

УДК 535.37

© 1992

**НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ КИНЕТИКИ ЗАТУХАНИЯ
ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ.
ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ
ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ**

Ю. В. Романовский, С. Г. Куликов, Р. И. Персонов

Измерена кинетика замедленной флуоресценции, обусловленная триплет-триплетной аннигиляцией возбуждений органических молекул в твердых растворах при импульсном возбуждении на начальных этапах ее затухания, включая стадию, когда в общем сигнале флуоресценции начинает доминировать замедленная флуоресценция. Сопоставление экспериментальных данных и результатов теоретического анализа позволило уточнить значения параметров, определяющих триплет-триплетную аннигиляцию в исследованных системах.

Настоящая работа является продолжением цикла работ [1-4], посвященного замедленной флуоресценции (ЗФ), обусловленной триплет-триплетной аннигиляцией (ТТА) электронных возбуждений органических молекул в твердых изотропных растворах при низких температурах. Проведение этих работ было стимулировано тем, что к настоящему времени имеются различные точки зрения на природу ТТА. В качестве возможных механизмов ТТА рассматривались как диполь-дипольное взаимодействие [5], так и взаимодействие обменного типа [6]. В литературе отсутствовали также надежные данные о характерных расстояниях, на которых происходит аннигиляция триплетных возбуждений. В связи с этим основная задача данного цикла — исследование приводящего к ЗФ аннигиляционного взаимодействия и определение его основных параметров.

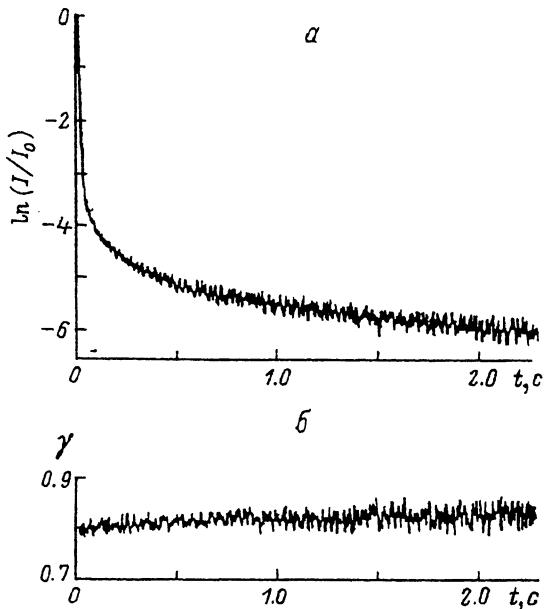
Рассмотрим кратко наиболее существенные для дальнейшего рассмотрения результаты, полученные в предыдущих работах данного цикла. В работах [2,3] были проведены исследования кинетики ЗФ в миллисекундном диапазоне при импульсном возбуждении системы (на примере ряда соединений: коронена, фенантрена, трифенилена и карбазола в органических стеклах). При этом был обнаружен универсальный степенной закон затухания ЗФ

$$I_{3\Phi}(t) \propto t^{-\alpha}, \text{ где } \alpha \approx 0.8-0.9, \quad (1)$$

справедливый в большом временном диапазоне и в широком интервале концентраций и температур. На рис. 1 в качестве примера показан результат обработки экспериментальной кинетики ЗФ коронена, полученной в [2], в соответствии с формулой

Рис. 1. Кинетика затухания ${}^3\Phi$ коронена в смеси бензол+толуол ($C = 10^{-3}$ М, $T = 4.2$ К), $\tau_T = 9$ с, $t_0 = 300$ мкс.

a — логарифмический масштаб $I_{3\Phi}$; b — результат обработки кинетики по формуле (2).



$$\alpha(t) = \ln [I_{3\Phi}(t_0)I_{3\Phi}(t)] / \ln(t/t_0), \quad (2)$$

которая при выполнении степенного закона затухания (1) определяет показатель степени: $\alpha(t) = \alpha \equiv \text{const}$ (t_0 — начальный момент регистрации кинетики).

На основе анализа экспериментальных данных и модельных расчетов было установлено, что ТТА в исследованных системах обусловлена обменным типом взаимодействия с вероятностью ТТА

$$\Lambda_{TT}(r) = (2/\tau_T) \exp [(R_0 - r)/\Delta], \quad (3)$$

где τ_T — время жизни триплетного состояния, r — расстояние между молекулами, а R_0 и Δ — параметры ТТА. При этом сопоставление результатов модельных расчетов и экспериментальных данных по кинетике ЗФ всех исследованных систем показало, что для того, чтобы расчетная кинетика, определяемая параметрами R_0 и Δ , соответствовала экспериментально наблюдаемой степенной зависимости (1), должно выполняться соотношение

$$R_0/\Delta \approx 20 \div 40. \quad (4)$$

Было также показано, что в каждый момент времени t в ЗФ вносит вклад узкое распределение пар по их размерам с максимумом при $r_a(t)$, связанным с важными параметрами триплет-триплетного взаимодействия R_0 и Δ

$$r_a(t) = R_0 - \Delta \ln(\tau_T/2t). \quad (5)$$

В работе [4] было проанализировано возможное влияние на кинетику ЗФ процессов диполь-дипольных синглет-синглетной и синглет-триплетной аннигиляций (SSA, STA), происходящих еще на стадии импульсного $S_0 \rightarrow S_1$ возбуждения, испускания обычной флуоресценции (ОФ) и интерконверсии. Эти аннигиляционные процессы препятствуют образованию пар триплетно возбужденных молекул с расстоянием, меньшим ферстеровских радиусов SSA и STA (R_{SS} и R_{ST}). Эти радиусы, как было показано в работах [3,4], являются ключевыми при оценке параметров ТТА. Так, в частности, проведенный анализ показал, что при выполнении неравенства

$$r_a(t_0) > \max(R_{SS}, R_{ST}) \quad (6)$$

процессы SSA и STA не оказывают влияния на наблюдаемую кинетику, которая в этом случае должна быть степенной с показателем $\alpha \approx 0.8 \div 0.9$. В противоположном же случае, когда $r_a(t_0) < \min(R_{SS}, R_{ST})$, должны наблюдаться как значительное уменьшение начального значения $\alpha(t)$, так и существенное отклонение кинетики в целом от степенного закона. В то же время проведенные нами экспериментальные измерения кинетики ЗФ [2,3] показывают, что для всех исследованных систем закон ее затухания близок к степенному с показателем $\alpha \approx 0.8 \div 0.9$. Это означает, что в нашем случае выполнялось неравенство (6). Данное соотношение с использованием (5) позволило получить оценки параметра R_0 : $R_0 > 30 \text{ \AA}$. Из (5) видно, что для более коротких времен t_0 соотношение (6) может нарушаться, что должно сказываться на характере кинетики. Такое изменение кинетики при уменьшении t_0 может служить индикатором выполнения приближенного равенства $r_a(t_0) \approx \max(R_{SS}, R_{ST})$. Последнее соотношение с использованием (4) и (5) позволяет получить более точные оценки параметра R_0 T - T взаимодействия

$$R_0 = \max(R_{SS}, R_{ST}) + \Delta \ln(\tau_T/2t_0). \quad (7)$$

Параметры R_0 и Δ являются основными для ТТА. Их величина позволяет судить о природе T - T взаимодействия, обуславливающего экспоненциальную зависимость вероятности аннигиляции от расстояния между молекулами. С целью уточнения этих параметров в данной работе проведены детальные измерения кинетики ЗФ на ранних стадиях затухания, включая стадию перехода от обычной флуоресценции ($t \approx \tau_s$ — время жизни S_1 -состояния) к ЗФ.

1. Методика эксперимента

Все измерения были проведены на наиболее полно исследованной в предыдущих работах [1-3] системе — коронен в смеси бензол—толуол при $T = 77 \text{ K}$. ОФ и ЗФ возбуждались импульсами ($\tau_{\text{имп}} \approx 7 \text{ нс}$) излучения азотного лазера ($\lambda = 337.1 \text{ нм}$). Основные детали экспериментальной установки описаны в работах [1,3].

В данной работе отличительной особенностью экспериментальной установки была система регистрации, обеспечивавшая измерение слабого сигнала ЗФ при малых задержках ($\approx 1 \div 200 \text{ мкс}$) относительно импульса возбуждения при наличии интенсивной ОФ. Основная трудность при таких измерениях состоит в том, что интенсивная флуоресценция, следующая за возбуждением системы, приводит к световой перегрузке ФЭУ, сильно изменяющей его фотометрические свойства и препятствующей регистрации слабых сигналов в течение длительного периода времени после возбуждающего импульса. Механический затвор (быстро вращающийся obturator), использовавшийся в предыдущих работах для перекрывания интенсивной ОФ, способен обеспечить минимальную задержку при регистрации ЗФ $t_0 \approx 300 \div 500 \text{ мкс}$. В настоящей работе вместо дискового затвора использовалась специально разработанная электронная система импульсного (на время $\approx 0.5 \text{ мкс}$) запирания двух первых динодов ФЭУ в момент интенсивной засветки ОФ. Эта система (на основе ФЭУ-143-1) позволяла при задержке $t_0 \approx 1 \text{ мкс}$ относительно импульса возбуждения измерять сигнал ЗФ, на три порядка меньший максимальной интенсивности ОФ.

Измерение сигнала проводилось с помощью аналоговых стробируемых зарядочувствительных интеграторов. При регистрации кинетики ОФ в наносекундном диапазоне и ЗФ в диапазоне времен 1—7 мкс использовался преобразователь напряжения В9-5. В случае ОФ длительность строб-импульса составляла 4 нс, при регистрации ЗФ для повышения чувствительности строб-импульс был удлинен

Рис. 2. Участок кинетики флуоресценции коронена в смеси бензол + толуол ($C = 10^{-3}$ М, $T = 77$ К), соответствующий переходу от ОФ к ЗФ.

до 40 нс. При больших задержках использовался интегратор PAR-162/164, величина строба в этом случае изменялась от 0.7 до 1.5 мкс. Во всех случаях сигнал оцифровывался и обрабатывался на микро-ЭВМ ДЗ-28.

2. Экспериментальные результаты

Прежде всего нами были получены спектры ЗФ при фиксированной задержке ($\tau_{\text{зад}} = 300$ мкс) и ОФ. Сопоставление этих спектров показало, что они идентичны и соответствуют спектрам флуоресценции разбавленных растворов коронена, что свидетельствует об отсутствии вклада в исследуемую флуоресценцию агрегированных форм коронена и посторонних примесей. В дальнейшем при измерении кинетики сигнал регистрировался на длине волны $\lambda = 446$ нм, соответствующей максимуму наиболее интенсивной вибронной полосы ($\nu \approx 1000$ см $^{-1}$) флуоресценции коронена (см. рис. 2 в работе [1]), в спектральном интервале $\Delta\lambda = 1$ нм.

Измерение кинетики флуоресценции показало, что при переходе от наносекундного диапазона времени к микросекундному происходит существенное изменение режима затухания. На начальном этапе кинетика экспоненциальна, при этом характерное время затухания ($\tau \approx 280$ нс) соответствует времени затухания флуоресценции разбавленных растворов коронена. Это означает, что на этом этапе в сигнале флуоресценции доминирует ОФ. При $t \geq 2$ мкс характер кинетики изменяется: она становится заметно неэкспоненциальной. На рис. 2 показан участок кинетики, на котором виден этот переход. Для выяснения характера затухания флуоресценции на более поздних стадиях кинетика была пересчитана

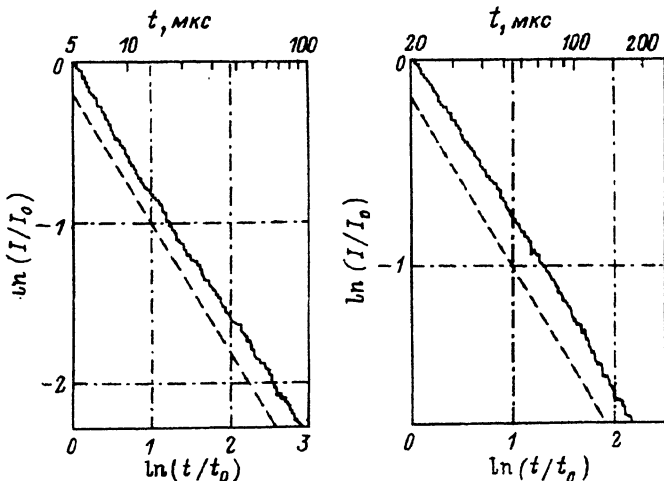
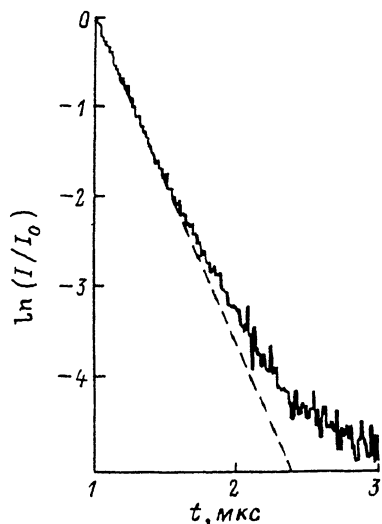
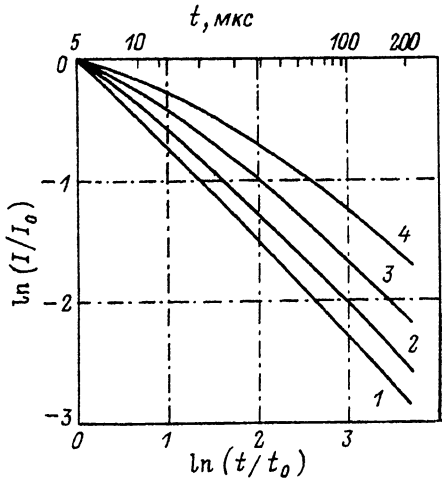


Рис. 3. Участки кинетики ЗФ коронена в смеси бензол + толуол ($C = 10^{-3}$ М, $T = 77$ К) на различных этапах затухания.

Для сравнения пунктиром показаны прямые, соответствующие степенному закону затухания (1) с $\alpha = 0.8$.

Рис. 4. Расчетные кинетики ЗФ при $R_0/\Delta = 20$ для различных значений параметра $R_{ST}/r_a(t_0)$: 1 — 0, 2 — 0,8, 3 — 1,0, 4 — 1,2.

Временная шкала соответствует $t_0 = 5$ мкс и $\tau_T = 9$ с.



флуоресценции от логарифма времени близка к линейной с коэффициентом пропорциональности $k = -0.8 \pm 0.05$. Нетрудно убедиться, что такое поведение кинетики соответствует степенному закону затухания (1) с $\alpha = -k$. Именно этот закон затухания ЗФ наблюдался нами в миллисекундном диапазоне времен [2,3].

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что в исследованной кинетике флуоресценции можно выделить две стадии затухания. Начальная стадия соответствует обычной экспоненциально затухающей флуоресценции. Вторая стадия, перекрывающая диапазон времени в 6 порядков, подчиняется универсальному степенному закону и соответствует ЗФ. При этом область «переключения» $t \approx 2 \div 3$ мкс соответствует спаду ОФ примерно на 3 порядка.

3. Обсуждение результатов

Из приведенных результатов видно, что уже с момента $t \approx 5$ мкс в общем сигнале флуоресценции доминирует ЗФ и кинетика, начиная с этого момента, описывается степенным законом. Согласно (5), в момент времени $t_0 = 5$ мкс основной вклад в ЗФ дают пары размера $r_a(t_0) = R_0 - 13.7\Delta$ (для коронена $\tau_T \approx 9$ с). Рассмотрим, как при этом значении $r_a(t_0)$, на 4.1Δ меньше соответствующей величины в прежних экспериментах ($t_0 = 300$ мкс) [2,3], проявляются процессы SSA и STA в кинетике ЗФ. Для этого нами были проведены модельные расчеты, аналогичные сделанным в работе [4], но для более ранних стадий затухания, соответствующих диапазону времен в данных экспериментах. Исходя из результатов работы [4], в которой было показано, что для исследуемой системы учет анизотропии взаимодействий слабо влияет на расчетную кинетику, в расчетах предполагалось, что все взаимодействия изотропны. На рис. 4 показаны полученные расчетные кривые кинетики в двойном логарифмическом масштабе при разных значениях параметра $R_{ST}/r_a(t_0)$ (для определенности в расчетах предполагалось $R_{SS} = R_{ST}$). Из полученных теоретических зависимостей видно, что при $r_a(t_0) < R_{ST}$ кинетика перестает описываться степенной функцией. Сопоставление экспериментальных результатов с этими расчетными кривыми позволяет сделать вывод о размерах пар, дающих вклад в ЗФ при $t = t_0$: $r_a(t_0) > R_{ST}$. На основе этого неравенства и условия (4) можно получить оценку величин R_0 : $R_0 > 1.6 R_{ST}$. Исходя из приведенного в работе [3] значения радиуса Ферстера, рассчитанного по известной формуле Ферстера на основе измеренных нами спектров флуоресценции и $T-T$ поглощения коронена $R_{ST} \approx 30 \text{ \AA}$, для R_0 получается $R_0 > 48 \text{ \AA}$.

Таким образом, проведенные исследования кинетики ЗФ показали, что в диапазоне времен $10^{-6}\tau_T < t < \tau_T$ кинетика ЗФ подчиняется степенному закону затухания $I_{3\Phi}(t) \propto t^{-\alpha}$ с показателем степени $\alpha \approx 0.8$. При этом был достигнут временной интервал, на котором в общем сигнале флуоресценции наблюдается переход от ОФ к ЗФ. Во всем возможном для измерения кинетики ЗФ диапазоне времен в ней не наблюдается влияния SSA и STA. Проведенные исследования позволили уточнить границу значений важного параметра ТТА R_0 для исследованных систем: $R_0 > 48 \text{ \AA}$. Значение этой величины показывает, что ТТА является значительно более дальнедействующим процессом, чем известные для этих систем другие бимолекулярные процессы: синглет-синглетный и триплет-триплетный перенос энергии, SSA и STA. Это обстоятельство должно стимулировать дальнейший интерес к продолжению исследования ТТА в твердых растворах. Представляется целесообразным проведение прямых измерений этого параметра в условиях, когда ТТА будет уже существенно сказываться на заселенности триплетного состояния системы.

Список литературы

- [1] Романовский Ю. В., Куликов С. Г., Ефремов Н. А., Персонов Р. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 95—102.
- [2] Ефремов Н. А., Куликов С. Г., Персонов Р. И., Романовский Ю. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 103—111.
- [3] Efremov N. A., Kulikov S. G., Personov R. I., Romanovskii Yu. V. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 128. N 1. P. 9—21.
- [4] Ефремов Н. А., Куликов С. Г., Персонов Р. И., Романовский Ю. В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2 (в печати).
- [5] Kellog R. E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 10. P. 3046—3047.
- [6] Taen S. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 1. P. 107—110.

Институт спектроскопии
Троицк
Московская область

Поступило в Редакцию
5 ноября 1991 г.