

02

## Особенности фотолюминесценции кислородонасыщенных пленок метокси-полифениленвинилена (МЕН-PPV)

© М.Г. Кучеренко, С.А. Пеньков

Оренбургский государственный университет,  
460018 Оренбург, Россия

e-mail: clibph@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

В окончательной редакции 05.02.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2022 г.

Исследованы эффекты влияния магнитного поля на интенсивность люминесценции пленок метокси-полифениленвинилена (МЕН-PPV) при различных давлениях воздуха над образцами. Обнаружена инверсия знака эффекта магнитного поля при плавном изменении концентрации кислорода в системе. На основе балансных уравнений предложена теоретическая модель процессов, учитывающая формирование населенностей триплетных ( $T$ ) экситонов МЕН-PPV и синглетного кислорода в ходе реакций триплет-триплетной аннигиляции,  $T$ - $^3\Sigma_g(O_2)$ -тушения и  $T$ - $^1\Delta_g(O_2)$ -кросс-аннигиляции электронных возбуждений. Согласно предложенной теоретической модели, рассчитаны магнитополевые эффекты замедленной флуоресценции при различных концентрациях молекул  $O_2$  в пленках МЕН-PPV, согласующиеся с результатами экспериментов.

**Ключевые слова:** триплетные экситоны,  $\pi$ -сопряженные полимеры, магнитозависимая флуоресценция, синглетный кислород.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52422.12-22

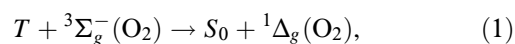
### Введение

Сопряженные полимеры представляют собой своеобразную макромолекулярную систему, структурные особенности строения которой в значительной степени определяют ее электрические и оптические свойства. Такие полимеры, по сути, представляют собой квазиодномерные молекулярные твердые тела и по этой причине чаще всего ассоциируются с органическими полупроводниками. Типичными представителями этой группы являются поли(пара-фениленвинилен) (PPV) и его замещенные производные, такие как поли[2-метокси,5-(2'-этилгексокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV), интерес к которым обусловлен высокой эффективностью их электролюминесценции, а также большими технологическими перспективами. Сопряженные полимеры предлагается использовать в качестве излучающего слоя для дисплеев, в электролюминесцентных устройствах с улучшенными характеристиками и в световых индикаторах.

В то же время приходится принимать во внимание, что всегда имеющее место фотоокисление этих полимеров приводит к образованию дефектов, которые действуют как места диссоциации экситонов, что, в свою очередь, приводит к гашению фотолюминесценции [1] и повышению фотопроводимости. Таким образом, в то время как, с одной стороны, фотоокисление МЕН-PPV приводит к ухудшению характеристик электролюминесцентных устройств, созданных на основе сопряженных полимеров, с другой стороны, их контролируемое фотоокисление может обеспечить повышение выходных параметров фотоэлектронных элементов и модулей с ин-

тегрированными в них фотоячейками. По этой причине исследование процессов фотоокисления в сопряженных полимерных системах представляет значительный интерес для оптимизации свойств материалов и улучшения характеристик приборов на основе таких полимеров.

При облучении светом часть возбужденных молекул люминофора переходит в метастабильное триплетное состояние ( $T$ ). Это состояние тушится кислородом, находящимся в своем основном, невозбужденном состоянии  $^3\Sigma_g$ . Во многих случаях процесс фотоокисления с производными PPV начинается с образования синглетного кислорода  $^1\Delta_g(O_2)$  путем передачи энергии от долгоживущих  $T$ -экситонов по схеме [1]



где  $S_0$  — основное состояние люминофора. Таким образом, генерация, динамика и распад триплетных экситонов, равно как и синглетных возбуждений  $^1\Delta_g(O_2)$ , играют исключительно важную роль в процессе фотоокисления. В работе [2] авторы использовали двухфотонную фотоэмиссию для исследования динамики долгоживущих  $T$ -экситонов как в исходных, не подверженных фотореакциям, так и в фотоокисленных пленках МЕН-PPV. Для объяснения наблюдаемой зависимости величины общего выхода фотоэлектронов они использовали математическую модель на основе скоростных уравнений для плотности  $T$ -экситонов. В случае исходных пленочных образцов, не подвергавшихся фотоокислению, было установлено, что триплет-триплет аннигиляция (ТТА) экситонов является достаточно эффективным каналом распада  $T$ -возбуждений в МЕН-PPV. При фотоокислении

энергетический уровень  $T$ -экситона понижался, а ширина спектральной линии фотоэмиссии  $T$ -экситона существенно сужалась. Оба наблюдаемых эффекта авторы объяснили модификацией молекулярной и электронной структуры пленок, возникающей в результате образования карбонильных дефектов в полимерных цепях. Кроме того, они, как и многие другие авторы, также наблюдали типичное уменьшение времени жизни  $T$ -экситона, связанное с высокоэффективным тушением  $T$ -возбуждений молекулярным кислородом.

В последние годы наблюдается возрастание интереса к изучению эффекта магнитного поля в процессах, типичных для органических светодиодов, таких как магниточувствительная проводимость и магнитоэлектролюминесценция. В работе [3] авторы продемонстрировали наличие эффекта магнитного поля в спектроскопии возбужденного состояния пленок прототипа  $\pi$ -сопряженного полимера — растворимого производного поли(фениленвинилена)[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-поли(п-фениленвинилена)] — МЕН-PPV. Влияние поля проявлялось в магнитофотоиндуцированном поглощении (МРА), а также в магнитофотолюминесценции (MPL) полимерных образцов. Авторы исследовали эти эффекты магнитного поля в немодифицированных пленках МЕН-PPV, а также пленках МЕН-PPV, подвергнутых длительному освещению. Кроме того, в качестве объектов исследования использовались смеси МЕН-PPV с производным фуллерена. Эффекты МРА и MPL возникают благодаря магнитным взаимодействиям, приводящим к спиновому смешиванию парных состояний реагентов. Таковые включают в себя сверхтонкое взаимодействие в парах поляронов, расщепление нулевого поля (РНП) в  $T$ -экситах и зеемановское взаимодействие. Так, проявления эффекта сверхмалого магнитного поля при магнитной индукции  $B < 0.5$  мТ в органических диодах также наблюдается в МРА пленок МЕН-PPV с поляронными возбуждениями, идентифицируя тем самым в качестве основного механизма магниточувствительности сверхтонкое взаимодействие, приводящее к смешиванию спиновых состояний в поляронных парах.

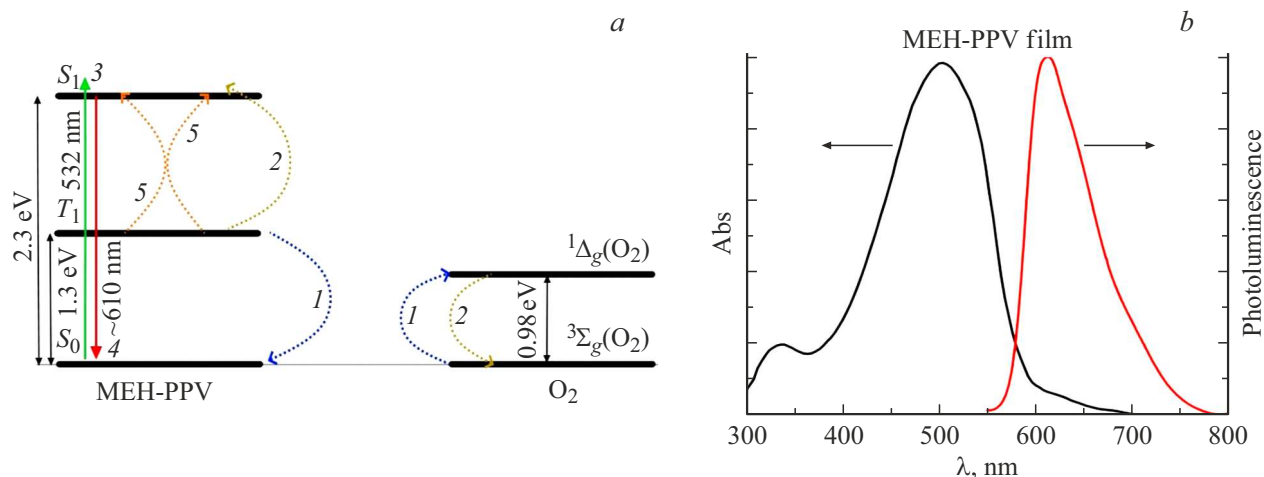
Активное влияние молекулярного кислорода на долгоживущую люминесценцию органических веществ и ее чувствительность к магнитному полю обычно связывают либо с парамагнетизмом  $O_2$ , либо с его специфическим электронным строением [1]. Детальному изучению магнитных эффектов в кислородсодержащих системах уделялось много внимания, так как они позволяют получать уникальную информацию о природе внутри- и межмолекулярных взаимодействий и кинематике реагирующих частиц. В [4,5] тестированию на магниточувствительность была подвержена реакция тушения кислородом  $T$ -состояний люминофоров. Критерии спин-селективного отбора для этого процесса такие же, как и для ТТА. По этой причине можно было ожидать, что схожим будет и отклик системы на внешнее магнитное воздействие. Однако авторы [5] обнаружили, что в полях с индукцией вплоть до 14.5 Т магнитный

эффект в исследованных ими жидких кислородсодержащих растворах отсутствует. В своей работе они указали на прямую связь между характером и величиной магнитного эффекта, с одной стороны, и энергетической структурой молекулярного  $T-\Sigma_g^-(O_2)$ -комплекса, с другой. Кирнс и Стоун [4] оценили обменное расщепление в  $T-\Sigma_g^-(O_2)$ -паре в  $10\text{ см}^{-1}$  и ожидали проявление влияния поля при значениях индукции до 5 Т. На основании же факта отсутствия магнитного эффекта в реакции  $T-\Sigma_g^-(O_2)$ -тушения в [5] был сделан вывод о большом обменном расщеплении в бимолекулярном  $T-\Sigma_g^-(O_2)$ -комплексе ( $\sim 30\text{ см}^{-1}$ ), которое значительно превышает величины параметров РНП каждого из реагентов.

В [6] индикация  $O_2$ -тушения  $T$ -состояний антрацена и пирена в жидкостях осуществлялась по аннигиляционной замедленной флуоресценции (ЗФ). Авторы сообщают об уменьшении влияния магнитного поля на интенсивность ЗФ вплоть до изменения знака эффекта у антрацена с ростом концентрации  $O_2$  в  $N,N'$ -диметилформамиде и отсутствии эффекта для пирена и антрацена в ацетонитриле. Наблюдаемые изменения объясняются уменьшением скорости тушения  $T$ -состояний в поле с индукцией 0.8 Т, что противоречит выводам, сделанным в [5].

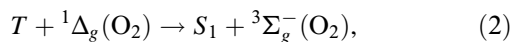
Франкевич и Соколик в [7] наблюдали влияние магнитного поля на скорость фотоокисления кристаллического тетрацена. Интерпретация механизма произведена в [8] для системы антрацен- $O_2$  на базе стандартной модели механизма магнитного эффекта ТТА [1], однако в расчете учитывалось резкое различие величин параметров РНП для антрацена и кислорода и двукратное вырождение уровней  $O_2$  в нулевом поле из-за аксиальной симметрии этой молекулы. Теоретическая зависимость  $\gamma(B)$  хорошо согласовалась с экспериментальными данными.

Таким образом, как уже отмечалось в [9], на сегодняшний день накоплен несколько противоречивый экспериментальный материал в отношении магниточувствительности реакции  $T-\Sigma_g^-(O_2)$ . В [9] было исследовано влияние внешнего магнитного поля на запаздывающую люминесценцию (ЗФ и фосфоресценцию) спиртовых растворов красителей флуоресцеинового ряда (флуоресцеин, эозин, эритрозин) с различным содержанием молекулярного кислорода. В целях увеличения магниточувствительного компонента в общем сигнале ЗФ создавались условия для эффективной перекрестной аннигиляции  $T$ -возбуждений красителей и ароматика. Погрешность определения среднего значения величины магнитной модуляции  $\gamma(B) = [I_{DF}(B) - I_{DF}(0)]/I_{DF}(0)$ , где  $I_{DF}(B)$  и  $I_{DF}(0)$  — интенсивности ЗФ в максимуме сигнала в поле индукции  $B$  и нулевом поле соответственно, составляла 1.5–2%. Типичная для гетероаннигиляционной ЗФ кинетическая кривая с выраженным максимумом указывала на эффективную трансформацию энергии  $T$ -возбуждений с локализацией этой энергии на возбужденном синглетном уровне молекулы красителя.



**Рис. 1.** Диаграмма основных энергетических состояний и переходов в системе MEH-PPV и O<sub>2</sub>, ответственных за магниточувствительную фотолуминесценцию [2,13-15]. (а) Кривая 1 — T-O<sub>2</sub>-тушение, 2 — T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-кросс-аннигиляция триплетного экситона с синглетным кислородом, 3 — S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-поглощение, 4 — флуоресценция, 5 — T-T-аннигиляция экситонов. (б) Оптические спектральные свойства пленок MEH-PPV.

Сигнал фосфоресценции галогенфлуоресцеинов не изменялся в магнитном поле с индукцией вплоть до 1.5 Т. При внедрении в систему молекулярного кислорода наблюдалось резкое увеличение мгновенной интенсивности ЗФ, свидетельствующее о протекании реакции



где S<sub>1</sub> — первое возбужденное состояние люминофора.

Процесс (2) сопровождается ЗФ люминофора, которая имеет следующие специфические особенности [10]. Во-первых, интенсивность свечения растет с увеличением концентрации кислорода в системе при постоянном уровне накачки. Во-вторых, зависимость интенсивности от времени проходит через максимум в микросекундной области в тех случаях, когда реакции (1) и (2) протекают в кислородопроницаемых системах, включая твердые полимерные матрицы. Однако если эти реакции происходят на границе раздела фаз, то в этой временной области стадия нарастания сигнала ЗФ экспериментально не наблюдается [11].

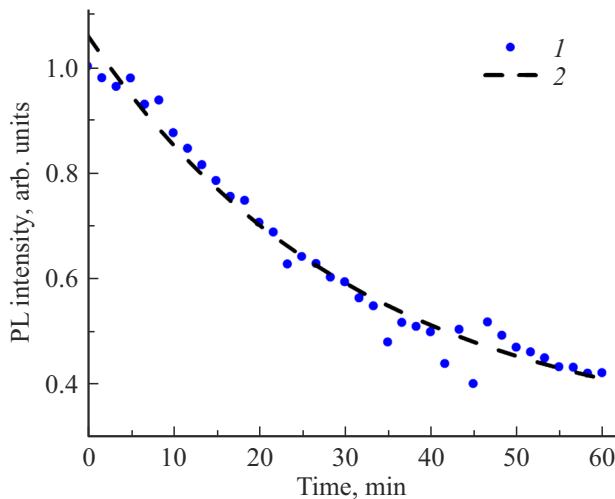
Оказалось, что зависимости глубины магнитной модуляции ЗФ озона и эритрозина в поле с индукцией 1.5 Т от концентрации O<sub>2</sub>, а также аналогичные зависимости для систем флуоресцеин-1,2-бензантрацен и эритрозин-антрацен в спиртовых растворах при 293 К имеют монотонно затухающий характер при увеличении концентрации кислорода в растворе. В кислородонасыщенном растворе (при атмосферном давлении воздуха над его поверхностью) интенсивность ЗФ не изменялась при включении магнитного поля.

Для объяснения резкого увеличения мгновенной интенсивности ЗФ I<sub>DF</sub><sup>max</sup> растворов красителей, индуцированного молекулами O<sub>2</sub>, и падения при этом величины магнитного эффекта была принята наиболее реалистичная версия о реализации неселективной по

спину T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-аннигиляции (2). Было сделано предположение о том, что эффективность T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-слияния возбуждений с рождением локального S<sub>1</sub>-состояния выше, чем в T-T-гетероаннигиляции молекул органики. В этом случае нечувствительная к магнитному полю T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-аннигиляция почти полностью ответственна за сигнал ЗФ красителя, причем свое развитие такой процесс получает за счет убыли числа актов гомо- и гетерогенного T-T-слияния.

Произведенный в [9] детальный анализ возможных причин кислородозависимого магнитного эффекта показал, что в условиях проведенного эксперимента предпочтение следует отдать реакции (2). Доминирующее развитие T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-слияния в свою очередь может быть обусловлено двумя обстоятельствами: более предпочтительной для аннигиляции деформацией электронных оболочек в T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-комплексе по сравнению с деформацией оболочек в T<sub>D</sub>-T<sub>A</sub>-комплексе, большей величиной фактора Франка-Кондона для перехода T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>) → S<sub>1</sub>-Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>(O<sub>2</sub>). Рассмотрение орбитальных факторов для T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-слияния и ТТА показало, что имеет место приближенное равенство этих величин. Несколько больший вклад в более высокую эффективность T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)-слияния может вносить спиновый фактор, равный 1 для неселективной по спину аннигиляции (2) и 1/9 для ТТА. Что касается различия франк-кондоновских факторов для этих реакций, то установление его наличия не было произведено в [9].

Подводя итог сказанному о реакциях T-<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(O<sub>2</sub>)- и T-T-слиянии, следует отметить, что для широкого набора пар органических соединений краситель-ароматический углеводород аннигиляция синглетных возбуждений O<sub>2</sub> с T-возбуждениями люминофоров не уступает по эффективности процессам прямого и перекрестного слияния T-возбуждений [10-12].



**Рис. 2.** Уменьшение сигнала люминесценции пленок MEH-PPV вследствие воздействия атмосферного кислорода (1). Характерное время спада сигнала в соответствии с установленной моноэкспоненциальной аппроксимацией (2) составляет  $\tau = 31.6$  min.

Молекула MEH-PPV характеризуется шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 2.3$  eV, а энергия триплетных экситонов находится на уровне  $T_1 \sim 1.3$  eV [16]. В растворах толуола и бензола молекула полимера имеет максимум коэффициента поглощения на длине волны  $\lambda_{exc} = 495$  nm. Спектр люминесценции MEH-PPV в растворах слабо структурирован, и обычно можно наблюдать до трех пиков. Максимум интенсивности люминесценции в этом случае приходится на длину волны  $\lambda_{em(0-0)} = 554$  nm — основной переход, две другие — переходы на  $\lambda_{em(0-1)} = 605$  nm и  $\lambda_{em(0-2)} = 665$  nm. Спектры люминесценции пленок имеют неструктурированную колоколоподобную форму при комнатной температуре и демонстрируют „красное смещение“. Переход (0–0) в этом случае сильно подавлен, а максимум интенсивности люминесценции приходится на длину волны около  $\lambda_{em(0-1)} \sim 615$  nm (рис. 1, b) в зависимости от структуры и наличия примесей в материале. Например, ранее было зарегистрировано, что спектры наночастиц MEH-PPV имеют не столь сильное „красное смещение“ с максимумом интенсивности на длине волны  $\lambda_{em(0-1)} = 605$  nm, тогда как для сплошных пленок  $\lambda_{em(0-1)} = 614$  nm [17].

Воздействие молекулярного кислорода на MEH-PPV носит ступенчатый характер и, как правило, начинается с образования синглетного кислорода вследствие процесса тушения триплетных экситонов (обозначен стрелками 1 на рис. 1, a).

Синглетный кислород, являясь химически активной формой молекулярного кислорода, может взаимодействовать с различными участками цепи MEH-PPV. Согласно ряду исследований, фотоокислению подвергаются участки молекулы со связями C–H винильной

группы, C=C- и C–C-связями в фенильной группе и C–O–C-группы [18,19]. Все они приводят к необратимому уменьшению квантового выхода фотолюминесценции (рис. 2).

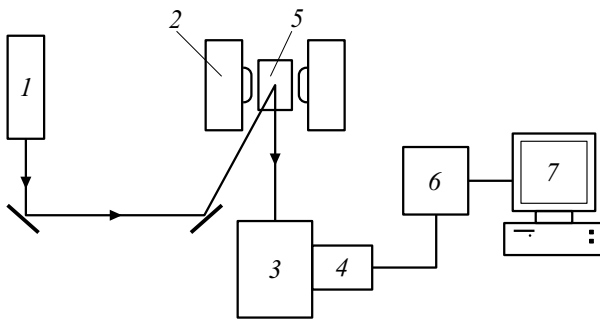
Однако при взаимодействии синглетного кислорода с участком цепи MEH-PPV в триплетном состоянии возможна реакция кросс-аннигиляции, т.е. передачи энергии синглетного кислорода триплетному экситону с последующим переходом экситона в  $S_1$ -состояние и флуоресценцией без образования нового химического фотопродукта. Данный процесс отражен на рис. 1, a переходами 2. Процессы такого типа генерации синглетного кислорода хромофорами в растворах и в кислородопроницаемых полимерных пленках исследовались ранее [9–12,20–23].

## Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве исследуемых объектов использовались полимерные пленки производного полифениленвинилена (MEH-PPV) с молекулярной массой  $M_r \sim 150000$ – $250000$ . Молекулы данного полимера являются экситоногенными и характеризуются высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО,  $-5.3$  eV) и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО,  $-3$  eV). Для получения пленок приготавливался раствор полимера MEH-PPV с массовой долей 0.1% в бензоле. Полученный раствор наносился на стеклянные подложки размером  $10 \times 25$  mm. Затем образцы подвергались сушке при комнатной температуре в течение 2 h. При приготовлении бензольных растворов полимера использовался полифениленвинилена (MEH-PPV) в виде порошка, произведенного компанией Sigma Aldrich. Полимер использовался без очистки и дополнительной обработки.

Схема экспериментальной установки по наблюдению влияния магнитного поля на люминесценцию деаэрированных и кислородонасыщаемых пленочных образцов MEH-PPV показана на рис. 3.

В ходе проведения эксперимента полученные образцы пленок MEH-PPV, предварительно помещенные в кварцевую вакуумируемую ячейку (5) между полюсами электромагнита ЭМ-1 (2), облучались непрерывным лазером АТС 53–250 (1) на длине волны 532 nm при выходной мощности 22 mW. Сигнал люминесценции пропускался через монохроматор (3), что позволяло производить спектральную селекцию сигнала и избавляться от отраженного лазерного излучения. Далее сигнал на длине волны 614 nm поступал на ФЭУ (4). Осциллограф (6) в режиме самописца регистрировал сигнал с ФЭУ. С помощью пластинчато-роторного масляного насоса ЗНВР-1Д производилась деаэрация образца, помещенного в прозрачную вакуумную кювету. При этом давление в кювете понижалось до значения  $\sim 0.1$  kPa. Индукция магнитного поля внутри ячейки измерялась с помощью датчика Холла марки ДХК-0.5А. Индукция магнитного поля варьировала в диапазоне 0–350 мТ. Результаты



**Рис. 3.** Схема экспериментальной установки. 1 — лазер АТС 53–250 (длина волны излучения 532 nm; 2-я гармоника  $\text{Nd}^{3+}$ ), 2 — электромагнит ЭМ-1, 3 — монохроматор МДР-206, 4 — ФЭУ-84, 5 — оптическая вакуумируемая ячейка с образцом, 6 — цифровой осциллограф АСК 4106, 7 — ПК.

измерения в диапазоне значений индукции 0–200 мТ не представлены по причине значительного подавления полезного сигнала шумом.

## Результаты и обсуждение

Для наблюдения магнитозависимой люминесценции производилась модуляция интенсивности фотолюминесценции пленок МЕН-PPV путем воздействия прямоугольными импульсами магнитного поля длительностью 1.5–2 с. Серия таких измерений проводилась при атмосферном давлении и при давлении 0.1 кПа в вакуумируемой кювете. Полученные модулированные сигналы представлялись в виде процентного отношения, при этом за 100% интенсивности принималась интенсивность люминесценции в отсутствие магнитного поля.

На рис. 4 представлены осциллограммы люминесцентных сигналов от пленочных образцов полимера МЕН-PPV при атмосферном давлении и при давлении  $\sim 0.1$  кПа при импульсном воздействии на образцы внешним магнитным полем. Как видно из рис. 4, а, пленки МЕН-PPV при атмосферном давлении в кювете дают всплески в сторону увеличения интенсивности люминесценции вследствие модуляции магнитным полем амплитудой 340 мТ. Такое явление принято называть положительным эффектом влияния магнитного поля, поскольку происходит прибавка интенсивности люминесценции при приложении внешнего магнитного поля. При деаэрировании пленок наблюдается обращение знака эффекта, проявляющееся в импульсном „проседании“ интенсивности люминесценции вследствие модуляции магнитным полем амплитудой 340 мТ (рис. 4, б).

На рис. 5 представлены графики зависимости глубины модуляции люминесценции кислородонасыщенных и обескислороженных пленок МЕН-PPV от магнитного поля. Экспериментальные данные магнитопольевых эффектов (массивы значений 1 и 3) аппроксимированы кривой 4 для вакуумированного образца и графиком квадратичной функции (кривая 2) для образца при

атмосферном давлении, что являлось оптимальным приближением на данном интервале значений индукции магнитного поля. Данные зависимости позволили нам предположить, что за отрицательный эффект (кривая 4) ответствен процесс ТТА экситонов, поскольку в условиях недостатка кислорода возрастает концентрация триплетных экситонов, что, в свою очередь, ведет к возрастанию вероятности ТТА и часто наблюдаемому отрицательному магнитному эффекту аннигиляционной ЗФ.

Совершенно иная ситуация имеет место с положительным эффектом магнитного поля (рис. 5, кривая 2), т.е. эффектом, наблюдающимся в нашем эксперименте при атмосферном давлении. Сам факт положительного отклика фотолюминесценции на магнитопольевое воздействие говорит о том, что в формировании результирующего фотоотклика на магнитное воздействие в основном преобладают процессы спин-селективного тушения (1). Отметим, что других спин-селективных процессов, напрямую связанных с возбужденным синглетным состоянием полимера, нет, если не считать процесса деления синглетных экситонов на два триплетных, который исключается из рассмотрения ввиду недостатка энергии кванта синглетного возбуждения, равного 2.33 eV, тогда как для образования двух триплетов при делении синглета требуется энергия около  $\sim 2.8$  eV.

Таким образом, остается единственный опосредованный спин-селективный процесс, способный вызвать положительный эффект — это процесс тушения (1) экситонов молекулярным кислородом в основном состоянии ( $T-\Sigma_g^-(\text{O}_2)$ -тушение), в результате развития которого увеличивается концентрация синглетного кислорода  $^1\Delta_g(\text{O}_2)$  и, следовательно, увеличивается вероятность прохождения актов немагниточувствительной кросс-аннигиляции (2) синглетного кислорода с триплетным экситоном ( $T-^1\Delta_g(\text{O}_2)$ -аннигиляция, рис. 1, а) и заполнения синглетного уровня  $S_1$  экситона.

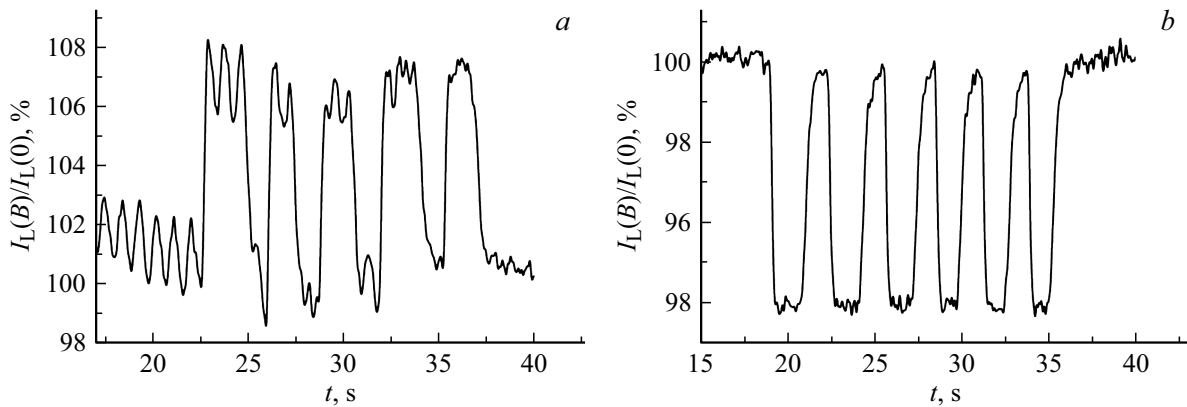
Кинетика населенности  $T$ -экситонов люминофора в магнитном поле индукции  $B$  и концентрации синглетного кислорода  $n_\Delta(t)$  определяется уравнениями

$$\frac{d}{dt} m_T(t) = Q_T - \frac{1}{\tau_T} n_T(t) - [K_\Sigma(B) n_{\text{ок}} n_T(t) - (K_\Sigma(B) - K_\Delta) - K_\Delta n_\Delta(t) n_T(t)] - K_T(B) n_T^2(t), \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} n_\Delta(t) = -\frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta(t) - [K_\Sigma(B) + K_\Delta] n_T(t) n_\Delta(t) + K_\Sigma(B) n_{\text{ок}} n_T(t), \quad (4)$$

$$n_\Sigma(t) + n_\Delta(t) = n_{\text{ок}},$$

где  $K_\Sigma(B)$  и  $K_T(B)$  — магнитозависимые бимолекулярные константы скорости  $T-\Sigma_g^-(\text{O}_2)$ -тушения и  $T-T$ -аннигиляции;  $Q_T$  — постоянная плотность скорости генерации  $T$ -состояний;  $\tau_T$  — время жизни  $T$ -состояний;  $n_{\text{ок}}$  — суммарная концентрация молекул  $\text{O}_2$  — тушителей  $T$ -экситонов в пленке;  $\tau_\Delta$  — время жизни



**Рис. 4.** Осциллограммы люминесценции полимерных пленок МЕН-PPV при атмосферном давлении (а) и при давлении  $\sim 0.1$  кПа (б), модулированной импульсным воздействием магнитного поля.

возбужденных синглетных состояний молекул кислорода. Заметим, что константа скорости  $K_{\Delta}$  от магнитного поля не зависит, поскольку процесс  $T^{-1}\Delta_g(O_2)$ -кросс-аннигиляции не является спин-селективным, что было подтверждено прямыми экспериментальными измерениями в работе [9]. В стационарных условиях, т.е. при  $\frac{d}{dt}n_T = \frac{d}{dt}n_{\Delta} = 0$ , и при выполнении неравенства  $K_{\Sigma}(B)n_{ox}n_T \gg (K_{\Sigma}(B) - K_{\Delta})n_{\Delta}n_T$  (условие слабой накачки, либо близость значений констант скорости тушения и кросс-аннигиляции) для концентрации  $n_T^{\infty}(B)$   $T$ -молекул из (3) получаем

$$n_T^{\infty}(B) = \frac{[1 + K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_T]}{2K_T(B)\tau_T} \left[ \sqrt{1 + \frac{4Q_T K_T(B)\tau_T^2}{[1 + K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_T]^2}} - 1 \right]. \quad (5)$$

Подставляя (5) в стационарный вариант уравнения (4), получаем

$$n_{\Delta}^{\infty}(B) = \frac{K_{\Sigma}(B)n_T^{\infty}(B)n_{ox}\tau_{\Delta}}{1 + (K_{\Sigma}(B) + K_{\Delta})n_T^{\infty}(B)\tau_{\Delta}}. \quad (6)$$

При слабой накачке  $Q$  из (5) следует

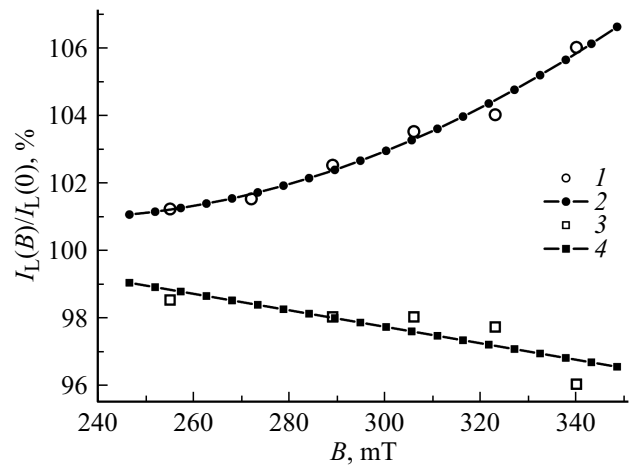
$$n_T^{\infty}(B) = \frac{Q_T\tau_T}{[1 + K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_T]}, \quad (7)$$

а для стационарной плотности синглетного кислорода из (6) получаем

$$n_{\Delta}^{\infty}(B) = \frac{Q_T\tau_T K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_{\Delta}}{[1 + K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_T + (K_{\Sigma}(B) + K_{\Delta})Q_T\tau_{\Delta}\tau_T]}. \quad (8)$$

Если величина магнитного эффекта оценивается по отношению интенсивностей  $I_{DF}(B)$   $3\Phi$ , сопровождающей реакции ТТА и  $T^{-1}\Delta_g(O_2)$ -кросс-аннигиляции, то для нее можем записать

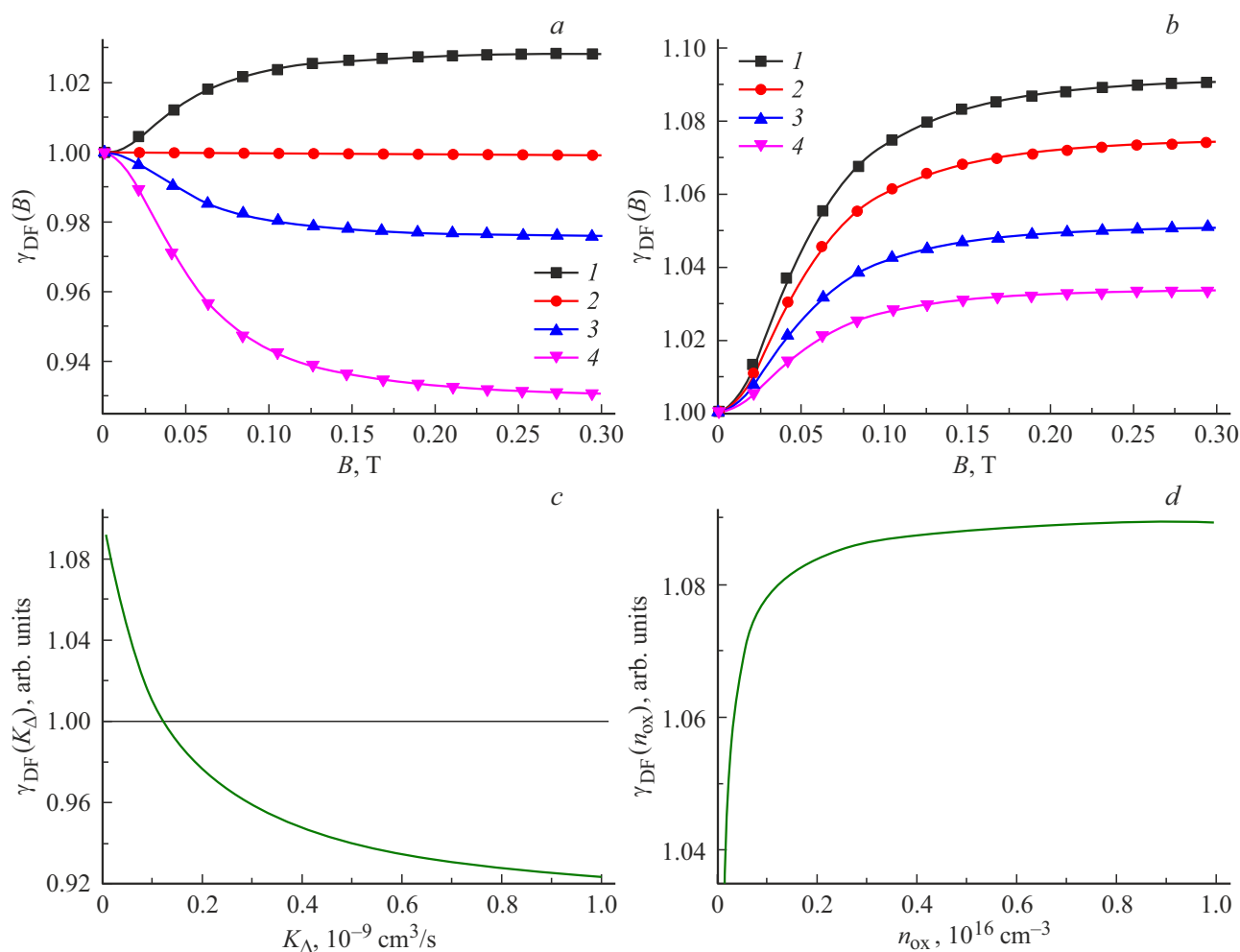
$$\gamma_{DF}(B) = \frac{I_{DF}(B)}{I_{DF}(0)} = \frac{\frac{1}{2}p_S K_T(B)[n_T^{\infty}(B)]^2 + p_{T\Delta} n_T^{\infty}(B)n_{\Delta}^{\infty}(B)}{\frac{1}{2}p_S K_T(0)[n_T^{\infty}(0)]^2 + p_{T\Delta} n_T^{\infty}(0)n_{\Delta}^{\infty}(0)}, \quad (9)$$



**Рис. 5.** Относительные изменения интенсивности люминесценции полимера МЕН-PPV в магнитном поле для кислородонасыщенных (1, 2) и обескислороженных (3, 4) образцов. 1 — экспериментальные данные, 2 — их аппроксимация квадратичной функцией при атмосферном давлении в ячейке с пленочным образцом, 3 — экспериментальные данные, 4 — их аппроксимация линейной зависимостью при давлении  $\sim 0.1$  кПа.

где  $n_T^{\infty}(B)$  и  $n_{\Delta}^{\infty}(B)$  определены выражениями (5) и (6) (либо (7) и (8)), а  $p_S$  и  $p_{T\Delta}$  — вероятности образования локального синглетного возбуждения в отдельном акте ТТА или  $T^{-1}\Delta_g(O_2)$ -кросс-аннигиляции соответственно.

Таким образом, из анализа полученных выражений (9) и (5), (6) заключаем, что магнитная зависимость интенсивности аннигиляционной  $3\Phi$  представляет собой сложную функцию от индукции магнитного поля  $B$ . Бимолекулярные константы скорости  $K_{\Sigma}(B)$  и  $K_T(B)$  в области достаточно больших значений индукции поля убывают с ростом поля, плотность  $T$ -экситонов в кислородсодержащей пленке растет, а концентрация синглетного кислорода падает. Какая из этих тенденций будет определяющей в формировании наблюдаемой полевой



**Рис. 6.** Магнитопольные зависимости относительной интенсивности ЗФ при изменяющихся (а) константе скорости  $T^{-1}\Delta_g(\text{O}_2)$ -кросс-аннигиляции  $K_\Delta$  (1 —  $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ , 2 —  $7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ , 3 —  $1.25 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ , 4 —  $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ ) и (b) концентрации молекул  $\text{O}_2$   $n_{\text{ox}}$  (1 —  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 2 —  $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 3 —  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 4 —  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). Зависимости максимального значения магнитопольного эффекта, приходящегося на 0.3 Т от (c) константы скорости  $T^{-1}\Delta_g(\text{O}_2)$ -кросс-аннигиляции и (d) концентрации молекул  $\text{O}_2$   $n_{\text{ox}}$ .

зависимости сигнала свечения, зависит от концентрации кислорода в системе и накачки  $Q$ .

Расчеты магнитного эффекта с учетом реакций ТТА и  $T$ - $\Delta$ -кросс-аннигиляции  $\gamma_{\text{DF}}(B)$  на основе выражения (9) подтверждают возможность обращения знака эффекта.

На рис. 6, а и b представлены магнитопольные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции при изменяющихся параметрах математической модели: суммарной концентрации молекул  $\text{O}_2$  в пленке  $n_{\text{ox}}$  и константы скорости  $T^{-1}\Delta_g(\text{O}_2)$ -кросс-аннигиляции  $K_\Delta$ . Как видно из рисунков, перемена знака магнитопольного эффекта может происходить при изменении величины константы скорости кросс-аннигиляции. Также из рис. 6, b видно, что магнитопольные зависимости сигналов ЗФ чувствительны к изменению концентрации молекул  $\text{O}_2$ .

Кроме вышеприведенных результатов, с целью более детального рассмотрения были проанализированы

срезы магнитопольных эффектов в зависимости от вышеупомянутых параметров (рис. 6, c, d), т.е. зависимости максимального значения магнитопольного эффекта, приходящегося на индукцию магнитного поля 0.3 Т от уже рассмотренных параметров модели. Данные кривые показывают характер изменения магнитопольных эффектов ЗФ полимерных образцов от суммарной концентрации  $n_{\text{ox}}$  молекул  $\text{O}_2$  в пленке и константы скорости  $T^{-1}\Delta_g(\text{O}_2)$ -кросс-аннигиляции  $K_\Delta$ . Как видно из рисунков, эти зависимости имеют нелинейный характер. При вариациях константы скорости  $K_\Delta$  кросс-аннигиляции (рис. 6, c) функция  $\max \gamma_{\text{DF}}$  является монотонно убывающей и пересекает уровень  $\gamma_{\text{DF}} = 1$ , а при изменении концентрации молекул  $\text{O}_2$  (рис. 6, d) — возрастающей с выходом на асимптоту и без изменения знака. Значение по вертикальной оси, равное 1, означает отсутствие как положительных, так и отрицательных магнитопольных эффектов. Таким образом, точка, лежащая на уровне 1



по вертикальной оси, отражает явление компенсации убыли триплетных экситонов за счет ТТА и их прироста за счет  $T$ - $O_2$ -тушения. Данное явление можно наблюдать на рис. 6, с.

## Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов в работе зарегистрировано обращение знака эффекта влияния магнитного поля на интенсивность люминесценции пленки МЕН-PPV при поэтапном вакуумировании ячеек с подвергаемыми облучению образцами. Предложена теоретическая модель на основе балансных кинетических уравнений, учитывающих формирование квазистационарных населенностей триплетных экситонов полимера и синглетного кислорода в ходе процессов ТТА экситонов, а также  $T$ - $^3\Sigma_g(O_2)$ -тушения и  $T$ - $^1\Delta_g(O_2)$ -кросс-аннигиляции электронных возбуждений. В модели учитывалось, что лишь некоторые из бимолекулярных реакций с участием  $T$ -экситонов являлись спин-селективными и по этой причине зависящими от внешнего магнитного поля. Рассчитанные согласно теоретической модели кислородозависящие магнитопольные эффекты ЗФ пленок МЕН-PPV хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. А.А. Красновскому за плодотворное обсуждение работы и полезные советы.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

## Список литературы

- [1] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (Мир, М., 1985).
- [2] N.J. Halas, G.D. Hale, S.J. Oldenburg. In: *Proc. SPIE. Optical Probes of Conjugated Polymers* (Published in SPIE Proceedings, 1997), vol. 3145. DOI: 10.1117/12.284147
- [3] B.R. Gautam, T.D. Nguyen, E. Ehrenfreund, Z.V. Vardeny. *Phys. Rev. B*, **85**(20), 205207 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205207
- [4] D.R. Kearns, A.J. Stone. *J. Chem. Phys.*, **55** (7), 3383 (1971). DOI: 10.1063/1.1676589
- [5] N.E. Geacintov, C.E. Swenberg. *J. Chem. Phys.*, **57**(1), 378 (1972). DOI: 10.1063/1.1677977
- [6] H. Tachikawa, A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**(5), 1672 (1973). DOI: 10.1021/ja00786a059
- [7] Е.Л. Франкевич, И.А. Соколик. *Письма в ЖЭТФ*, **14**(11), 577 (1971).
- [8] S.I. Kubarev, E.A. Pshenichnov, A.S. Shoostov. *Chem. Phys. Lett.*, **13** (5), 485 (1972). DOI: 10.1016/0009-2614(72)80086-1
- [9] Г.А. Кецле, М.Г. Кучеренко. *Журн. прикл. спектр.*, **51** (1), 40 (1989) [G.A. Ketsle, M.G. Kucherenko. *J. Appl. Spectrosc.*, **51** (1), 666 (1989). DOI: 10.1007/BF00664364].
- [10] M.G. Kucherenko. *Chem. Phys.*, **179**(3), 279 (1994). DOI: 10.1016/0301-0104(94)87007-1
- [11] M.G. Kucherenko, G.A. Ketsle. *Functional materials*, **3**(4), 449 (1996).
- [12] M.G. Kucherenko, M.P. Melnik. *Pure Appl. Opt. Part A*, **3** (3), 235 (1994). DOI: 10.1088/0963-9659/3/3/006
- [13] A.P. Monkman, H.D. Burrows, L.J. Hartwell, L.E. Horsburgh, I. Hamblett, S. Navaratnam. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (7), 1358 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.1358
- [14] A. Kohler, H. Bassler. *Mater. Sci. Eng. R.*, **66**(4–6), 71 (2009). DOI: 10.1016/j.mser.2009.09.001
- [15] A.A. Krasnovsky Jr. *J. Photochem. Photobiol. A*, **196**(2–3), 210 (2008). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.12.015
- [16] H.D. Burrows, J. Seixas de Melo, C. Serpa, L.G. Arnaut, A.P. Monkman, I. Hamblett, S. Navaratnam. *J. Chem. Phys.*, **115** (20), 9601 (2001). DOI: 10.1063/1.1413969
- [17] S.A. Penkov. *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.*, **59**(6), 366 (2020). DOI: 10.1080/00222348.2020.1728897
- [18] R.F. Bianchi, D.T. Balogh, D. Gonçalves, R.M. Faria, E.A. Irene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **374** (1), 457 (2002).
- [19] Ying-hui Wang, Ya-jing Peng, Yue-qi Mo, Yan-qiang Yang, Xian-xu Zheng. *Appl. Phys. Lett.*, **93** (23), 231902 (2008). DOI: 10.1063/1.3045953
- [20] A.A. Krasnovsky Jr., R.V. Ambartzumian. *Chem. Phys. Lett.*, **400** (4–6), 531 (2004). DOI: 10.1016/j.cplett.2004.11.009
- [21] A.A. Krasnovsky Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **81** (3), 443 (1981). DOI: 10.1016/0009-2614(81)85647-3
- [22] A.P. Darmanyan. *Chem. Phys. Lett.*, **86** (4), 405 (1982). DOI: 10.1016/0009-2614(82)83533-1
- [23] M.Y. Matveev, A.P. Darmanyan. *Russ. Chem. Bull.*, **36** (7), 1370 (1987). DOI: 10.1007/BF01557503