

# КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

## Влияние магнитного поля на триплет-триплетную аннигиляцию при неоднородном уширении триплетных уровней

### Influence of external magnetic field on triplet-triplet annihilation at the broadening of the triplet energy levels

Афанасьев Д.А., Ибраев Н.Х.

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

Мақалада Ленгмюр-Блоджетт 7-децилокси-3(4'-этоксифенил)-кумарин және пальмитиндық қышқылдардың аралас қабықшаларының триплет-триплеттік аннигиляциясының зерттеулер нәтижелері көрсетілген. Люминофор молекуласының концентрациясы 33 моль%, қабықшалар 10, 2 және 1 сандық қабаттары алынды. Температураның кумарин бояғышының молекулаларына баяу флуоресценциясына әсері ТТА термиялық активация үрдісіне біртекті кеңейтінін зат қабат санына тәуелділігін көрсетті. Сыртқы магниттік өрісінің АБФ қарқынына әсері қабықшалардың әр түрлі сандық қабаттарына байланысын анықтады. Берілген заттың энергетикалық деңгейлердің кеңейуі және осы заттағы магниттік эффекті үрдістерінің арасындағы байланыс байқалды. Магниттік эффектінің уақыттық тәуелділігі кумарин бояғыштарының ТТА кластерларының реттелуі немесе хаотық молекулалардың таралуына басым болуына байланысты.

In this work results of research of triplet-triplet annihilation of mixed Langmuir-Blodgett films 7-decyloxy-3 (4'-ethoxyphenyl)-coumarin and palmitic acid. Films with quantity of layers 10, 2 and 1 have been received with concentration of molecules luminophor 33 mol%. Effect of temperature on the delayed fluorescence of coumarin dye molecules showed the presence of thermal activation process of TTA because inhomogeneous broadening of triplet energy levels. The influence of external magnetic field on the intensity ADF is different for films with different number of layers in the film. There is a relationship between the processes of the broadening of the triplet energy levels of the coumarin dye and magnetic effects in these films. Time dependence of the magnetic effect associated with the domination of the contribution of ordered clusters or randomly oriented molecules clusters into the TTA process.

Триплет-триплетная аннигиляция (ТТА) в молекулярных кристаллах, жидкостях и аморфных материалах достаточно хорошо изучена [1, 2]. При высоких концентрациях возбужденных частиц ТТА является основным каналом дезактивации триплетных состояний. ТТА может оказывать существенное влияние на эффективность работы преобразователей солнечной энергии [3], электрофосфоресцентных светоизлучающих устройств [4]. Поэтому так важно изучение особенностей ТТА в тонких органических пленках.

Влияние магнитного поля на аннигиляцию мигрирующих экситонов и диффузионно перемещающихся триплетных молекул в кристаллах и жидкостях подробно исследованы и обсуждены в работах Меррифилда, Суны, Аткинса и Эванса [5–7]. В [4, 8] показано наличие магнито-полевой модуляции электролюминесценции в органических светоизлучающих устройствах. Влияние структурного беспорядка в тонких пленках на свойства ТТА рассмотрено в [9]. Рассматривая магнитную модуляцию аннигиляционной флуоресценции модельной системы на основе модели Меррифилда, авторы получили выражения для оценки полной вероятности ТТА.

В [10] изучалась аннигиляция триплетных экситонов в смешанных пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) неамфифильных ароматических молекул типа антрацена и стеариновой кислоты. Наблюдаемая

неэкспоненциальная кинетика затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) хорошо описывалась комбинацией формально-кинетической [11] и перколяционной [12] моделей. Было предположено, что пленки ЛБ ароматических молекул неоднородны по структуре и состоят из микрористаллических и перколяционных кластеров. Температурные исследования [13, 14] показали, что из-за неоднородности структуры пленок наблюдается разброс высот триплетных уровней молекул и это влияет на эффективность миграции триплетных экситонов. Исследования в магнитных полях [14, 15] показали различия магнитного эффекта в зависимости от числа слоев, температуры и времени регистрации сигнала аннигиляционной замедленной флуоресценции.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния магнитного поля и температуры на триплет-триплетную аннигиляцию в твердых ЛБ пленках амфифильного кумаринового красителя. В отличие от пленок неамфифильных ароматических молекул ЛБ пленки кумарина имеют хорошо выраженную пространственную анизотропию. В этой связи ожидаются новые проявления магнитного эффекта в твердых органических материалах.

В качестве объектов исследования использовались смешанные тонкие пленки, полученные по технологии ЛБ, состоящие из молекул пальмитиновой кислоты и амфифильного кумаринового красителя. Структурная формула 7-децилокси-3(4'-этоксифенил)-кумарина показана на вставке рисунка 1.

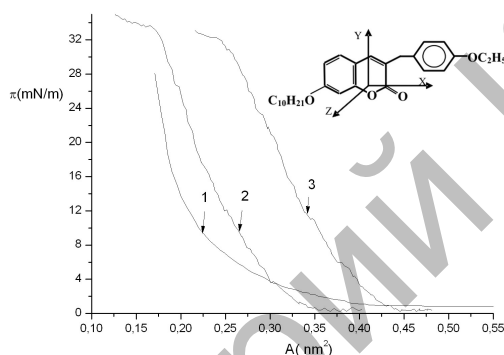


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев: 1 — пальмитиновая кислота; 2 — кумариновый краситель: пальмитиновая кислота (33:67 моль %); 3 — кумариновый краситель. На вставке: структурная формула амфифильного кумаринового красителя

Твердые смешанные пленки кумаринового красителя и пальмитиновой кислоты были получены методом Ленгмюра-Блоджетт [16]. Мономолекулярные пленки были сформированы на поверхности раздела вода/воздух в ленгмюровской ванне. Использовалась бидистиллированная, деионизованная вода. Поверхностное натяжение воды составляло 72,8 мН/м при pH=5,6 и температуре 17°C. На водную субфазу наносился двухкомпонентный раствор красителя и пальмитиновой кислоты в хлороформе. Изотермы сжатия монослоев измерялись при температуре 20°C. Перенос монослоев на подложки из нелюминесцирующего кварца осуществлялся вертикальным методом по X (монослойная) и Y типам (2- и 10-слойные) при давлениях переноса  $\pi_{\text{пер}}=30$  мН/м и скорости движения пластинки через монослой 0,02 мм/с. Толщина пленок составляла 1, 2 и 10 монослоев. Концентрация молекул красителя по отношению к пальмитиновой кислоте в пленке составляла 33 моль%. Средний коэффициент переноса монослоя на твердую подложку был равен  $k_{\text{пер}}=0,94$ .

Фотовозбуждение образцов производилось третьей гармоникой неодимового лазера LCS-DTL-374QT ( $\lambda_{\text{ген}}=355$  нм,  $\tau=7$  нс,  $E=5$  мкДж). Регистрация спектрально-кинетических характеристик осуществлялась в режиме счета фотонов. Регистрация интенсивности (I) свечения производилась через 10 мкс после выключения возбуждающего света. На каждом временном интервале происходило накопление сигнала в виде числа электронных импульсов, пришедших с фотоэлектронного умножителя. Для получения удовлетворительного сигнала кинетики с образца производилось суммирование сигнала не менее 500 накоплений, в среднем производилось накопление 1000 импульсов. Температура образцов при измерениях варьировалась в диапазоне  $T=100\text{--}300$  К, напряженность внешнего магнитного поля — в диапазоне  $H=0\text{--}0,56$  Тл. Для проведения измерений при разных температурах исследуемый образец помещался в вакуумируемый оптический криостат. Контроль температуры производился при помощи медь-константановой термопары.

Величина магнитного эффекта (МЭ) оценивалась по относительному изменению интенсивности свечения в магнитном поле (МП) и в отсутствие поля по формуле:

$$g(B) = \frac{I_B - I_0}{I_0} * 100\%, \quad (1)$$

где  $I_B$  и  $I_0$  — интенсивности ТГА в поле и без поля соответственно.

При проведении магнитных измерений применялась следующая методика: при заданном значении индукции магнитного поля сначала производилось измерение сигнала от 5 до 7 раз, затем суммирование сигнала и вычисление дисперсии значений. Далее применялся критерий Стьюдента. Определенная таким образом ошибка измерения составила 2 %.

Для изучения состояния монослоев на поверхности воды были измерены кривые зависимости поверхностного давления монослоя ( $\pi$ ) от молекулярной площади ( $A$ ).  $\pi$ - $A$ -изотермы монослоев пальмитиновой кислоты, кумаринового красителя и их смеси представлены на рисунке 1. Кривая 1 представляет собой типичную изотерму сжатия для жирных кислот. Изотерма чистого красителя (кривая 2) показывает, что монослой амфифильного кумарина находится в жидком состоянии. При давлении, близком к давлению коллапса ( $\pi=28-32$  мН/м), монослой переходит в более конденсированное состояние с удельной молекулярной площадью  $A = 28 \pm 5 \text{ \AA}^2$ , которая близка к расчетному значению  $A_{\text{расч}} = 33,6 \text{ \AA}^2$ , когда плоскость фрагмента молекулы, состоящего из бензольного кольца и группы  $OC_2H_5$  (этоксифениловая часть), расположена параллельно водной поверхности, а остальная часть молекулы ориентирована в газовой фазе под некоторым углом. Величина  $A_{\text{расч}}$  была оценена из геометрических размеров (с учетом вандерваальсовых радиусов атомов) молекулы кумаринового красителя в вакууме методом молекулярной механики (ММ2).

Кривая сжатия смешанного монослоя (кривая 2) близка по форме к изотерме красителя. Однако характеризуется меньшими значениями площади, приходящейся на молекулу в пределах монослоя. Оценка молекулярной площади при экстраполяции кривой сжатия на нулевое давление дает  $A \approx 25 \text{ \AA}^2$ . Полученное значение свидетельствует о формировании плотноупакованного монослоя на поверхности раздела фаз, в котором сохраняется такая же ориентация молекулы люминофора, что и в индивидуальном монослое кумаринового красителя.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения и быстрой флуоресценции кумаринового красителя в спирте с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л (кривая 1, 3) и в ЛБ пленке с концентрацией красителя  $C = 33$  моль% (кривые 2, 4). Из рисунка видно, что спектр поглощения этанольного раствора красителя содержит два максимума на 240 и 345 нм. В спектре поглощения ЛБ пленки также наблюдаются два максимума поглощения. В ЛБ пленке длинноволновый пик испытывает гипсохромный сдвиг на 25 нм, а коротковолновый пик не испытывает значительных сдвигов. Спектр флуоресценции раствора имеет один максимум на длине волны 445 нм. Максимум спектра флуоресценции ЛБ пленки сдвинут в длинноволновую сторону на 20 нм. Полученные спектры поглощения и флуоресценции кумаринового красителя идентичны спектральным данным родственных химических соединений [17, 18].

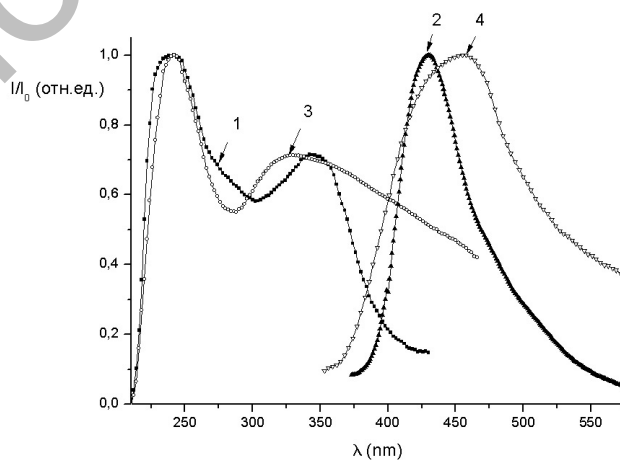


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 3) и флуоресценции (2, 4) кумаринового красителя в этаноле (1, 2) и ЛБ пленке (3, 4). Концентрация красителя в этаноле —  $10^{-5}$  моль/л, в ЛБ пленке — 33 моль%

Для установления пространственной геометрии молекул красителя в монослое на поверхности подложки были проведены измерения поляризации полосы поглощения и квантовохимические расчеты. Оптимизация геометрии молекулы красителя в силовом поле ММ + показала, что атомы кумаринового ядра и этоксифенильной части молекулы расположены в одной плоскости и не испытывают значительных отклонений от этой плоскости. Расчет величины уровней энергии основного и возбужденных электронных состояний, дипольных моментов переходов молекулы красителя производился в приближении Паризера-Парра-Попла с учетом конфигурационных взаимодействий. Полученные значения энергий нижних возбужденных синглетного  $E_S = 3,51$  эВ (353 нм) и триплетного состояний  $E_T = 2,35$  эВ (528 нм) хорошо согласуются с экспериментальным результатом. Величина  $S-T$  расщепления имеет невысокое значение  $E_{S-T} = 1,16$  эВ, по сравнению с расщеплением, существующим для молекул ароматических углеводородов, и хорошо согласуется с данными по  $S-T$  расщеплению, приведенными для кислородсодержащих молекул [19]. Изменения торсионного угла между кумариновым ядром молекулы и ее этоксифенильной частью приводят к незначительным изменениям величины синглетного уровня энергии и более значительным изменениям величины триплетного уровня  $T_1$ .

Из расчетов следует, что электронный переход из основного состояния в первое возбужденное синглетное состояние ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) поляризован вдоль молекулярной оси  $X$ . Изменения ориентации подложки с ЛБ слоем относительно линейно-поляризованного света показали, что величина оптической плотности поглощения на длине волны 350 нм имеет максимальное значение при перпендикулярном расположении оси  $X$  относительно плоскости подложки. С учетом этого на рисунке 3 схематически показано расположение молекул кумаринового красителя и пальмитиновой кислоты в ЛБ слое.

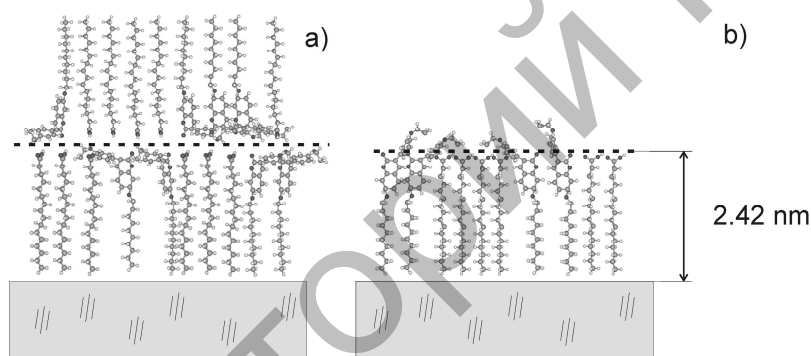


Рис. 3. Схематичное изображение монослойной (а) и двухслойной (б) ЛБ пленок

При возбуждении импульсами лазера ЛБ пленок кумаринового красителя при  $T = 100$  К наблюдалась замедленная флуоресценция ( $\lambda_{\max} = 460$  нм) и фосфоресценция ( $\lambda_{\max} = 530$  нм). В [17] для близкого по структуре кумаринового красителя наблюдалась фосфоресценция с максимумом 520–530 нм.

Наблюдаемая замедленная флуоресценция возникает в результате аннигиляции мигрирующих триплетных экситонов



Аннигиляционная замедленная флуоресценция (АЗФ) имеет место и для обескислороженных этанольных растворов красителя.

Кинетика затухания АЗФ ЛБ пленки имеет неэкспоненциальный вид (рис. 4). В выбранном интервале температур начальная часть кинетических кривых ( $t < 0,5$  мс) аппроксимируется степенной функцией, а долговременная — экспонентой. Для однослойной пленки степенной коэффициент  $n$  меняется от 0,3 до 1,0 в диапазоне температур от 100 К до 220 К. Для двухслойной пленки показатель  $n$  изменяется в диапазоне от 0,6 до 1,0 в том же температурном интервале. Время жизни, вычисленное по экспоненциальной части кинетики затухания АЗФ, составляет 2,91, 2,88, 2,63 мс для 1-, 2- и 10-слойных пленок соответственно. Длительность фосфоресценции равна 12 мс.

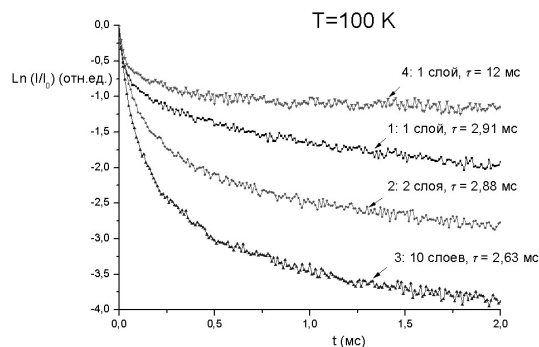


Рис. 4. Кинетика затухания интенсивности АЗФ (1–3) и фосфоресценции (4) ЛБ пленок кумарина,  $T=100$  К

В [10, 13] было показано, что в ЛБ пленках имеется разброс энергии  $T$ -уровней. Это происходит из-за различного окружения триплетных молекул. Уширение триплетных уровней энергии требует термической активации миграции триплетного экситона и проявляется в температурной зависимости интенсивности АЗФ. На рисунке 5 показаны зависимости интенсивности АЗФ (кривые 1–3) и фосфоресценции (кривая 4) ЛБ пленок кумаринового красителя от температуры. Интенсивность фосфоресценции экспоненциально падает с ростом температуры. Температурная зависимость интенсивности АЗФ для всех пленок имеет два максимума. Первый максимум приходится на интервал  $T = 115$ – $125$  К, а второй — на  $T = 200$ – $220$  К. Заметно некоторое различие в величине и форме максимумов интенсивности в различных интервалах. Наличие двух максимумов в температурной зависимости АЗФ свидетельствует о существовании в пленках двух типов ловушек триплетной энергии с различной глубиной залегания.

Исследование влияния магнитного поля на кинетику АЗФ ЛБ пленок кумарина проводилось при разных температурах. Оценка магнитного эффекта  $g(B)$  осуществлялась по измерениям интенсивности свечения через разные отрезки времени после возбуждения.

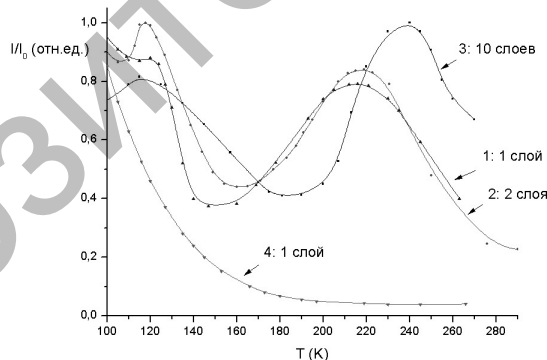


Рис. 5. Зависимость интенсивности АЗФ (1–3) и фосфоресценции (4) ЛБ пленок кумарина от температуры

Кривые магнитного эффекта для ЛБ пленок при температуре 100 К представлены на рисунке 6. Вид зависимости величины  $g(B)$  от индукции магнитного поля  $B$  для 2- и 10-слойных пленок примерно одинаков (кривые 2, 3) и характерен для кристаллов [5]. Максимальная величина положительного эффекта лежит в пределах 10–15 %, а отрицательного — 2–4 %. С ростом магнитной индукции положительный эффект дольше сохраняется для 10-слойной пленки. Для однослойной пленки наблюдается только отрицательный магнитный эффект (кривая 1). Максимальная величина составляет 12 %.

Отсутствие положительного магнитного эффекта для монослойных пленок свидетельствует о том, что в монослое молекулы красителя менее упорядочены по сравнению с мультислойными пленками.

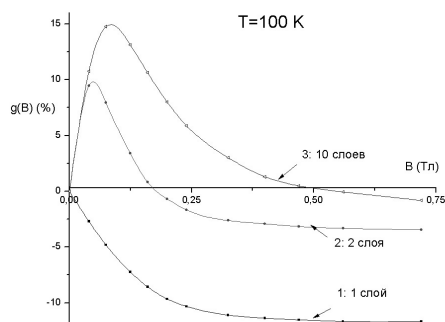


Рис. 6. Влияние магнитного поля на АЗФ ЛБ пленок кумаринового красителя при температуре 100 К

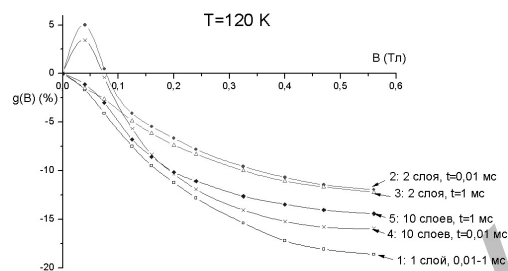


Рис. 7. Временная зависимость магнитного эффекта

С ростом температуры магнитный эффект изменяется. Наблюдается временная зависимость величины  $g(B)$ . На рисунке 7 приведены магнитные зависимости для температуры пленки  $T=120$  К. Для 2- и 10-слойных пленок при  $t=0,01$  мс вид магнитной зависимости сохраняется (кривые 2, 5) как для  $T=100$  К. Но при этом происходит уменьшение величины положительного эффекта и рост отрицательных значений  $g(B)$ . Для однослойной пленки величина отрицательного магнитного эффекта увеличивается до 18 % (кривая 1).

При оценке  $g(B)$  на долговременном участке ( $t=1$  мс) кинетики АЗФ вид магнитной зависимости меняется. Для всех пленок наблюдается только отрицательный магнитный эффект (кривые 1, 3, 5). При варьировании времени регистрации в интервале от 0,01 мс до 1 мс наблюдаются кривые, занимающие промежуточное положение между кривыми 2–3 и 4–5. Аналогичный времязависимый магнитный эффект наблюдался для ЛБ пленок ароматических молекул [15].

Полученная временная зависимость магнитного эффекта свидетельствует о том, что ЛБ пленки кумаринового красителя состоят из кластеров с упорядоченным и хаотичным распределением молекул. В кластерах с упорядоченными молекулами ТТА протекает аналогично аннигиляции триплетов в кристаллах и в начальные моменты времени после возбуждения они дают наибольший вклад в интенсивность АЗФ. При  $t_{\text{рег}}=1$  мс доминирующий вклад в кинетику АЗФ дают уже кластеры с неупорядоченным распределением молекул.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. В пленках Ленгмюра-Блоджетт кумаринового красителя одним из путей дезактивации  $T_1$ -центров является процесс ТТА, который происходит как внутрислойно, так и межслойно. Вследствие неоднородности структуры пленок триплетные уровни энергии неоднородно уширены и это требует термической активации процесса ТТА. Модуляция константы скорости ТТА внешним магнитным полем при температуре  $T = 100$  К для мультислойных пленок показывает зависимости, характерные для кристаллов. Для монослоев наблюдается только отрицательный магнитный эффект. Наблюдается взаимосвязь между процессами уширения триплетных уровней энергии кумаринового красителя и магнитным эффектом. Зависимость магнитного эффекта в условиях высокой скорости миграции триплетного экситона в микросекундном временном интервале ( $t_{\text{рег}} < 200$  мкс) связана с доминированием вклада в процесс ТТА кластеров с упорядоченным распределением молекул, а в миллисекундном временном интервале ( $t_{\text{рег}} > 1$  мс) — с доминированием вклада кластеров с хаотичным распределением молекул.

## References

1. Ermolaev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.B., Shakhverdov T.A. Radiationless Energy Transfer of Electron Excitation. — Leningrad: Nauka, 1977.
2. Agranovich V.M., Galanin M.D. Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter North. — Holland, Amsterdam, 1982.
3. Trupke T., Green M.A., Würfel P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light // Journal of applied physics. — 2002. — Vol. 92. — № 7. — P. 4117–4121.
4. Garditz C., Muckl A.G., Colle M. Influence of an external magnetic field on the singlet and triplet emissions of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) Alq3 // Journal of applied physics. — 2005. — Vol. 98. — 104507 (P. 1–3).

5. *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.
6. *Suna A.* Kinematics of Exciton-Exciton Annihilation in Molecular Crystals // *Phys.Rev.B.* — 1970. — Vol. 1. — № 4. — P. 1716–1739.
7. *Atkins P.W., Evans G.T.* Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions // *Molecular Physics.* — 1975. — Vol. 29. — № 3. — P. 921–935.
8. *Liu R., Zhang Y. et al.* Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq3-based organic light emitting diodes at different temperatures // *Journal of applied physics.* — 2009. — Vol. 105. — 093719 (P. 1–5).
9. *Mezyk J., Tubino R., Mech A., Meinardi F.* Effect of an external magnetic field on the up-conversion photoluminescence of organic films: The role of disorder in triplet-triplet annihilation // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — № 8. — 087404 (P. 1–4).
10. *Ibrayev N.Kh., Latonin V.A.* Dynamic of triplet excitations in Langmuir-Blodgett films of aromatic molecules // *J. of Lum.* — 2000. — Vol. 87–89. — P. 760–763.
11. *Newhouse E.I., Kopelman R.* Fractal-like triplet-triplet annihilation kinetics in naphthalene-doped poly (methylmethacrylate) // *Chem. Phys. Lett.* — 1988. — Vol. 143. — № 1. — P. 106–110.
12. *Pope M., Swenberg C.E.* *Electronic Processes in Organic Crystals.* Clarendon Press. — Oxford, 1982.
13. *Ibraev N.Kh.* Effect of temperature on triplet exciton migration in Langmuir-Blodgett films // *Opt. and Spectr.* — 2002. — Vol. 93. — № 2. — P. 242–243.
14. *Ibrayev N.Kh., Mahkanov K.M.* Temperature and magnetic field influence on annihilation de layed fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // *Molecular crystals and liquid crystals.* — 2002. — Vol. 384. — P. 25–31.
15. *Ibrayev N.Kh., Afanasyev D.A.* Effect of Magnetic Field on Triplet Excitons Annihilation in Langmuir-Blodgett Films // *Optics and Spectroscopy.* — Vol. 110. — № 3. — 2011. — P. 408–410.
16. *Blinov L.M.* Langmuir films // *Sov. Phys. Usp.* — 1988. — Vol. 31. — P. 623–644.
17. *Acharya S., Kamilya T., Sarkar J., Parichha T.Kr., Pal P., Talapatra G.B.* Photophysical properties of 4-methyl 3-phenyl coumarin organized in Langmuir — Blodgett films: Formation of aggregates // *Mat. Chem. and Phys.* — 2007. — Vol. 104. — P. 88–92.
18. *Ranjitha C., Vijayana K.K., Praveena V.K., Kumar N.S.S.* Photophysical investigation of 3-substituted 4-alkyl and/or 7-acetoxy coumarin derivatives — A study of the effect of substituents on fluorescence // *Spectrochim. Acta Part A.* — 2010. — Vol. 75. — P. 1610–1616.
19. *McGlenn S.P., Adzumi T., Kinoshita M.* *Molecular Spectroscopy of the Triplet State.* — Englewood: New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1969.