

## Спектральная миграция и особенности затухания триплетных возбуждений в стеклообразном бензофеноне

© В.И. Мельник

Институт физики Академии наук Украины,  
252022 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 19 декабря 1997 г.)

В температурном интервале 4.2–220 К изучены спектрально-кинетические свойства триплетных экситонов в тонких пленках стеклообразного бензофенона. Обнаружено и обсуждается влияние толщины пленок на время жизни и характер затухания их фосфоресценции. Показано, что при исследовании спектральной диффузии в тонких стеклообразных пленках бензофенона необходимо учитывать зависимость времени жизни излучения от длины волны регистрации, влияние интенсивности возбуждения на процесс затухания фосфоресценции и др. Высказано предположение о том, что особенности температурных трансформаций спектров (смещения, изменения полуширин полос) связаны с фазовыми превращениями и процессами релаксации в стеклообразном бензофеноне.

Одним из характерных свойств неупорядоченных конденсированных систем является неоднородное уширение их спектральных полос, имеющих, как правило, гауссово распределение. При достаточно низких температурах, когда величина  $kT$  значительно меньше, чем неоднородное уширение  $\sigma$ , релаксация энергии возникшего в пределах этого распределения фотовозбуждения будет происходить до тех пор, пока термическая активация не уравнивает потерю энергии и не установится динамическое равновесие.

В последнее время опубликовано ряд работ, посвященных исследованию спектральной диффузии и релаксации триплетных возбуждений в аморфных и стеклообразных структурах органических молекулярных соединений [1–6]. Наиболее интересные результаты получены Бесслером с сотрудниками [1–3]. Методами разрешенной во времени спектроскопии в интервале температур 4.2–120 К были детально изучены спектрально-кинетические свойства тонких аморфных пленок некоторых органических соединений (антрахинон, бензофенон, фенантрен). Для описания процессов переноса триплетной энергии в таких системах наряду с аналитической теорией [7] использовалось компьютерное моделирование указанных процессов по методу Монте-Карло. Рассматривался условный объем с кубической симметрией, состоящий из  $40 \times 40 \times 40$  узлов. При этом предполагалось, что разброс энергетических состояний подчиняется распределению Гаусса. Вычислялась вероятность прыжков (переноса) возбуждения с данного узла к 124 ближайших узлам-соседям.

Константа скорости переноса триплетного возбуждения с одного узла на другой обусловлена обменным взаимодействием и выражается [1]

$$W_{ij} \sim \exp(-2\gamma r_{ij}) \exp[(\varepsilon_j - \varepsilon_i)/kT], \quad \varepsilon_j > \varepsilon_i,$$

$$W_{ij} \sim \exp(-2\gamma r_{ij}), \quad \varepsilon_i \leq \varepsilon_j,$$

где  $\gamma$  — параметр перекрытия волновых функций,  $r_{ij}$  — расстояние между двумя узлами, обменивающимися энергией,  $\varepsilon_i$  — энергия  $i$ -состояния.

Существенной особенностью при рассмотрении беспорядочного движения экситонов в аморфных системах с энергетической разупорядоченностью при таких температурах, когда  $\sigma/kT \gg 1$ , является асимметрия вероятностей переходов "вниз"—"вверх". При низких температурах, когда заторможены термоактивированные прыжки "вверх", ансамбль возбуждений, статистически распределенных в пределах неоднородно уширенной полосы, с течением времени будет концентрироваться в области длинноволнового фронта кривой плотности состояний. В результате следует ожидать смещения в красную сторону разрешенных во времени спектров фосфоресценции, изменения полуширин спектральных полос, сокращения времени жизни триплетных возбуждений. Поскольку число вакантных уровней с более низкой энергией, на которые может совершить прыжок блуждающее возбуждение, будет уменьшаться со временем, эффективность переноса возбуждений также должна уменьшаться со временем, что приведет к замедлению красного смещения. Некоторые из этих эффектов были обнаружены экспериментально [1,8]. Было также

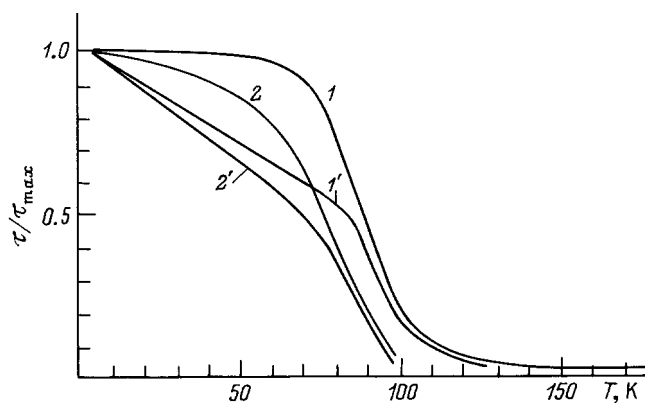


Рис. 1. Температурная зависимость времени жизни триплетных возбуждений в стеклообразных пленках бензофенона. 1, 1' — толщина пленки 3  $\mu\text{m}$ , измерения в максимуме полосы, 2, 2' — толщина пленки 0.5  $\mu\text{m}$ , измерения в точке  $h/2$ .

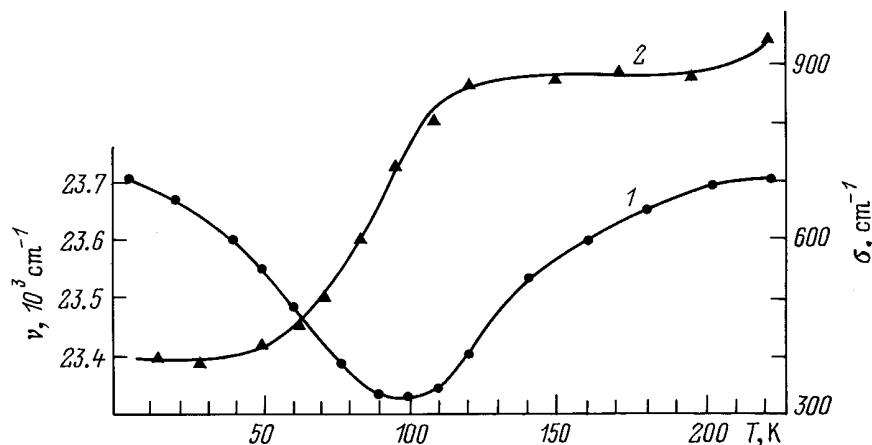


Рис. 2. Температурные зависимости положения спектров флуоресценции (1) стеклообразного бензофенона и полуширин их первых коротковолновых полос (2).

показано [1,2], что неравновесный перенос триплетных возбуждений описывается зависящей от времени усредненной по ансамблю константой скорости переноса энергии  $W(t) \sim (t/t_0)^{\alpha-1}$ , где  $\alpha^{-1} = (\sigma/kT)^2 + 1$  — параметр дисперсии, зависящий от времени. Таким образом, был доказан дисперсионный (зависящий от времени) характер процессов переноса триплетной энергии в разупорядоченных конденсированных средах.

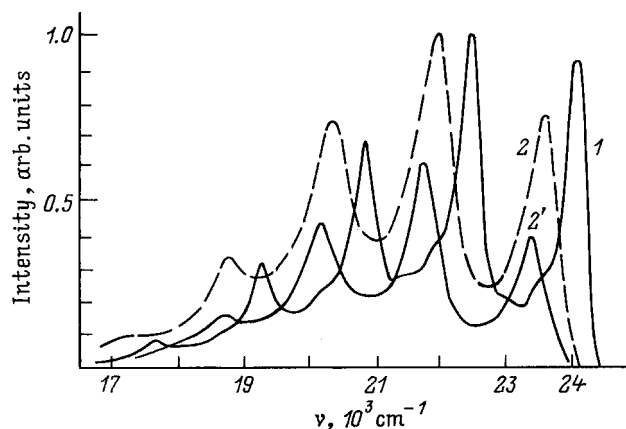
Несмотря на принципиальный характер приведенных выше результатов, в работах [1–3], по нашему мнению, не учтен ряд таких важных факторов, как влияние толщины тонких пленок на процесс переноса триплетной энергии, зависимость времени жизни флуоресценции от длины волны регистрации и интенсивности возбуждающего света. Кроме того, более широкий интервал температур (4.2–220 К), используемый нами, позволил обнаружить некоторые спектрально-кинетические особенности стеклообразного бензофенона и высказать предположение об их связи с фазовыми изменениями в бензофеноне. В данной работе, таким образом, изучено влияние указанных факторов на кинетику затухания триплетных возбуждений в тонких пленках стеклообразного бензофенона и обсуждаются возможные механизмы обусловленных ими эффектов.

На рис. 1 показана температурная зависимость времени жизни флуоресценции  $\tau$  стеклообразных пленок бензофенона различной толщины. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что при утоньшении пленок и повышении температуры, когда возрастает эффективность миграции триплетных возбуждений в стеклообразном бензофеноне [9], становится заметным влияние размеров изучаемых образцов. Было показано, что при определенном соотношении толщины пленки и температуры, при которых длина диффузионного смещения триплетных экситонов  $l$  ( $l = \sqrt{D\tau}$ , где  $D$  и  $\tau$  — зависящие от температуры коэффициент диффузии и время жизни триплетных возбуждений) становится по порядку величины сравнимой с толщиной пленки, происходит

резкое сокращение  $\tau$  за счет дополнительного тушения на поверхности образцов. В нашем случае этот эффект становился заметным начиная с толщин пленок  $1 \mu\text{m}$  и менее, при температуре  $T \geq 50 \text{ K}$ .

На рис. 1 показана также зависимость  $\tau$  от длины волны регистрации затухания (измерения проводились в максимуме 0–0-полосы и на ее коротковолновом фронте в точке, соответствующей полуширине этой полосы —  $h/2$ ). В частности, при  $T = 60 \text{ K}$  для пленок бензофенона толщиной  $3 \mu\text{m}$  значение  $\tau$  в максимуме полосы составляло  $4600 \mu\text{s}$ , в точке  $h/2$  —  $2500 \mu\text{s}$ , а для пленки толщиной  $0.5 \mu\text{m}$  они были равны соответственно  $3700$  и  $2300 \mu\text{s}$ . Существенное сокращение величины  $\tau$  более коротковолнового излучения в пределах неоднородно уширенной полосы флуоресценции связано с эффектом спектральной диффузии. Действительно, в более коротковолновой области флуоресценция затухает как вследствие спонтанного распада, так и в результате смещения (“ухода”) спектра излучения в красную сторону от длины волны регистрации. В итоге наблюдаемое на данной длине волны время жизни флуоресценции сокращается.

Вследствие близкой к единице вероятности интеркомбинационного  $S_1^* \rightsquigarrow T_0$ -перехода в бензофеноне всегда имеет место относительно высокая концентрация триплетных возбуждений. Поэтому спектрально-люминесцентные свойства бензофенона весьма чувствительны к интенсивности возбуждающего света. Отметим, что при  $T = 60 \text{ K}$  для пленки толщиной  $3 \mu\text{m}$  при мощности возбуждения  $\sim 100 \text{ W}$  (лазер ЛГИ-21, интенсивность возбуждения регулировалась с помощью нейтральных и сетчатых фильтров) наблюдалось экспоненциальное затухание с  $\tau = 2500 \mu\text{s}$  (измерение в точке  $h/2$ ). При мощности возбуждения  $\sim 1000 \text{ W}$  имело место отклонение от экспоненты и сокращение  $\tau$  ( $1600 \mu\text{s}$ ), что является следствием нелинейных эффектов за счет триплет-триплетной аннигиляции [10].



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции поликристаллического (1) и стеклообразного (2, 2') бензофенона при временах задержки  $0.1 \mu\text{s}$  (1, 2) и  $5 \text{ms}$  (2').

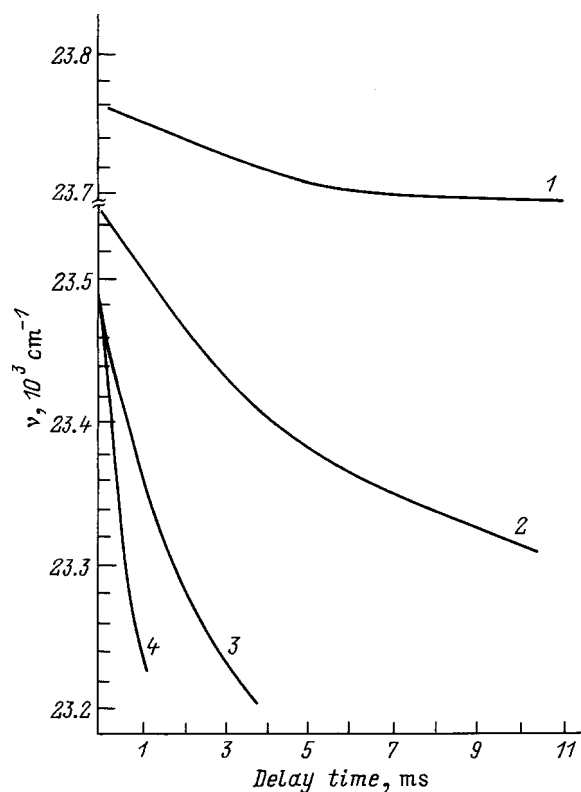
Спектры флуоресценции стеклообразного бензофенона (как стационарные, так и разрешенные во времени) в интервале температур  $4.2\text{--}220 \text{K}$  представляют собой серию широких неоднородно уширенных полос с основной колебательной модой  $1640 \text{cm}^{-1}$ , характерной для молекулы бензофенона. При повышении температуры до  $100 \text{K}$  происходит смещение спектра в длинноволновую область на  $370 \text{cm}^{-1}$ . Интересно, что при дальнейшем повышении температуры до  $220 \text{K}$  происходит обратный сдвиг спектра на такую же величину, так что при  $4.2$  и  $220 \text{K}$  положения спектров в шкале энергий совпадают. В то же время во всем исследованном температурном интервале положение спектров флуоресценции примеси нафталина в бензофеноне оставалось неизменным.

На рис. 2 показаны температурные зависимости положения стационарных спектров флуоресценции стеклообразного бензофенона и полуширин их первых коротковолновых полос. Примечательно, что резкое увеличение полуширин спектральных полос и изменение направления смещения спектров происходят в одном и том же температурном интервале. Имеет место своеобразный "фазовый переход" в стеклообразном бензофеноне в этом интервале температур.

С учетом поправки на остаточную полуширину  $\sigma_0$  ( $\sigma_0 = 392 \text{cm}^{-1}$  при  $T = 4.2 \text{K}$ ) построен график зависимости  $\ln(\sigma - \sigma_0)$  от  $1/T$  и определена величина потенциального барьера ( $E = 0.60 \text{kcal/mol}$ ), препятствующего заторможенным вращениям и поворотам молекул. Линейный характер указанной зависимости свидетельствует о том, что в данном температурном интервале имеет место термоактивационный процесс, сопровождающийся увеличением ширины полос в спектре флуоресценции. При этом затруднительно однозначно указать, какие именно степени свободы движения молекул, ответственные за релаксацию и фазовые переходы, "размораживаются".

Ранее [11] было показано, что в молекулярных стеклах имеют место два универсальных типа релаксации, обусловленных наличием двух областей с различной структурой упорядочения (рыхлой и плотной упаковкой). Согласно одной из моделей стекла [12], его структура представляется в виде двух подсистем: группы (кластеры) молекул с плотной упаковкой и прослойки между ними с относительно рыхлой структурой. Поэтому можно предположить, что спектр флуоресценции примесных молекул нафталина, находящихся в области с рыхлой структурой, где в широком температурном интервале сохраняется ближний порядок, не должен испытывать заметных смещений в этом температурном интервале, что наблюдается экспериментально. Температурный скачок полуширин спектральных полос, вероятно, является следствием релаксационных движений молекул, связанных с упорядочением структуры аморфника. В рамках представлений о двухуровневых системах [13] это упорядочение может быть интерпретировано как переход аморфной системы из одной потенциальной ямы в другую.

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции поликристаллического и стеклообразного бензофенона, полученные при различных временах задержки после лазерного импульса возбуждения. Положение спектра флуоресценции поликристалла с частотой чисто электронного перехода  $\nu_{0-0} = 24053 \text{cm}^{-1}$  не зависело



**Рис. 4.** Временная зависимость положения спектров флуоресценции при различных температурах.  $T$  (K): 1 —  $4.2$ , 2 —  $77$ , 3 —  $100$ , 4 —  $120$ .

от времени задержки и совпадало с положением спектра при стационарном возбуждении. Спектры излучения стеклообразного бензофенона испытывают красное смещение. При времени задержки, равном 5 ns, величина смещения составляла  $200 \text{ cm}^{-1}$ . В общем случае наблюдаемая величина и направление смещения являются результатом взаимодействия двух конкурирующих процессов. С одной стороны, наличие переноса энергии будет приводить к красному сдвигу спектра, с другой — дисперсия времени жизни возбужденных состояний, связанная с уменьшением в длинноволновой области, вызывает синий сдвиг. Следовательно, в нашем случае преобладает механизм, обусловленный переносом энергии в пределах неоднородно уширенной полосы спектра фосфоресценции стеклообразного бензофенона.

На рис. 4 представлены результаты измеренных зависимостей смещения спектров фосфоресценции стеклообразного бензофенона от времени задержки  $\tau_d$ . Обращают на себя внимание два обстоятельства. При повышении температуры резко возрастает скорость смещения спектров в шкале энергий. Это связано с экспоненциальным ростом с температурой коэффициента диффузии триплетных экситонов в стеклообразном бензофеноне [9]. Кроме того, в пределах каждой из температур с увеличением  $\tau_d$  наблюдается замедление смещения спектров в длинноволновую область, что согласуется с аналогичными экспериментальными данными, полученными на других объектах [8].

В заключение отметим, что наиболее весомым результатом нам представляется установление толщинной зависимости характера затухания триплетных возбуждений в тонких пленках бензофенона, так как это дает возможность учитывать явления, связанные с эффектом поверхности.

Что касается возможных фазовых изменений, происходящих в стеклообразном бензофеноне при различных температурах, то представляло бы интерес установить корреляцию между спектроскопическими и термодинамическими (теплоемкость, энтропия) данными, которых в литературе по бензофенону в настоящее время практически нет.

Автор выражает благодарность К.И. Нелиповичу за помощь в проведении экспериментальных измерений.

## Список литературы

- [1] R. Richert, H. Bassler. *J. Chem. Phys.* **84**, 6, 3567 (1986).
- [2] R. Richert, H. Bassler. *Chem. Phys. Lett.* **118**, 3, 235 (1985).
- [3] R. Richert, H. Bassler, B. Ries. *Phil. Mag. Lett.* **59**, 2, 95 (1989).
- [4] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. *ЖПС* **54**, 6, 919 (1991).
- [5] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. *ФТТ* **33**, 5, 1382 (1991).
- [6] И.А. Левитский, Ю.В. Рубинов. *Хим. физика* **11**, 9, 1224 (1992).
- [7] M. Grunwald, B. Pohlman, B. Mavaghar, D. Wurtz. *Phil. Mag.* **B49**, 2, 341 (1984).

- [8] G.B. Talapatra, D.N. Rao, P.N. Prasad. *J. Phys. Chem.* **88**, 11, 4636 (1984).
- [9] В.И. Мельник, К.И. Нелипович, А.Н. Файдыш, М.Т. Шпак. *ЖПС* **34**, 6, 1078 (1981).
- [10] P. Avakian, R.E. Merrefield. *Phys. Rev. Lett.* **13**, 5, 541 (1964).
- [11] G.P. Johari. *Phil. Mag.* **46**, 2, 549 (1982).
- [12] С.А. Дзюба, Ю.Д. Цветков. *ЖСХ* **28**, 1, 15 (1987).
- [13] W.A. Philips. *Rep. Prog. Phys.* **50**, 7, 1657 (1987).