценции акцептора перекрываются.

В двуслойных полимерных композициях также наблюдается излучательный перенос энергии от донора к акцептору. При сравнимых толщинах слоев, допированных DBMBF<sub>2</sub> и AntAcBF<sub>2</sub> с одинаковой концентрацией, при возбуждении светом с длиной волны 380 nm наблюдается белая люминесценция каскадов. Полученные двуслойные полимерные композиции могут быть использованы для разработки светодиодов с белым свечением.

## Список литературы

- [1] Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1991; Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2013. V. 62. N 9. P. 1991. doi 10.1007/s11172-013-0289-5
- [2] Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасев В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1535; Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2013. V. 50. N 9. P. 1612.
- [3] Sakai A., Tanaka M., Ohta E., Yoshimoto Y., Mizuno K., Ikeda H. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. N 32. P. 4138. doi 10.1016/j.tetlet.2012.05.122
- [4] Schmidt T.M., Bochenkov V.E., Espinoza J.D.A., Smits E.C.P., Muzafarov A.M., Kononevich Y.N., Sutherland D.S. // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. N 4. P. 2138.
- [5] Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Шлык Д.Х. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 806; Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Shlyk D.Kh. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2016. V. 65. N 3. P. 806.
- [6] Espinoza J.D.A., Sazhnikov V., Smits E.C.P., Ionov D., Kononevich Y., Yakimets I. Alfimov M., Schoo H.F.M. // J. Fluoresc. 2014. V. 24. N 6. P. 1735. doi 10.1007/s10895-014-1462-4
- [7] Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Lvov I.B., Vovna V.I. // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2014. V. 120. P. 119. doi 10.1016/j.saa.2013.10.016
- [8] Farinola G.M., Ragni R. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. N 7. P. 3467. doi 10.1039/c0cs00204f
- [9] Wong W.-Y., Ho C.-L. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. N 26. P. 4457. doi 10.1039/b819943d
- [10] Mukherjee S., Thilagar P. // Dyes Pigm. 2014. V. 110. P. 2. doi 10.1016/j.dyepig.2014.05.031
- [11] Sarkar S.K., Kumar G.R., Thilagar P. // Chem. Commun. 2016. V. 52. N 22. P. 4175. doi 10.1039/c6cc00823b
- [12] Карасев В.Е., Коротких О.А. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 4. С. 869.
- [13] Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. // JOL. 2010. V. 130. N 5. P. 756. doi 10.1016/j.jlumin.2009.11.027
- [14] Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.