

08,09

Образование аннигилирующих пар из молекул ароматических соединений в n-парафиновых матрицах

© Н.В. Жданова, Д.П. Валюхов, Е.Ю. Сураева

Северо-Кавказский государственный технический университет,
Ставрополь, Россия

E-mail: physic@stv.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.)

Исследовано образование аннигилирующих пар из молекул ароматических соединений, внедренных в кристаллическую решетку n-парафинов. Установлено, что аннигилирующие пары могут образовываться как из молекул, внедренных в соседние элементарные ячейки по принципу замещения, так и из молекул, внедренных через одну или две элементарные ячейки кристаллической решетки матрицы.

Показано, что влияние растворителя на константу скорости аннигиляции триплетных возбуждений ароматических соединений обусловлено зависимостью от растворителя степени перекрытия электронных облаков взаимодействующих молекул и расстояния между ними.

1. Введение

Использование органических сред при разработке перспективных материалов для функциональных элементов различных оптических устройств определяет широкий круг научных проблем, связанных с изучением механизмов фотопроцессов с участием органолюминофоров, внедренных в твердые матрицы [1,2]. Одной из таких проблем является проблема эффективности бимолекулярных фотопроцессов, протекающих за счет объединения энергии двух молекул в триплетном состоянии [3]. В результате объединения (аннигиляции) двух триплетных возбуждений возникает одно более высокоэнергетическое синглетное возбуждение. Следствием триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) является аннигиляционная замедленная флуоресценция (АЗФ). АЗФ также широко используется как метод изучения фотопроцессов в конденсированных средах с участием триплетных состояний органических молекул [1,2]. Закономерности ТТА существенно различаются для случаев, когда между актами возникновения возбуждений и их аннигиляцией есть процесс сближения (диффузия возбужденных молекул в жидких растворах, миграция возбуждений в твердых матрицах) [1] и когда процесс сближения отсутствует (изолированные пары) [4]. Эти различия обусловлены следующим. Вероятность возникновения синглетного возбуждения, а следовательно, и интенсивность АЗФ при наличии процесса сближения пропорциональны квадрату концентрации n_T молекул в триплетном состоянии [1,2]

$$I_{ADF} \propto n_T^2. \quad (1)$$

Вероятность появления синглетного возбуждения в изолированных парах и интенсивность АЗФ пропорциональны концентрации пар N_T , в которых обе молекулы находятся в триплетном состоянии (триплетно-возбужденные пары) [4],

$$I_{ADF} \propto N_T. \quad (2)$$

Закономерности аннигиляции триплетных возбуждений органических молекул при наличии их миграции в твердых матрицах хорошо изучены [1,2]. Характер протекания ТТА в изолированных парах, а также механизмы влияния матрицы на параметры их ТТА в настоящее время изучены недостаточно. Одной из причин этого, на наш взгляд, являются неудачные попытки интерпретации результатов экспериментальных исследований АЗФ изолированных пар с использованием соотношения (1). Обоснование неправомерности использования зависимостей, полученных из соотношения (1), для ТТА и АЗФ изолированных пар приведено в работах [4,5].

Цель настоящей работы — установить закономерности формирования аннигилирующих пар из молекул ароматических соединений, внедренных в кристаллическую решетку n-парафинов, и механизмы влияния растворителя на константу скорости аннигиляции их триплетных возбуждений.

2. Объекты исследования и методика эксперимента

Ароматические соединения 1,12-бензперилен, 1,2-бензпирен и коронен очищались методом зонной плавки. Исходная концентрация молекул в жидком растворе при комнатной температуре была 10^{-4} mol/l. Растворители n-гексан, n-гептан и n-октан дополнительно очищались перегонкой. Раствор в кварцевой трубке быстро замораживался при погружении в жидкий азот. Измерения проводились при температуре 77 К. Спектры АЗФ всех трех соединений в указанных растворителях квазилинейчатые. За эти спектры ответственны молекулы, внедренные в кристаллическую решетку растворителя по принципу замещения [6]. Наиболее структурный спектр АЗФ 1,12-бензперилена и 1,2-бензпирена имеют в n-гексане, коронен — в n-октане [6]. Люминесценция

возбуждалась светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000 с фильтром, выделяющим излучение с $\lambda = 320\text{--}360\text{ nm}$.

Константа скорости $k_{\text{ан}}$ аннигиляции триплетных возбуждений определялась из кинетик затухания АЗФ и фосфоресценции [4] по формуле

$$k_{\text{ан}} = \tau_{\text{ADF}}^{-1} - 2\tau_T^{-1}, \quad (3)$$

где τ_{ADF} — время затухания АЗФ; τ_T — время затухания фосфоресценции.

Выражение (3) справедливо для изолированных пар в отсутствие их статистического разброса по $k_{\text{ан}}$. Затухание АЗФ в этом случае происходит по экспоненте, что наблюдается для аннигилирующих пар молекул ароматических соединений, внедренных в кристаллическую решетку *n*-парафинов [4].

Регистрация АЗФ осуществлялась через 0.01 s после прекращения возбуждения. За это время быстрая флуоресценция затухала полностью.

Параметр α , характеризующий зависимость степени перекрытия электронных облаков от расстояния между молекулами в аннигилирующей паре, рассчитывался теоретически по методике [7].

3. Результаты и обсуждение

В первой серии экспериментов была определена величина $k_{\text{ан}}$ для 1,12-бензперилена в ряду растворителей *n*-гексан–*n*-гептан–*n*-октан. На рис. 1 представлены экспериментальные кривые затухания АЗФ 1,12-бензперилена в этих растворителях. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на экспоненты (сплошные линии). Значения времени затухания АЗФ 1,12-бензперилена τ_{ADF} , времени затухания фосфоресценции τ_T и константы скорости аннигиляции триплетных возбуждений $k_{\text{ан}}$ в указанных выше растворителях приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, значение $k_{\text{ан}}$ для 1,12-бензперилена уменьшается с возрастанием длины цепочки *n*-парафинов в ряду *n*-гексан–*n*-гептан–*n*-октан.

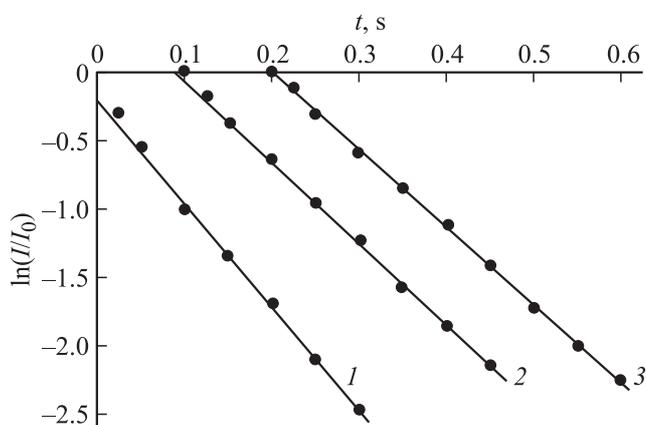


Рис. 1. Кинетика затухания АЗФ 1,12-бензперилена при 77 К в *n*-гексане (1), *n*-гептане (2), *n*-октане (3).

Таблица 1. Параметры аннигилирующих пар 1,12-бензперилена в *n*-парафинах

Растворитель	τ_T, s	$\tau_{\text{ADF}}, \text{s}$	$k_{\text{ан}}, \text{s}^{-1}$	α, nm^{-1}	$R, \text{\AA}$
Гексан	0.38	0.13	2.4	4.1	4.1
Гептан	0.37	0.17	0.5	3.5	9.1
Октан	0.39	0.19	0.1	3.1	15

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток *n*-парафинов [9]

<i>n</i> -парафины	Пространственная группа	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
Гексан	$P\bar{1}$	4.1309	4.6963	8.5392
Гептан	$P\bar{1}$	4.1162	4.6863	20.3481
Октан	$P\bar{1}$	4.1231	4.6860	10.9743

Аннигиляция триплетных возбуждений обусловлена обменными взаимодействиями. Поэтому величина $k_{\text{ан}}$ пропорциональна степени перекрытия электронных облаков взаимодействующих молекул. Последняя экспоненциально убывает с увеличением расстояния между молекулами в аннигилирующей паре. Это позволяет представить зависимость $k_{\text{ан}}$ от межмолекулярного расстояния R в паре [8] в виде

$$k_{\text{ан}}(R) = \text{const} \cdot \exp(-\alpha R). \quad (4)$$

Согласно (4), влияние матрицы на $k_{\text{ан}}$ определяется зависимостью от растворителя параметров α и R . Значение α (табл. 1) уменьшается с увеличением атомов углерода в ряду гексан–гептан–октан. Это должно приводить к возрастанию величины $k_{\text{ан}}$ при неизменном значении R . Однако мы наблюдаем обратное, что указывает на возрастание R в данном ряду *n*-парафинов.

Записав (4) для указанных выше растворителей, разделив полученные выражения друг на друга и затем прологарифмировав их имеем

$$\alpha_{\text{hept}} R_{\text{hept}} - \alpha_{\text{hex}} R_{\text{hex}} \approx 1.6, \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{oct}} R_{\text{oct}} - \alpha_{\text{hept}} R_{\text{hept}} \approx 1.6. \quad (6)$$

С учетом значений α для *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-октана (табл. 1) равенства (5) и (6) выполняются одновременно при

$$R_{\text{hex}} = 4.1 \text{\AA}, \quad R_{\text{hept}} = 9.1 \text{\AA}, \quad R_{\text{oct}} = 15 \text{\AA}. \quad (7)$$

Эти значения R в пределах ошибки ($\Delta R = \pm 0.9 \text{\AA}$) совпадают со значениями следующих параметров элементарных ячеек кристаллических решеток *n*-парафинов (табл. 2):

$$R_{\text{hex}} \approx b_{\text{hex}}, \quad R_{\text{hept}} \approx 2b_{\text{hept}}, \quad R_{\text{oct}} \approx 3b_{\text{oct}}. \quad (8)$$

ТТА является частным случаем переноса энергии триплетного возбуждения. Поэтому для ароматических молекул данный процесс осуществляется в конфигурации бимолекулярной системы [7] типа „сэндвич“ (рис. 2). Конфигурация типа „сэндвич“ и равенства (8) реализуются одновременно, если аннигилирующие пары

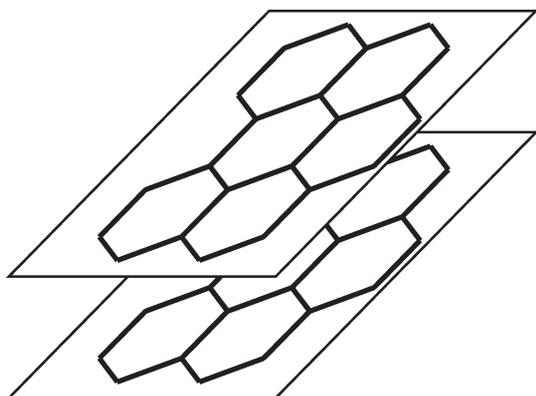


Рис. 2. Конфигурация бимолекулярной системы типа „сэндвич“ для 1,12-бензперилена.

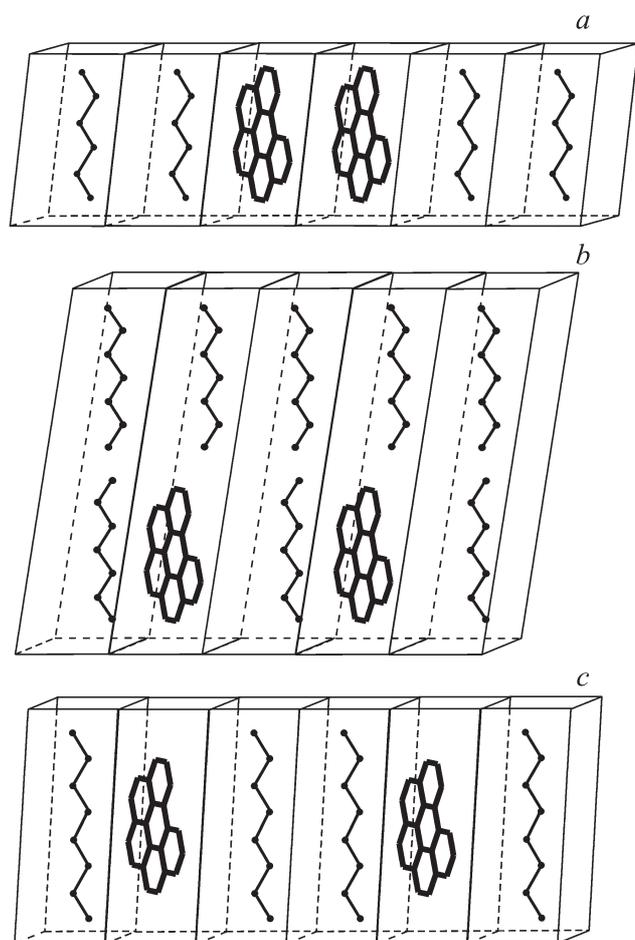


Рис. 3. Аннигилирующая пара молекул 1,12-бензперилена в матрице *n*-гексана (а), *n*-гептана (b), *n*-октана(с).

Таблица 3. Параметры АЗФ коронена в *n*-октане и 1,2-бензпирена в *n*-гексане при 77 К

Вещество и растворитель	τ_T, s	τ_{ADF}, s	k_{an}, s^{-1}	α, nm^{-1}	$R, \text{Å}$
1,2-бензпирен в гексане	1.92	0.28	2.53	4.05	4.0
Коронен в октане	8.3	0.67	0.91	2.90	4.9

образуются из молекул 1,12-бензперилена, внедренных в кристаллическую решетку *n*-гексана в соседние элементарные ячейки (рис. 3, а), *n*-гептана через одну элементарную ячейку (рис. 3, b) и *n*-октана через две элементарные ячейки (рис. 3, с).

Вторая серия экспериментов была проведена для того, чтобы выяснить, является ли наблюдаемая зависимость образования аннигилирующих пар из молекул 1,12-бензперилена от растворителя общей для ароматических соединений. Для этого было определено межмолекулярное расстояние в аннигилирующих парах для коронена в *n*-октане и 1,2-бензпирена в *n*-гексане. В указанных растворителях квазилинейчатый спектр АЗФ данных соединений при 77 К наиболее структурный [6]. Результаты этих исследований приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, расстояние между молекулами в обеих аннигилирующих парах в указанных растворителях близко по значению к величине параметра *b*.

Аннигилирующие пары коронена в *n*-октане, 1,2-бензпирена в *n*-гексане, как и 1,12-бензперилена в *n*-гексане, образуются из молекул, внедренных в соседние элементарные ячейки кристаллической решетки растворителя. Это указывает на то, что аннигилирующие пары, ответственные за наиболее структурный спектр АЗФ, образуются из молекул ароматических соединений, внедренных в соседние элементарные ячейки *n*-парафинов.

4. Заключение

Результаты исследований особенностей образования аннигилирующих пар из молекул ароматических соединений, внедренных в кристаллическую решетку *n*-парафинов, показали следующее. Аннигилирующие пары молекул ароматических соединений могут образовываться как из молекул, внедренных в соседние элементарные ячейки, так и из молекул, внедренных через одну или две элементарные ячейки. Наиболее структурные квазилинейчатые спектры АЗФ получаются в тех *n*-парафинах, в которых аннигилирующие пары образуются из молекул ароматических соединений, внедренных в соседние элементарные ячейки кристаллической решетки растворителя.

Влияние растворителя на константу скорости аннигиляции триплетных возбуждений пар, образованных из ароматических молекул, внедренных в кристаллическую решетку *n*-парафинов, обусловлено зависимостью степе-

ни перекрытия электронных облаков взаимодействующих молекул и расстояния между ними от растворителя.

Список литературы

- [1] С.А. Багнич. ФТТ **42**, 1729 (2000).
- [2] В.В. Брюханов, И.Г. Самусев, С.Г. Карстина. ЖПС **71**, 49 (2004).
- [3] P.E. Keivanidis, F. Laquai, J.W.F. Robertson, S. Balushev, J. Jacob, K. Müllen, G. Wegner. J. Phys. Chem. Lett. **2**, 1893 (2011).
- [4] Д.А. Колосов, М.И. Дерябин, И.А. Добровольская, И.В. Гаджиалиева. ЖПС **78**, 641 (2011).
- [5] О.И. Куликова, Т.В. Желудкова, В.В. Солодунов. Изв. вузов. Физика **50**, 3 (2007).
- [6] В.В. Солодунов, Д.М. Гребенщиков. Опт. и спектр. **51**, 374 (1981).
- [7] А.Б. Тищенко, А.В. Авдеев, Е.Ю. Сураева. В сб.: Материалы XVI Всерос. конф. „Оптика и спектроскопия конденсированных сред“. Краснодар (2010). С. 125.
- [8] Ю.В. Романовский, С.Г. Куликов, Р.И. Персонов. ФТТ **34**, 1188 (1992).
- [9] R. Voesc, H.-C. Weiss, D. Blaser. Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 988 (1999).