

Влияние температуры и магнитного поля на замедленную флуоресценцию антрацена в порах оксида алюминия

Influence of temperature and magnetic field on delayed fluorescence anthracene in pore oxide of aluminium

Кубенова М.М., Ибраев Н.Х.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: Marzhan_1111@mail.ru)

Мақалада анодталған алюминий кеуектеріндегі антрацен молекуласының триплет-триплеттік аннигиляциялық электронды козуларының нәтижелері көрсетілген. Қозу күйінің бастапқы ($t < 0,4$ мс) уақытында, өшудің кинетикалық қисықтары $I_{DF} \sim t^n$ тәуелділігінде, ал $t > 0,4$ мс уақыт аралығында кинетикалық қисықтары перколяциялық модель шегінде жақсы сипатталатыны анықталды. Анодталған алюминийдің наноөлшемді кеуектеріне енгізілген антрацен молекуласы квазикристалды кластерлі құрылымдарға және перколяциялық кластерлерге жіктеледі. Аннигиляциялық триплет-триплеттік магниттік өрісті жылдамдығының модуляциялары ретінде көрсетілді, молекулалық кристалдарға тән тәуелділік сұйық азоттың қайнау температураларына жақын температураларында болып табылады, кластер ішіндегі ауытқу ерекшелігі температураның жоғарлауында және ерітінділердегі бөлшектердің ұқсас диффузиясы қалыптасады. Кластерлердің құрылымының ішкі локалды біртекті еместігі, триплет деңгейлерінің дисперсиясына алып келетіні дәлелденді.

In this work results of research of features of photoreaction a triplet-triplet annihilation of molecules anthracene in pore of anodized aluminum (ADF) are presented. It is established that during the initial moments of time after excitation ($t < 0,4$ ms) kinetic curve attenuations are well described by sedate dependence of kind $I_{DF} \sim t^n$, and on times $t > 0,4$ ms kinetic curves are well enough described in frameworks percolating models. It is proved that at introduced in nanosize a time of the anodized aluminium of a molecule anthracene is grouped in cluster with quasicrystal structure and percolating connected cluster. Modulations of speed a triplet-triplet annihilation a magnetic field has shown that at temperatures close to temperature of boiling of liquid nitrogen dependence is characteristic for crystals of aromatic molecules, at increase in temperature specificity insidecluster wanderings becomes similar diffusion of particles in solutions. It is shown that internal local heterogeneity of structure clusters leads to a dispersion triplet-triplet levels.

В настоящее время в связи с развитием нанотехнологии обострился интерес к фотопроцессам в наноструктурированных средах. В малых пространственных областях таких систем возможно формирование нетрадиционных кинетических режимов для молекулярных реакций [1–3]. Реакция спин-селективной триплет-триплетной аннигиляции (ТТА), протекающая по обменно-резонансному механизму на расстояниях $\sim 1-10$ нм между реагентами, и модуляция ее скорости магнитным полем может быть использована в качестве чувствительного инструмента для зондирования особенностей строения наноструктур и специфики контактирования партнеров по реакции в дисперсных системах нанометрового масштаба. Такие исследования важны для разработки научных основ технологии получения сложных оптических наноструктур для модуляции оптического излучения, высокоэффективных люминесцентных источников света, наносенсоров, функциональных элементов для информационных технологий.

Наиболее распространенной интересной матрицей для получения наночастиц является пористый оксид алюминия, образующийся при анодном окислении Al в ряде электролитов [4]. Этот материал имеет систему цилиндрических пор, располагающихся параллельно друг другу, перпендикулярно плоскости пленки, причем при соблюдении определенных условий массивы этих пор могут обладать гексагональным упорядочением.

В настоящей работе представлены результаты исследования аннигиляции триплетных возбуждений антрацена в наноразмерных нитевидных порах анодированного алюминия. Пористый оксид алюминия формируется в виде пленок при электрохимическом анодном окислении алюминия [4]. Синтез пористого алюминия проводился следующим образом: две полированные алюминиевые пластинки одинаковой толщины помещаются в сосуд с раствором кислоты. К концам пластинок подводилось напряжение от источника питания. Вся система помещалась в ванну с холодной водой, анодирование проводилось при температуре 0°C . Пористый алюминий получали в течение тридцати минут при напряжении 200 В. На рисунке 1 показано изображение поверхности пористого алюминия, полу-

ченное на атомно-силовом микроскопе. Из рисунка видно, что поры распределены по поверхности алюминия неравномерно. Диаметр пор имеет размер ~ 200 нм.

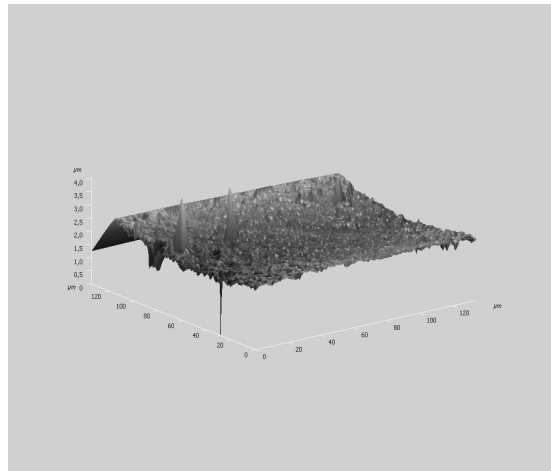


Рис. 1. Изображение рельефа поверхности пористого алюминия на атомно-силовом микроскопе

Адсорбция фотоактивных центров — молекул антрацена осуществлялась из раствора этилового спирта. Для удаления следов растворителя образцы выдерживали в сушильном шкафу в течение нескольких часов при температуре 100°C .

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводились на автоматизированной спектрально-кинетической установке с регистрацией в режиме счёта фотонов [5]. Фотовозбуждение исследуемых образцов осуществлялось импульсным лазером ИЛГИ-503 ($\lambda_{\text{ген}}=337$ нм, $E=3\text{мкДж}$, $\tau_{\text{имп.}}=10$ нс). Регистрация кинетики затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) проводилась после 2 мкс от момента окончания возбуждающего импульса лазера. Для проведения измерений температурных и магнитных характеристик образец помещался в вакуумируемый оптический криостат из алюминиевого сплава. Контроль температуры производился при помощи медь-константановой термопары. Погрешность измерения температуры образца составляет 2°C , а магнитного эффекта — $0,5\%$. Величина магнитного эффекта оценивалась по относительному изменению интенсивности замедленной флуоресценции в магнитном поле и в отсутствие поля.

При фотовозбуждении образцов наблюдалась длительная люминесценция, спектр которой показан на рисунке 2. Спектр состоит из трех интенсивных максимумов на 457, 495 и 538 нм. Кроме того, на коротковолновом и длинноволновом крыльях спектра имеются слабовыраженные пики. Следует отметить, что полученный спектр длительной люминесценции антрацена совпадает со спектром АЗФ твердых растворов антрацена [6].

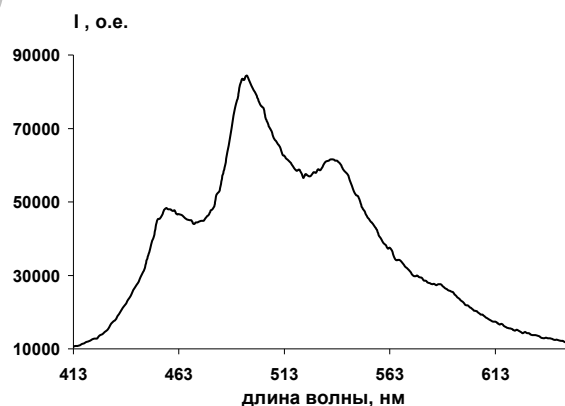


Рис. 2. Спектр длительного свечения антрацена в порах анодированного алюминия

В [6], где изучалась аннигиляция триплетных экситонов ароматических молекул в Ленгмюр-Блоджет (ЛБ) пленках, наблюдаемая неэкспоненциальная кинетика затухания ЗФ хорошо описывалась комбинацией формально-кинетической и перколяционной моделей. Аналогичный подход был использован и в данном случае. Анализ показал, что в выбранном интервале температур начальная часть экспериментальных кинетических кривых хорошо аппроксимируется степенной функцией с показателем $n = 0,1-0,2$. Описание начальной части кинетики затухания в рамках формально-кинетической модели для однородных сред свидетельствует об аннигиляции мигрирующих экситонов в наноклстерах со структурой, близкой к кристаллической.

Полная кинетика затухания свечения является неэкспоненциальной. Анализ кинетики затухания показал, что в начальные моменты времени после возбуждения ($t < 0,4$ мс) кривые затухания хорошо описываются степенной зависимостью вида $I_{DF} \sim t^n$, а на дальних временах ($t > 0,4$ мс) наблюдается экспоненциальное затухание (рис. 3, 4).

Согласно [7] в перколяционно связанных кластерах константа скорости ТТА становится время-зависимым параметром и реакция ТТА описывается выражением:

$$d [T] / dt = -k (t) [T]^2. \tag{1}$$

Коэффициент скорости реакции ТТА, $k (t)$, выражается следующим образом:

$$k (t) \sim dS (t) / dt \sim t^{-h}; \quad 0 \leq h \leq 1, \tag{2}$$

где $S (t)$ — число мест, которые посетило возбуждение в процессе случайных блужданий.

Параметр h характеризует степень локальной неоднородности среды. Нижний предел, $h=0$, выражает движение в однородной среде. Верхний предел, $h=1$, характеризует движение в локально неоднородных кластерах.

С учетом того, что интенсивность фосфоресценции пропорциональна плотности триплетных возбуждений, а интенсивность АЗФ пропорциональна квадрату концентрации триплетов, временная зависимость $k (t)$ может быть найдена из следующего соотношения:

$$I_{DF} / I_{Ph}^2 \sim k (t) \sim t^{-h}, \tag{3}$$

где I_{DF} — интенсивность аннигиляционной замедленной флуоресценции; I_{Ph} — интенсивность фосфоресценции.

График $\ln (I_{DF} / I_{Ph}^2)$ от $\ln (t)$ должен быть линейным с наклоном h . Зависимости $I_{DF} (t)$ от $I_{Ph} (t)$ могут быть получены непосредственно из эксперимента. В случае отсутствия сигнала фосфоресценции параметр h может быть определен из графика зависимости $\ln (I_{DF})$ от $\ln (t)$ в предположении, что в анализируемом временном интервале концентрация триплетов $[T]$ остается постоянной.

Полученные для антрацена в порах оксида алюминия экспериментальные кривые затухания АЗФ показали, что на временах $t > 0,4$ мс кинетическая кривая достаточно хорошо описывается в рамках перколяционной модели (рис. 4).

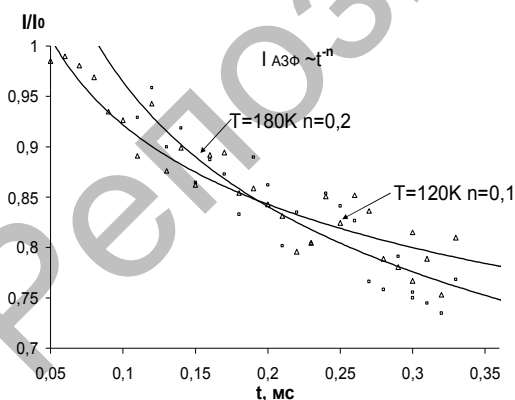


Рис. 3. Кинетики АЗФ антрацена в порах анодированного алюминия при температурах: 1 — 120 К; 2 — 180 К

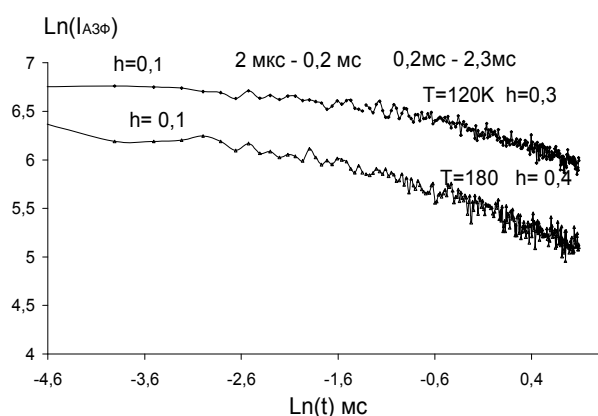


Рис. 4. Описание кинетической кривой затухания АЗФ антрацена в рамках перколяционной модели

Графики $\ln (I_{DF})$ от $\ln (t)$ имеют два линейных участка с разными углами наклона во всем временном интервале. Увеличение температуры образца приводит к росту параметра неоднородности h .

Таким образом, наличие двух участков кинетической кривой с различными значениями параметра h свидетельствует о наличии в порах оксида алюминия кластеров из молекул антрацена с различной структурой. В интервале времени от 0 до 0,4 мс вид кривой затухания АЗФ определяется миграцией триплетных возбуждений в кластерах с кристаллической структурой [8]. На более поздних временах кинетика наблюдаемой АЗФ формируется в результате аннигиляции триплетов в перколяционных кластерах с более высокой локальной неоднородностью распределения частиц.

В [9, 10] было показано, что тонкие органические пленки характеризуются неоднородным уширением триплетных уровней. Это связано с различием межмолекулярного окружения вокруг каждого триплетного центра. Неоднородное уширение проявляется в температурном сдвиге полосы фосфоресценции или в зависимости интенсивности АЗФ от температуры. На рисунке 5 представлена зависимость интенсивности АЗФ антрацена от температуры в порах анодированного алюминия, измеренные через 2 мкс от момента начала фотовозбуждения. Полученная зависимость свидетельствует о том, что скорость миграции экситона зависит от температуры. Как видно из рисунка 5, наибольшая эффективность миграции экситона проявляется при $T = 140$ К.

Известно, что вследствие спин-селективности процесса ГТА интенсивность АЗФ зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Влияние магнитного поля на аннигиляцию мигрирующих экситонов и диффузионно перемещающихся триплетных молекул в кристаллах и жидкостях подробно исследованы и обсуждены в работах ряда авторов [11, 12].

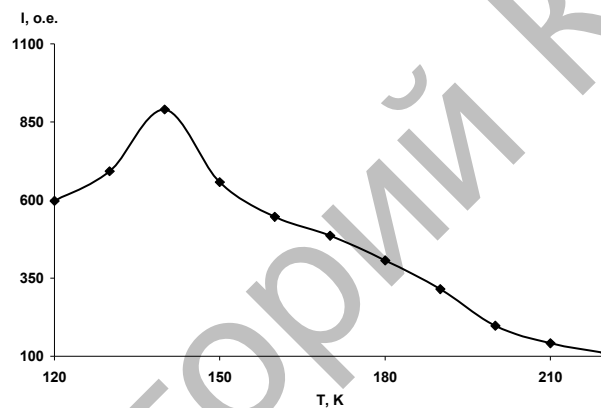


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности АЗФ антрацена в порах анодированного алюминия

Исследования по влиянию внешнего магнитного поля на свойства АЗФ антрацена в анодированном алюминии были проведены при разных температурах образца. Величина магнитного эффекта оценивалась по относительному изменению интенсивности замедленной флуоресценции в магнитном поле и в отсутствие поля по формуле:

$$g(B) = \frac{I_{II} - I_0}{I_0} * 100\%, \quad (4)$$

где I_{II} и I_0 — интенсивности АЗФ в поле и без поля, соответственно.

На рисунке 6 а показано влияние магнитного поля на интенсивность АЗФ антрацена на разных временах регистрации при $T = 90$ К. Полученная зависимость является характерной для кристаллов ароматических молекул. Из рисунка видно, что в области от 0 до 0,1 Тл наблюдается положительный магнитный эффект. После $B = 0,1$ Тл происходит изменение знака магнитного эффекта. Максимальное значение отрицательного магнитного эффекта достигается при $B = 0,5$ Тл и составляет 29 %.

Величина и знак наблюдаемого магнитного эффекта зависят от времени измерения интенсивности АЗФ после возбуждающего лазерного импульса. Максимальное значение положительного эффекта составляет 5 % для $t_{изм} = 2$ мкс. Со сдвигом времени измерения в сторону увеличения величина эффекта уменьшается. Например, для $t_{изм} = 10$ мкс $g(B)$ составляет 2 %, а при $t_{изм} = 0,2$ мс магнитный эффект становится отрицательным.

Согласно рисунку 5 характер миграции триплетного экситона зависит от температуры. В этой связи следовало ожидать и зависимость величины $g(B)$ от температуры. Результаты по влиянию

внешнего магнитного поля на интенсивность АЗФ антрацена при температурах $T = 140$ К и $T = 90$ К качественно совпадают.

Для температуры $T = 200$ К (рис. 6 б) при измерении величины магнитного эффекта через $t_{\text{изм}} = 2$ мкс от начала лазерного импульса положительного магнитного эффекта не наблюдается. С увеличением времени регистрации величина отрицательного магнитного эффекта изменяется от 14 % до 29 % при изменении времени регистрации от 2 до 250 мкс.

Рост величины $g(B)$ от $t_{\text{изм}}$ свидетельствует об увеличении вклада в интегральную интенсивность АЗФ парной аннигиляции в перколяционных кластерах.

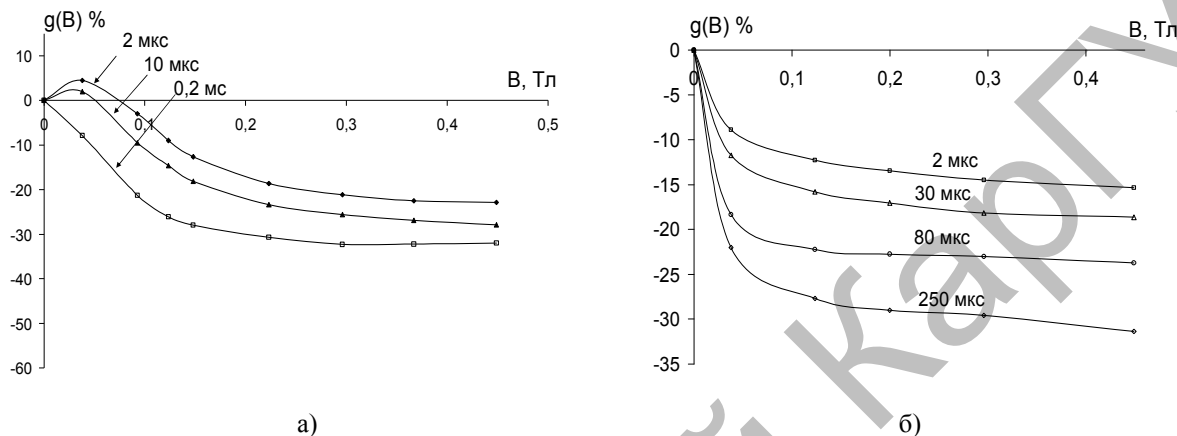


Рис. 6. Влияние магнитного поля на интенсивность АЗФ антрацена в порах анодированного алюминия при $T = 90$ К (а) и при $T = 200$ К (б)

Таким образом, проведенные исследования показали, что при внедрении в наноразмерные поры анодированного алюминия молекулы антрацена группируются в кластеры с квазикристаллической структурой и перколяционно связанные кластеры. Аннигиляция мигрирующих триплетных возбуждений в кластерах первого типа определяет вид начальной части ($t < 0,4$ мс) кинетики затухания АЗФ. Долговременная часть кинетической кривой формируется аннигиляцией триплетов в перколяционных кластерах. Внутренняя локальная неоднородность структуры кластеров приводит к дисперсии триплетных уровней.

Изучение влияния магнитного поля на АЗФ показало, что при температурах, близких к температуре кипения жидкого азота, зависимость величины модуляции скорости ТТА от магнитной индукции является характерным для кристаллов ароматических молекул. Из этого можно сделать вывод о том, что в этих условиях миграция триплетных возбуждений осуществляется по триплетным уровням одинаковой энергии в ограниченной области пространства.

Авторы выражают благодарность А.К.Аймуханову за помощь в проведении эксперимента и полезные дискуссии.

References

1. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Nonlinear Luminescence Quenching in Restricted Geometries // J.Chem. Phys. 1992. — Vol. 96. — № 12. — P. 4766–4768.
2. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Charge Transfer in Restricted Geometries: Binary Approximation // J.Chem. Phys. — 1994. — Vol. 98. — № 33. — P. 8114–8117.
3. Kucherenko M.G. Kinetika of static nonlinear self-suppression of a luminescence in colloidal systems // The Colloid. Magazine. 1998. — T. 60. — № 3. — P. 380–388.
4. Tomashev N.D., Tjukina M.N. and Zalivalov F.P. Tolstoslojnoe anodizing of aluminum and aluminum alloys. — M.: Mashinostroenie, 1968. — 157 p.
5. Aimuhanov A.K., Afanasev D.A., Gimazetdinov R.Zh., Ovchinnikov V.A. The automated complex for measurement of stationary spectra of fluorescence and кинетики the slowed down luminescence. Perspective technologies the equipment and analytical systems for materials technology and nanomaterials: Materials of I International Kazhstansko-Russian-Japanese scientific conference. — Ust-Kamenogorsk: BKG TU, 2008. — P. 129–136.

6. *Ibrayev N.Kh., Latonin V.A.* Decay kinetics of the delayed annihilation fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // *Phys. Solid State.* — 1999. — Vol. 41. — № 4. — P. 664–667.
7. *Kopelman R.* Carrying over of energy in the mixed molecular crystals. Spectroscopy and dynamics excitations in the condensed molecular systems. — М.: Nauka, 1987. — P. 61–91.
8. *Aimuhanov A.K., Ibrayev N.Kh., Kubenova M.M.* Migration triplet of triplet electronic excitation in of the anodized aluminum. St.P.: Sbornik trudov: VII International conference «Optika-2011». — St.Petersburg State University, ITMO, 2011. — P. 369–371.
9. *Ibrayev N.Kh.* Influence of temperature on migration triplet exciton in films Langmuir-Blodgett // *Optic and spectroscopy.* — 2002. — T. 93. — № 2. — P. 258–260.
10. *Ibrayev N.Kh., Makhanov K.M.* Temperature and magnetic field influence on annihilation delayed fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2002. — Vol. 384. — P. 25–31.
11. *Atkins P.W., Evans G.T.* Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. — *Molecular Physics.* — 1975. — Vol. 29. — № 3. — P. 921–935.
12. *Merrifield R.E.* Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons // *J.Chem. Phys.* 1968. — Vol. 48. — № 9. — P. 4318–4319.

УДК 539.1

Эффект многократного бесконтактного поворота заряженных частиц в полом круглом стеклянном кольце

Effect of multiple non-contacting turn of charged particles in the hollow round glass ring

Кумахов М.А.

Институт рентгеновской оптики, Москва, Россия (E-mail: iroptic@list.ru)

Макалада дөңгелек сакина тәрізді тұйық қуыс жүйеде зарядталған бөлшектерді көп рет бұрудың негізгі ерекшеліктері қарастырылған. Ток көзінің инжекция тоғы 1 миллиампер болғанда сақинадағы токтың шамасы 1,5 кА жетті. Сақинадағы вакуум деңгейі 10^{-11} мм сн. бағ. Эксперимент нәтижелері жана физикалық құбылыс — дөңгелек электрендірілген шыны сақинада бөлшектің контактісіз көп ретті бұрылу құбылысының мүмкін екендігін көрсетті. Қысқаша бұл эффектінің қолданылуы келтірілген.

The basic specificities of multiple turn of charged particles in the closed hollow electrified systems type of a round ring (toroid) are considered. For a current injection from an external source 1 mA in the ring managed to obtain a current of 1.5 kA. Vacuum was supported at level of 10–11 mm of mercury column. The main features of the motion of particles in the ring are discussed. Some applications of this effect are considered.

Введение

Поворот пучка заряженных частиц в современной технике осуществляется в магнитных полях. В однородном магнитном поле частицы движутся по окружности, при этом радиус окружности определяется законом Лармора. На этом принципе основана работа циклических ускорителей, синхротронов, коллайдеров и т.д. [1–4].

Современная физика высоких энергий и ускорительная техника эффективно используют возможность движения частиц в магнитных полях. Однако эта техника имеет серьезные ограничения.

Радиус частицы, энергия частицы и величина магнитного поля жестко связаны. При увеличении энергии частиц необходимо увеличивать радиус и величину магнитного поля. При больших энергиях ~10¹² эВ необходимо использовать поле примерно несколько Тесла и радиус больше одного километра.

Такие большие коллайдеры и ускорители крайне дороги. Кроме того, токи в магнитных полях невелики, обычно меньше 1 ампера.

В [2] была обоснована принципиально новая возможность управления траекториями заряженных частиц — их многократный бесконтактный поворот в диэлектрических каналах с наэлектризо-