

УДК 535.37

©1995

## КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА В УСЛОВИЯХ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ

*С.А.Багнич*

Институт молекулярной атомной физики АН Беларуси, Минск  
(Поступила в Редакцию 9 августа 1994 г.)

Исследована кинетика затухания фосфоресценции бензальдегида в твердом растворе этанола при температуре 77 К в области концентраций  $1.5 \div 5$  mol/l. Показан неэкспоненциальный характер ее затухания. Отклонение от экспоненциальности растет с увеличением концентрации донора и акцептора в системе. Наблюдаемые результаты интерпретируются в рамках модели с зависящими от времени скоростными коэффициентами, связанными с микроскопическими свойствами среды.

Изучение кинетики затухания люминесценции неупорядоченных систем в условиях миграции энергии электронного возбуждения представляет большой интерес, поскольку позволяет получать информацию о микроскопических свойствах подобных систем. Глубокое теоретическое исследование этого вопроса дано в работах [1,2]. В значительной части экспериментальных работ основным методом исследования является метод триплет-триплетной аннигиляции [3-6]. В то же время экспериментальные результаты по кинетике захвата возбуждения ловушкой являются не столь многочисленными и к тому же противоречивыми. Так, результаты, полученные в [7] для изотопически смешанных кристаллов нафталина, не согласуются с теоретической моделью, представленной в [1,8]. Кинетика распада триплетных возбуждений в химически смешанных кристаллах [9] существенно отличается от кинетики, наблюдаемой в [7]. В этом случае полученные результаты удается интерпретировать в рамках фрактальных представлений о системе. Аналогичный подход использовался в [10,11] для описания тушения флуоресценции пирена в различного типа везикулах. В [12] нами исследовалась кинетика затухания фосфоресценции диацетила в полиметилметакрилате. К сожалению, отсутствие акцептора, значение квантового выхода фосфоресценции которого сравнимо со значением квантового выхода для диацетила и свечение которого спектрально разделено со свечением донора, не позволило для сравнения провести эксперименты в условиях стационарного возбуждения. Такие результаты были получены нами для системы

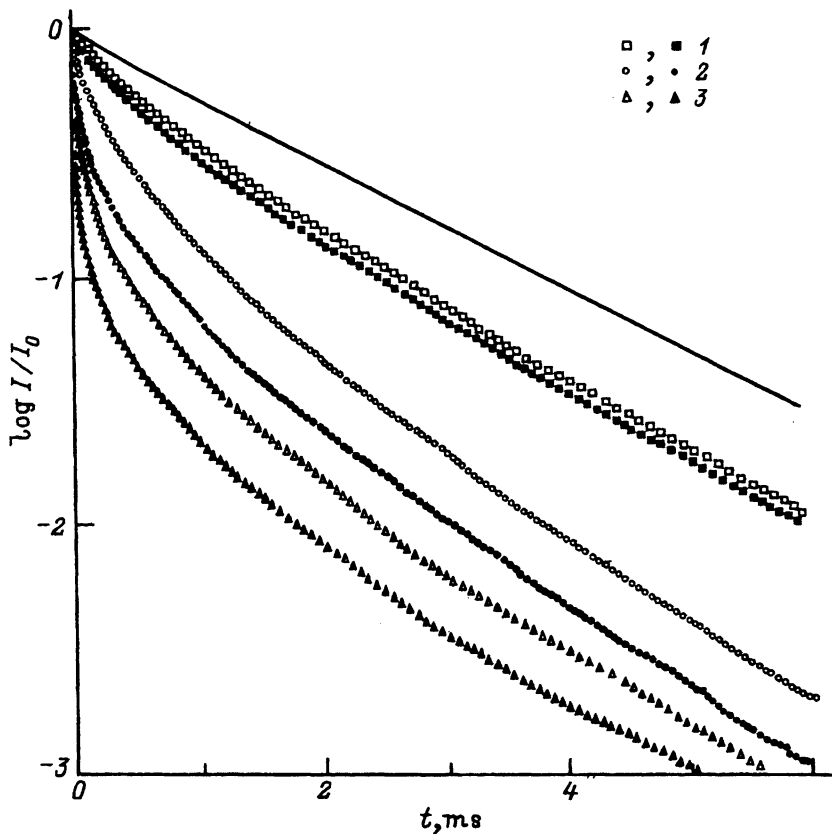


Рис. 1. Кинетика затухания фосфоресценции бензальдегида в этаноле при  $T = 77$  К.

$\lambda_{ex} = 337$  nm. Концентрация бензальдегида: сплошная линия — 0.02, 1 — 2, 2 — 3.5, 3 — 5 mol/l. Относительная концентрация 1-бромнафталина: светлые знаки — 0, темные знаки —  $10^{-2}$ .

бензальдегид-1-бромнафталин в твердом растворе этанола. Целью настоящей работы является спектрально-кинетическое исследование миграции триплетных возбуждений бензальдегида методом захвата на ловушках.

Бензальдегид и 1-бромнафталин очищались перегонкой в вакууме. Необходимое количество указанных веществ растворялось в этаноле. Полученный раствор обезгаживался в процессе не менее пяти циклов замораживание-откачка (до  $10^{-4}$  mm-Hg)-размораживание. При определении концентрации учитывалось изменение объема образцов при замораживании. Бензальдегид возбуждался излучением импульсного азотного лазера фирмы Lambda Physik ( $\lambda = 337$  nm). Полуширина импульса составляла 2.5 ns, пиковая мощность — не менее 1 mW. Кинетика люминесценции образцов регистрировалась фотоэлектрически с использованием монохроматора SPM-2, фотоумножителя ФЭУ-118 и цифрового запоминающего осциллографа С9-5, связанного с ДВК-3. Представленные в работе кинетики получены в результате усреднения по двумстам импульсам.

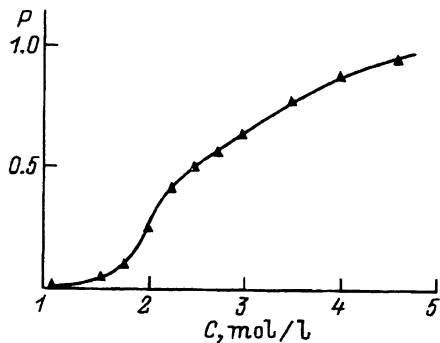


Рис. 2. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в этаноле при  $T = 77$  К. Относительная концентрация 1-бромнафталина  $S = 10^{-2}$ .

Затухание флуоресценции бензальдегида в образцах с низкой (порядка  $10^{-2}$  mol/l) концентрацией при температуре 77 К носит экспоненциальный характер с временем жизни  $\tau_0 = 1.7$  ms (рис. 1). Характер затухания не зависит от длины волны регистрации. В работе исследуется интервал концентраций бензальдегида, соответствующий изменению вероятности захвата возбуждения ловушкой от нуля до единицы при относительной концентрации 1-бромнафталина в системе  $S = 10^{-2}$ . На рис. 2 представлена зависимость вероятности захвата от концентрации донора, полученная нами в [13]. Во всем исследованном интервале концентраций наблюдается отклонение кинетики затухания доно-

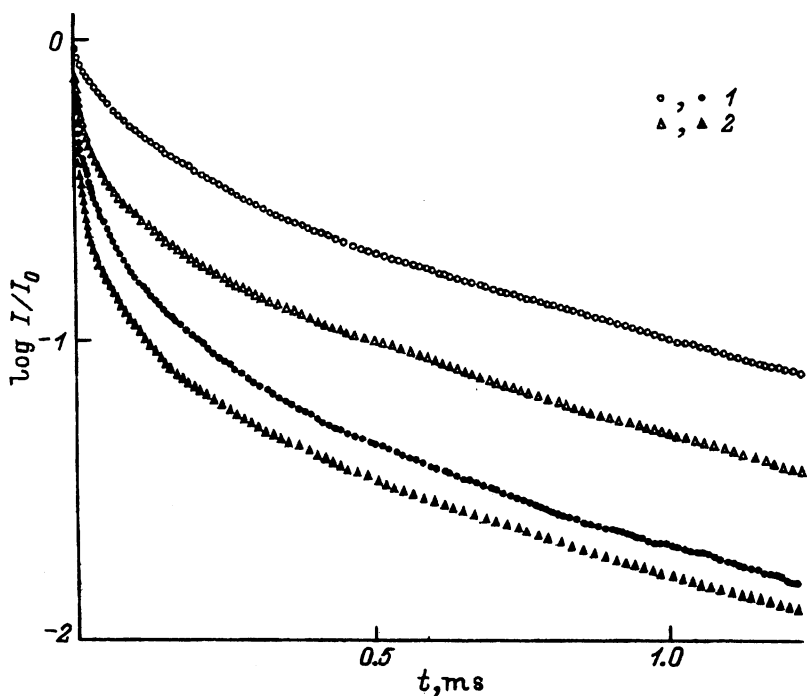


Рис. 3. Кинетика затухания флуоресценции образца с концентрацией бензальдегида 4 mol/l при  $T = 77$  К.

$\lambda_{ex} = 337$  nm.  $\lambda_{det}$  (nm): светлые знаки — 410, темные — 400. Относительная концентрация 1-бромнафталина: 1 — 0, 2 —  $10^{-2}$ .

ра от экспоненциальной. Это отклонение и скорость затухания увеличиваются с ростом концентрации бензальдегида (рис. 1). Следует отметить, что для всех образцов не наблюдалось зависимости кинетики затухания от интенсивности возбуждающего импульса, что позволяет исключить влияние аннигиляционных процессов на дезактивацию триплетного состояния. Введение в систему молекул 1-бромнафталина усиливает наблюдаемый эффект.

Характерной особенностью образцов с большой концентрацией донора является зависимость скорости затухания от длины волны регистрации. Исследование в диапазоне длин волн  $400 \div 420$  nm показало следующее. При переходе от 400 к 410 nm имеет место уменьшение скорости распада триплетных состояний бензальдегида. Дальнейшее увеличение  $\lambda_{det}$  опять ведет к ее росту. Данный эффект усиливается с ростом концентрации донора. Эффективность тушения молекулами 1-бромнафталина также изменяется с длиной волны регистрации. На рис. 3 представлены кинетики затухания фосфоресценции образцов с концентрацией бензальдегида  $4 \text{ mol/l}$  для двух значений  $\lambda_{det}$ . Описанное выше поведение можно объяснить с учетом неоднородного уширения энергетических уровней молекул донора. В [14] нами было показано, что для исследуемых концентраций бензальдегида в твердом растворе этанола величина неоднородного уширения уровней составляет  $490 \text{ cm}^{-1}$ . Очевидно, что молекулы, имеющие более высокое положение энергетического уровня, будут вносить больший вклад в люминесценцию с меньшей длиной волны. Соответственно молекулы с низким значением энергии возбужденного состояния будут играть определяющую роль в формировании люминесценции с большей длиной волны. При неселективном возбуждении люминесценцию формирует весь ансамбль молекул донора. При низких концентрациях в условиях отсутствия взаимодействия между молекулами характер затухания для всех молекул будет одним и тем же. Это и наблюдалось нами для образца  $C_D = 0.02 \text{ mol/l}$ .

В условиях миграции энергии при температуре  $77 \text{ K}$ , которой соответствует значение энергии термической активации  $54 \text{ cm}^{-1}$ , в исследуемой системе будет происходить процесс направленного переноса энергии с молекул с большим значением энергии возбужденного состояния на молекулы с меньшим ее значением. В результате коротковолновая люминесценция будет затухать с большей скоростью. Этот эффект должен увеличиваться с ростом концентрации, поскольку при этом увеличивается скорость направленного переноса энергии. Увеличение скорости затухания фосфоресценции, наблюдаемое в области  $\lambda_{det} > 410 \text{ nm}$ , обусловлено переходом из 0-0-полосы в полосу, соответствующую первому колебательному переходу.

В типичных экспериментах по миграции энергии было показано [1], что для неоднородных сред скоростные коэффициенты перестают быть константами, и «константа» скорости захвата на ловушках будет иметь следующий вид:

$$K(t) = (1 - P)^{-1} \frac{dP}{dt}, \quad (1)$$

где  $P$  — зависящая от времени вероятность захвата возбуждения ловушкой. Общее выражение для зависимости  $K(t)$  имеет очень сложный

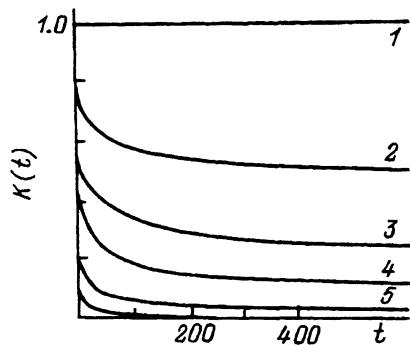


Рис. 4. Зависимость константы скорости захвата на ловушках, определяемой выражением (2), от времени для различных значений параметра  $h$  [11].

$h$ : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.5, 6 — 0.7.

вид. В [8] предложено следующее ее представление:

$$K(t) = K_0 t^{-h}, \quad 0 \leq h \leq 1, \quad (2)$$

где  $K_0$  — константа, а показатель  $h$  характеризует степень локальной неоднородности среды и связан с эффективной спектральной размерностью системы  $d'_s$  [15]

$$h = 1 - \frac{d'_s}{2}, \quad 0 \leq d'_s \leq 2. \quad (3)$$

Значение  $h = 0$  ( $d'_s = 2$ ) соответствует пределу однородной среды. При этом  $K(t)$  становится константой. Значение  $h = 1$  ( $d'_s = 0$ ) соответствует миграции энергии в системах с нулевой размерностью. Для перколяционного кластера имеем  $h = 1/3$  ( $d'_s = 4/3$ ) [16]. На рис. 4, взятом из работы [10], представлены кривые, описывающие зависимость  $K(t)$  для различных значений  $h$ . Видно, что для  $h < 1$   $K(t)$  очень быстро уменьшается на малых временах, а в пределе больших времен становится практически константой.

Согласно [8], общее выражение для затухания дозора сводится к следующему виду:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\frac{d'_s}{2}} - \frac{t}{\tau_0} \right],$$

$$\tau = \left( \frac{2K_0}{d'_s} \right)^{\frac{-2}{d'_s}}. \quad (4)$$

В [7] на основе представлений о случайных блужданиях было показано, что в случае захвата ловушкой возбуждения, блуждающего по перколяционному кластеру, затухание люминесценции на небольших временах описывается соотношением, аналогичным (4). Однако если в системе имеет место распределение возбуждений по времени прыжка, то, согласно [18], затухание люминесценции в этом случае будет описываться следующим выражением:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta - \frac{t}{\tau_0} \right],$$

$$\beta = \gamma \frac{d'_s}{2}, \quad 0 < \gamma < 1, \quad (5)$$

где  $\gamma$  — параметр, связанный с распределением по времени прыжка [19]. В системах, подобных исследуемой, наличие такого распределения обусловлено дисперсией энергетических уровней донора, характером обменно-резонансного взаимодействия, а также непрерывным распределением молекул донора в системе.

Удобный метод определения величин  $\beta$  и  $\tau$  путем построения графика зависимости  $\log(-\ln I(t))$  от  $\log t$  предложен в [9]. На рис. 5 представлены такие зависимости для некоторых образцов. Как видно из рисунка, зависимости демонстрируют наличие линейных участков в широком временном интервале. Отклонение от линейности в пределе больших времен обусловлено влиянием второго слагаемого в показателе экспоненты выражения (5). Значения параметров  $\beta$  и  $\tau$ , полученные таким способом для всех образцов, представлены в таблице. Увеличение как концентрации донора, так и концентрации акцептора ведет к уменьшению значения величины  $\tau$ . Данный факт соответствует росту эффективности захвата возбуждения ловушкой. В то же время при этом наблюдается уменьшение параметра  $\beta$ . Однако исходя из кластерной модели миграции энергии следовало ожидать совершенно противоположной зависимости  $\beta$  как от концентрации донора, так и от концентрации акцептора. Действительно, в работе по моделированию

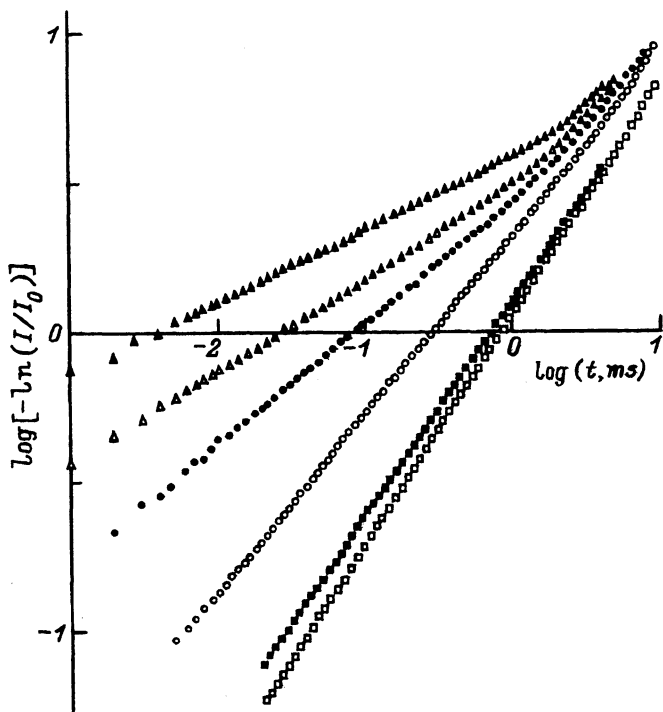


Рис. 5. Зависимость  $\log[-\ln I(t)]$  от  $\log t$  для системы бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

Значения параметров  $\tau$  и  $\beta$ , полученных при обработке экспериментальных данных по формуле (5)

$C_D, \text{ mol/l}$	$\tau, 10^{-6} \text{ s},$ $S = 0$	$\tau, 10^{-6} \text{ s},$ $S = 10^{-2}$	$\beta,$ $S = 0$	$\beta,$ $S = 10^{-2}$
1.5	1120	1000	0.78	0.74
2.0	794	759	0.76	0.70
2.5	631	479	0.66	0.59
3.0	447	263	0.61	0.51
3.5	289	87	0.59	0.40
4.0	200	38	0.52	0.34
5.0	29	4	0.31	0.25

случайных блужданий по случайной решетке в области концентраций, больших критической, показано существование перехода от фрактальных свойств системы к однородным с ростом концентрации [20]. Это означает увеличение значения эффективной спектральной размерности и стремление ее к предельному значению, равному 2.

Ситуация, аналогичная нашей, наблюдалась также для химически смешанных молекулярных кристаллов [9] и для пирена в везикулах [10]. Такое anomальное поведение, на наш взгляд, можно объяснить следующим образом. В системах с большим неоднородным уширением энергетических уровней при низких температурах кинетику затухания люминесценции донора в условиях миграции энергии можно описать выражением следующего вида:

$$I(t) = \alpha_1 F_1(t) + \alpha_2 F_2(t) + \alpha_3 F_3(t). \quad (6)$$

Здесь функция  $F_1(t)$  описывает затухание молекул, имеющих большое значение энергии возбужденного состояния, с которых происходит направленный перенос энергии. Наличие такого процесса подтверждается зависимостью кинетики затухания от длины волны регистрации.  $F_2(t)$  соответствует затуханию молекул, образующих подсистему, по которой и происходит собственно миграция энергии. Как показывают исследования в условиях стационарного возбуждения [13], мощность этой подсистемы растет с увеличением концентрации. Функция  $F_3(t)$  описывает затухание молекул, имеющих низкие значения энергии возбужденного состояния. Такие молекулы при температуре жидкого азота сами являются ловушками для возбуждений, и для них характерно мономолекулярное затухание. Параметры  $\alpha_i$  в общем случае являются функциями времени, температуры, концентрации донора и акцептора. Очевидно, что кластерная модель миграции энергии и все положения, вытекающие из нее, имеют отношение только к той части молекул, затухание которых описывается функцией  $F_2(t)$ . Поэтому только при описании  $F_2(t)$  выражением (5) можно ожидать увеличения значения параметра  $\beta$  с ростом концентрации. Наблюдаемое же в эксперименте затухание  $I(t)$  на малых временах будет определяться функциями  $F_1(t)$  и  $F_2(t)$ , а на больших — функцией  $F_3(t)$ . Если даже допустить, что  $F_2(t)$  описывается экспоненциальным законом с  $\tau < \tau_0$ , то  $I(t)$  все равно будет неэкспоненциальной. Следовательно, при описании ее формулой

(5) будем иметь значение  $\beta < 1$ . С ростом концентрации скорость направленного переноса возрастает. Возрастает при этом и скорость захвата возбуждения ловушкой. В результате с ростом концентрации донора скорость затухания  $I(t)$  на малых временах будет увеличиваться. В то же время в пределе больших времен  $I(t)$  будет оставаться близкой к экспоненциальной с временем затухания  $\tau_0$ , что и наблюдается в эксперименте (рис. 1). Аналогичное поведение можно ожидать и при увеличении концентрации ловушек.

Из всего вышесказанного можно сделать следующий вывод. Кинетика затухания фосфоресценции бензальдегида в твердом растворе этанола в условиях миграции энергии носит неэкспоненциальный характер и хорошо описывается выражением (5). Отклонение от экспоненциальности растёт с увеличением концентраций донора и акцептора, что проявляется в уменьшении параметра  $\beta$ . Наблюдаемое противоречие между экспериментальными данными и кластерной моделью миграции энергии обусловлено большим неоднородным уширением триплетных уровней бензальдегида в исследуемой системе.

Исследования, представленные в данной работе, были поддержаны грантом № RW5000 Международного научного фонда.

#### Список литературы

- [1] Kopelman R., Argyrakis P.J. Chem. Phys. **72**, 5, 3053 (1980).
- [2] Kopelman R. J. Stat. Phys. **42**, 1/2, 185 (1986).
- [3] Anacker L.W., Klymko P.W., Kopelman R. J. Lumin. **31-32**, 648 (1984).
- [4] Harmon L.A., Kopelman R. J. Chem. Phys. **94**, 9, 345 (1990).
- [5] Newhouse E.I., Kopelman R. Chem. Phys. Lett. **143**, 1, 106 (1988).
- [6] Kopelman R., Shi Z.-Y., Li C.S. J. Lumin. **48/49**, 143 (1991).
- [7] Ahlgren D.C., Monberg E.M., Kopelman R. Chem. Phys. Lett. **64**, 1, 122 (1979).
- [8] Klymko P.W., Kopelman R. J. Phys. Chem. **87**, 23, 4565 (1983).
- [9] Von Borczyskowski C., Kirski T. Ber Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 11, 1373 (1989).
- [10] Duportail G., Lianos P. Chem. Phys. Lett. **165**, 1, 35 (1990).
- [11] Duportail G., Brochon J.C., Lianos R. J. Phys. Chem. **96**, 2, 1460 (1992).
- [12] Багнич С.А., Дорохин А.В. Опт. и спектр. **69**, 6, 1404 (1990).
- [13] Багнич С.А. ФТТ. **36**, 5, 1229 (1994).
- [14] Багнич С.А. ФТТ. **36**, 8, 2185 (1994).
- [15] Kopelman R., Klymko P.W., Newhouse J.S., Anacker L.W. Phys. Rev. **B 29**, 6, 3747 (1984).
- [16] Alexander S., Orbach R. J. Phys. Lett. Paris. **43**, 17, 625 (1982).
- [17] Klafter J., Blumen A. J. Chem. Phys. **80**, 2, 875 (1984).
- [18] Klafter J., Blumen A. Chem. Phys. Lett. **119**, 5, 377 (1985).
- [19] Scher H., Montroll E.W. Phys. Rev. **B 12**, 6, 2455 (1975).
- [20] Argyrakis P., Kopelman R. Phys. Rev. **B 29**, 1, 511 (1984).