

Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова

А.К. Аймуханов, Н.Х. Ибраев

**СПИН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ
В СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ**

Караганда 2020

УДК 537
ББК 22.33
А 37

Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х.

А 37 Спин-селективные фотопроцессы в системах с ограниченной геометрией: монография.– К.: ТОО «Типография Арко», Караганда, 2020. – 156 с.

ISBN 978-9965-39-898-8

В монографии представлены результаты исследования особенностей протекания спин-селективных фотопроцессов в твердых наноразмерных молекулярных пленках, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), и на пористой поверхности анодированного оксида алюминия, кремнезема и органических полупроводниковых наноструктурах полученных методом химического парофазного осаждения. Исследованы внутри- и межмолекулярные пути распада электронных состояний различной спиновой мультиплетности. Изучено влияние температуры на эффективность спин-селективных процессов переноса энергии мигрирующими триплетными экситонами в системах с неоднородным уширением электронных триплетных уровней. Изучено тушение молекулярным кислородом длительной люминесценции органических люминофоров в нанодисперсных структурах. Рассмотрено влияние внешнего магнитного поля на динамику спинового состояния когерентной пары триплетных экситонов и биполяронов в системах различной размерности. Исследовано влияние размерности системы на генерацию и транспорт носителей заряда и на эффект «спиновой блокировки» в органических наноструктурах.

УДК 537
ББК 22.33

Рецензенты:

Нуррахметов Т.Н., д.ф.-м.н., профессор кафедры «Техническая физика» НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева»

Маженов Н.А., к.ф.-м.н., профессор кафедры физики НАО «Карагандинский технический университет»

Зейниденов А.К., доктор PhD, ассоциированный профессор, декан физико-технического факультета НАО «Карагандинский университет им. Е.А. Букетова»

Камбарова Ж.Т., доктор PhD, доцент кафедры физики и нанотехнологии физико-технического факультета НАО «Карагандинский университет им. Е.А. Букетова»

ISBN 978-9965-39-898-8

© Аймуханов А.К., Н.Х. Ибраев 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Обозначения и сокращения.....	5
Введение	6
1 Фотоника органических люминофоров в конденсированных средах.....	8
1.1 Дезактивация возбужденных электронных состояний молекул красителей.....	8
1.2 Аннигиляция электронных возбуждений в конденсированных молекулярных средах.....	11
1.3 Свойства монослоев люминофоров на границе раздела фаз.....	19
1.4 Концентрационная зависимость электронных спектров поглощения и флуоресценции пленок Ленгмюра-Блоджетт ксантовых красителей	30
2 Особенности преобразования энергии электронного возбуждения в твердых органических пленках.....	37
2.1 Миграция триплетных возбуждений в гибридных ленгмюровских пленках красителей и полиамфолитного полимера.....	37
2.2 Дезактивация триплетных состояний ароматических молекул в тонких пленках полиамфолитного полимера.....	46
2.3 Влияние магнитного поля на АЗФ в системах пониженной размерности с неоднородным уширением Т-уровней.....	57
2.4 Экситонные процессы переноса энергии в молекулярных системах	65
2.5 Межслойный триплет-триплетный перенос энергии в наноразмерных молекулярных.....	71
2.6 Влияние температуры на межмолекулярный перенос триплетной энергии в пленках Ленгмюра-Блоджетт.....	78
3 Особенности протекания спин-селективных фотопроцессов на нанопористой поверхности твердого тела.....	83
3.1 Кинетика аннигиляции триплетных экситонов, мигрирующих в нанопорах анодированного алюминия	83
3.2 Биэкситонные фотореакции в кластерах ароматических люминофоров на поверхности широкопористого кремнезема.....	92
3.3 Взаимодействие триплетных экситонов в гетероструктурах на поверхности анодированного алюминия.....	97
3.4 Гетероаннигиляция триплетных возбуждений эозина и антрацена, адсорбированных на поверхности кремнезема.....	103
4 Влияние кислорода на свойства длительной люминесценции в структурированных средах.....	107
4.1 Взаимодействие молекулярного кислорода с возбужденными электронными состояниями органических молекул.....	107
4.2 Взаимодействие синглетного кислорода и триплетных возбуждений в пленках Ленгмюра-Блоджетт	110

4.3	Кинетика кислородоиндуцированных фотореакций в тонких пленках ароматических люминофоров	115
4.4	Влияние молекулярного кислорода на дезактивацию триплетных состояний в структурированных средах.....	118
5	Влияние размерности системы на генерацию и перенос носителей заряда в наноструктурах органических полупроводников.....	122
5.1	Синтез и структурные особенности одномерных наноструктур фталоцианинов.....	122
5.2	Оптические свойства наноструктур фталоцианинов.....	128
5.3	Генерация и транспорт носителей заряда в наноструктурах фталоцианинов.....	130
5.4	Магнитные спиновые эффекты в наноструктурах фталоцианина и его металлокомплексов.....	137
	Заключение.....	140
	Список использованных источников.....	142

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ЛБ – Ленгмюр-Блоджетт
Т-центры – триплетные центры
Т-Т – триплет-триплетный
ЗФ – замедленная флуоресценция
АЗФ – аннигиляционная замедленная флуоресценция
ТТА – триплет-триплетная аннигиляция
ИКК – интеркомбинационная конверсия
 S_0, S_1 – основное и первое возбужденное синглетные состояния
НУ – неоднородное уширение
1,2-БА – 1,2 бензантрацен
ГЭЭ – гептадециловый эфир эозина
ГЭБР – гептадециловый эфир бенгальской розы
ГЭРС – гептадециловый эфир родамина С
НК – нильский красный
 π – поверхностное давление, дин/см
 A – удельная молекулярная площадь, Å^2
 λ_{\max} – длина волны в максимуме спектра поглощения или люминесценции
 $\Delta\lambda_{1/2}$ – полуширина спектра поглощения или люминесценции
[T], [T₁] – концентрация триплетных экситонов
[T₀] – начальная концентрация триплетных экситонов
 τ – время жизни возбужденного состояния
 k – константа скорости мономолекулярного распада
 $k_{\text{анн}}$ – константа скорости бимолекулярной аннигиляции
PDAM – poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) – амфифильный полимер, полученный в результате циклополимеризации гидрофобно замещенного диалиламина с малеиновой кислотой

ВВЕДЕНИЕ

Спин-селективные процессы безызлучательного переноса энергии в однородных средах хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально и подробно изложены в научной литературе. Менее изученной является ситуация, когда электронно-возбужденные состояния, участвующие в процессе обмена энергией, созданы в системах с ограниченной геометрией (restricted geometry). К ним относятся пористые матрицы, коллоидные растворы, мицеллы, пленки ЛБ, наночастицы. В малых пространственных областях, сравнимых с размерами молекул, кинетика транспорта энергии возбуждения будет отличаться от однородных сред. В связи с этим значительный интерес представляет выявление факторов, которые влияют на формирование этих отличий. В большей степени эти отличия должны проявиться в низкоразмерных системах, создающих энергетический и временной хаос в молекулярных ансамблях возбужденных молекул. Изучение динамики короткодействующих обменно-резонансных фото процессов в таких системах позволяет выявить многие особенности влияния размерности системы на эффективность обмена электронной энергией. В настоящее время в связи с развитием оптических нанотехнологий обострился интерес к фото процессам в вышеуказанных наноструктурированных средах.

Реакция спин-селективной триплет-триплетной аннигиляции (ТТА), протекающая по обменно-резонансному механизму на расстояниях ~ 1 нм между реагентами, и модуляция ее скорости магнитным полем могут быть использованы в качестве чувствительного инструмента для зондирования особенностей строения наноструктур и специфички контактирования партнеров по реакции в дисперсных системах нанометрового масштаба. Эффективность переноса энергии критична к расстоянию и взаимной ориентации реагентов. Для экспериментального изучения влияния ориентационного и дистанционного факторов на эффективность межмолекулярного переноса энергии можно использовать технологию Ленгмюра-Блоджетт, которая позволяет формировать донорно-акцепторные системы, когда расстояние между молекулами и их взаимная ориентация прогнозируемы. Можно ожидать, что это даст возможность осуществлять управляемый направленный перенос энергии электронного возбуждения в гетероструктурах.

Органические наноструктурные материалы на основе π -сопряженных молекул используются в электронных устройствах с расширенными функциональными возможностями благодаря их выдающимся физическим свойствам, таким как малый вес, высокая гибкость и низкая себестоимость. Как правило, в кристаллических органических материалах перенос заряда, поглощение света и проявление магнитных эффектов напрямую зависят от структуры, морфологии и молекулярной ориентации. Следовательно, для получения необходимых свойств, важную роль играет процесс механизма роста на этапе синтеза и изучение морфологии поверхности наноструктур. Несмотря на то, что наноструктурированные материалы на основе органических

полупроводников были получены давно, электрофизические явления и магнитные эффекты на текущий момент являются мало изученными.

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.

Buketov university

1 ФОТОНИКА ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

1.1 Деактивация возбужденных электронных состояний молекул красителей

При поглощении молекулой света ее энергия возрастает в соответствии с энергией поглощенного фотона $h\nu$. Согласно квантовой теории, энергия системы определяется ее внутренними свойствами. Сложное строение молекул красителей приводит к существованию большого разнообразия энергетических состояний. При поглощении кванта энергии каждая молекула переходит с низкого на более высокие энергетические уровни. Полная энергия молекулы E определяется суммой электронной энергии $E_{эл}$, энергии колебания ядер $E_{кол}$ и энергии вращения молекулы как целого $E_{вр}$:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}. \quad (1)$$

При строгом рассмотрении энергетических состояний молекул необходимо учитывать энергии электронно-колебательного, электронно-вращательного, колебательно-вращательного и межмолекулярного взаимодействий.

На рисунке 1 показана схема различных внутримолекулярных процессов, вызываемых поглощением фотона. В левой части рисунка представлена совокупность синглетных состояний S_i , а в правой – совокупность триплетных состояний T_j . Для большинства органических молекул основное электронное состояние является синглетным S_0 . В прямоугольниках рядом с одноэлектронными энергетическими уровнями приведена электронная конфигурация молекулярной орбитали, которая соответствует данному уровню. Также показаны спиновые компоненты двух высших по энергии электронов молекулы.

При поглощении кванта излучения молекула, находящаяся в основном состоянии S_0 , переходит в одно из возбужденных синглетных состояний S_i . Время жизни этого состояния зависит от ряда процессов. Молекулы, попавшие на верхние колебательные уровни возбужденных электронных состояний, за счет процесса колебательной релаксации (КР) быстро теряют избыток колебательной энергии и безызлучательно переходят на самый нижний колебательный уровень. Внутримолекулярный безызлучательный переход между двумя электронными состояниями одной и той же спиновой мультиплетности осуществляется в результате быстрого процесса внутренней конверсии (ВК). Например, константа скорости процесса внутренней конверсии для перехода $S_2 \rightsquigarrow S_1$ составляет, примерно, 10^{12} с^{-1} [1].

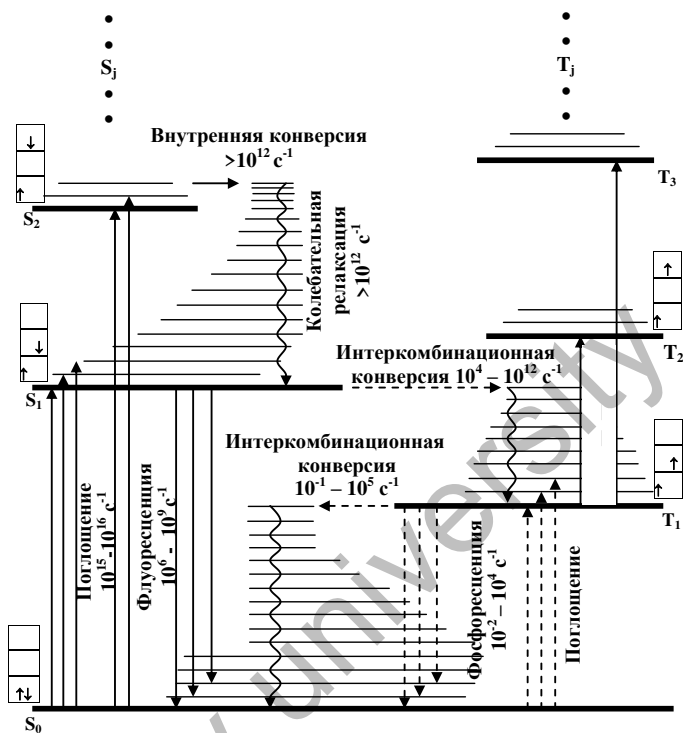


Рис. 1. Схема уровней энергии синглетных (S_j) и триплетных (T_j) состояний органической молекулы

Наряду с безызлучательными процессами дезактивации возбужденных электронных синглетных состояний существуют и излучательные. Для большой совокупности молекул красителей гибель S_1 -состояний сопровождается испусканием флуоресценции. Спектр флуоресценции определяется переходами $S_1 \rightarrow S_0$. Выход флуоресценции многих красителей не зависит от конечного состояния перехода при поглощении квантов разной энергии. Это свидетельствует о быстрой безызлучательной внутренней конверсии высоких возбужденных состояний во флуоресцирующее состояние S_1 . Квантовый выход флуоресценции (ϕ_f) в этом случае зависит от соотношений радиационного времени жизни S_1 -состояния ($\tau_{\text{рад}}$), времени внутренней конверсии в S_0 ($\tau_{\text{вк}}$) и интеркомбинационной конверсии в нижнее триплетное состояние T_1 ($\tau_{\text{инкк}}$), а также от времени фотохимической реакции ($\tau_{\text{фр}}$), проходящей в состоянии S_1 , и от процесса тушения S_1 -состояния примесями ($\tau_{\text{туш}}$). Величина ϕ_f определяется соотношением:

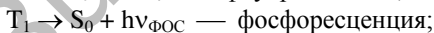
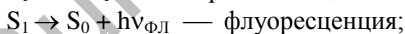
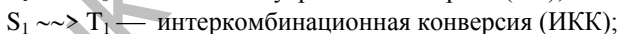
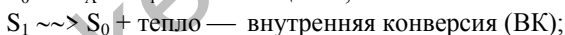
$$\phi_f = 1/\tau_{\text{рад}} + 1/\tau_{\text{вк}} + 1/\tau_{\text{инкк}} + 1/\tau_{\text{фр}} + 1/\tau_{\text{туш}}. \quad (2)$$

Величины $\tau_{\text{рад}}$ для флуоресцентного перехода красителей лежат в диапазоне 1-10 нс. Величины $\tau_{\text{рад}}$, $\tau_{\text{вк}}$, $\tau_{\text{икк}}$, $\tau_{\text{фр}}$, $\tau_{\text{туш}}$ зависят от строения молекулы, типа растворителя, температуры раствора и др.

В процессах поглощения и испускания света органическими молекулами существенная роль принадлежит триплетным состояниям. Активное участие этих состояний в процессах внутри- и межмолекулярной деградации электронного возбуждения, их доминирующая роль во многих фотореакциях вызывают постоянный научный интерес к исследованию свойств триплетных состояний. Спиновой запрет на переходы $S_1 \rightsquigarrow T_1$, приводит к малым значениям вероятности интеркомбинационной конверсии. Скорость этого перехода увеличивается в результате спин-орбитального взаимодействия. Вероятность спин-орбитального взаимодействия зависит от строения молекулы, в частности, от распределения электронной плотности в возбужденной молекуле. Спин-орбитальное взаимодействие растет под действием включенных в состав молекулы «тяжелых» атомов. Скорость интеркомбинационной конверсии увеличивается также в растворителях, молекулы которых содержат «тяжелые» атомы такие как Br, I.

В отсутствие тушителей деградация триплетного состояния молекул может происходить в результате трех внутримолекулярных процессов и одного межмолекулярного, обусловленного ТТА. К внутримолекулярным переходам относятся внутренняя конверсия (ВК) и колебательная релаксация молекул в основное электронное состояние (S_0) и интрекомбинационный переход из триплетного (T_1) в синглетно-возбужденное состояние (S_1) (рис. 1). Эффективность указанных процессов зависит от квантовых выходов интеркомбинационных переходов, величины энергии расщепления между триплетным (T_1) и синглетным (S_1) уровнями энергии [2-5].

Схема генерации и распада нижних возбужденных состояний молекулы красителя следующая:



$T_1 \rightsquigarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{зф}}$ — термоактивированная замедленная флуоресценция;

$T_1 + T_1 \rightarrow [T\dots T] \rightarrow S_1 + S_0 \rightarrow 2S_0 + h\nu_{\text{Азф}}$ — замедленная флуоресценция аннигиляционного типа.

1.2 Аннигиляция электронных возбуждений в конденсированных молекулярных средах

Эффективность большинства аннигиляционных процессов в значительной степени зависит от свойств среды. Возможность электронного возбуждения мигрировать в среде является одним из путей осуществления реакции ТТА, так как короткодействующий обменный механизм ($R=3-15 \text{ \AA}$) определяет пространственную зону расположения реагентов. В противном случае будут аннигилировать только те триплетные комплексы столкновения, которые окажутся в случайном контакте после окончания возбуждения и в дальнейшем процесс ТТА не получит развития. Этим и обусловлена роль матрицы в формировании комплексов столкновения.

В работах [6,7] изложено большое число экспериментальных результатов, полученных по исследованию влияния свойств среды на межмолекулярные пути размена энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Работы [7-9] посвящены миграции энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.

Аннигиляция триплетных экситонов в молекулярных кристаллах осуществляется согласно следующей схеме [10]:



где S_n - синглетный экситон, который в дальнейшем релаксирует в нижнее синглетно-возбужденное состояние, а затем распадается. Результатом распада является появление замедленной флуоресценции (ЗФ). Кинетика затухания ЗФ определяется конкуренцией моно- и бимолекулярных процессов, которые описываются уравнением, определяющим изменение во времени концентрации триплетных экситонов $[T]$ [10]:

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_1[T] - k_{\text{анн}}[T]^2, \quad (4)$$

где k_1 - константа скорости мономолекулярной гибели триплетных экситонов; $k_{\text{анн}}$ - константа скорости полной бимолекулярной аннигиляции. Решение уравнения (4) имеет следующий вид [10]:

$$[T] = \frac{k_1[T_0]}{(k_1 + k_{\text{анн}}[T_0])} \exp(k_1 t) - k_{\text{анн}}[T_0], \quad (5)$$

где $[T_0]$ - концентрация триплетных экситонов в начальный момент времени.

Полная интенсивность аннигиляционной ЗФ будет равна

$$I_{DF} = \frac{1}{2} \varphi_f P_s k_{\text{анн}} [T]^2 \quad (6)$$

где φ_f - квантовый выход флуоресценции; p_s -доля актов аннигиляции триплетных экситонов, приводящих к образованию синглетных экситонов.

При низких мощностях возбуждающего излучения дезактивация триплетных экситонов может определяться процессами первого порядка, т.е. $k_I \gg k_{ann}[T]$. В этом случае триплетный экситон распадается по экспоненциальному закону со скоростью k_I , которая определяется из кинетики затухания ЗФ

$$I_{DF} = \frac{1}{2} \varphi_f p_s k_{ann} [T_0]^2 \exp(-2k_I t), \quad (7)$$

По наклону кривой зависимости $\ln(I_{DF})$ от t можно определить время жизни триплетного экситона.

При больших концентрациях триплетных экситонов их гибель может полностью определяться бимолекулярным процессом. Тогда второй член уравнения (4) превышает скорость распада первого порядка. В этих условиях решение уравнения имеет вид:

$$\frac{1}{[T]} = k_{ann} t - \frac{1}{[T_0]} \quad (8)$$

Отсюда следует, что интенсивность ЗФ на начальном этапе будет спадать как $I_{DF} \sim t^{-2}$, т.е.

$$\frac{1}{\sqrt{I_{DF}}} - \frac{1}{\sqrt{I_{DF_0}}} = \left\{ \frac{k_{ann}}{\sqrt{1/2 \varphi_f p_s k_{ann}}} \right\} (t - t_0) \quad (9)$$

В этом случае вид кинетической кривой затухания ЗФ будет определяться значением параметров $[T_0]$, k_I и k_{ann} (см. формулу 7). В предельных случаях слабого и сильного возбуждений кинетика затухания будет иметь либо вид экспоненты, либо гиперболы.

При описании свойств неупорядоченных систем и их структуры, используют подход, который рассматривает эти системы как фрактальные [11]. Теория фракталов нашла применение при рассмотрении фотопроцессов в структурно неупорядоченных материалах [12, 13]. Кинетика затухания АЗФ в таких системах является нелинейной, а скоростные коэффициенты перестают быть константами и становятся параметрами, зависящими от времени.

В работе [14] при изучении миграции энергии возбуждения в неупорядоченных системах было показано, что вероятность захвата возбуждения ловушкой зависит от концентрации молекул донора в системе. Вероятность захвата возбуждения вблизи точки критической концентрации резко возрастает. Согласно этой модели такое поведение системы [15]

обусловлено возникновением в системе бесконечного кластера молекул, по которым происходит миграция энергии.

Бесслером с сотрудниками [16, 17] были детально изучены спектрально-кинетиические свойства тонких аморфных пленок некоторых органических соединений. В исследованиях использовался метод время-разрешенной спектроскопии. Было установлено, что перенос энергии триплетного возбуждения в органических аморфных системах является дисперсионным (зависящим от времени) и может быть объяснен в рамках стохастической модели. Стохастическая модель рассматривает разупорядочение энергии состояний, а не структурное разупорядочивание, хотя физически первое есть следствие второго.

В работах Р. Копельмана с сотр. [12-14, 18, 19] применительно к спектроскопии неупорядоченных сред использовали идеи теории фракталов. Физическим проявлением фрактальности полимеров и адсорбатов является временная зависимость константы скорости случайных блужданий электронного возбуждения на дальних временах затухания. Эта зависимость дается выражением вида:

$$K(t) \sim t^{-h}, \quad (10)$$

где $h=1-f$, $0 < h < 1$; $2f=ds$; ds - спектральная размерность пространства; f -фрактальная размерность. Величина h определяет степень локальной гетерогенности среды.

Спектральную размерность пространства можно определить при образовании бесконечного кластера из молекул и динамических кластеров с "протеканием" (перколяцией) [19-21], когда обменные взаимодействия охватывают все центры и ловушки. Применение фрактальной кинетики позволяет объяснить отклонения экспериментальных результатов от уравнения формальной кинетики (4).

Неэкспоненциальное затухание аннигиляционной ЗФ с учетом соотношения, описывающего возникновение синглетных состояний в процессе ТТА во фрактальном пространстве запишется в следующем виде:

$$dS/dt \sim T^2 t^{-h}, \quad (11)$$

где S и T - концентрации возбужденных синглетных и триплетных молекул соответственно. С учетом того, что интенсивность аннигиляционной ЗФ $I_{DF} \sim dS/dt$, а фосфоресценции $I_{PH} \sim T$, то из уравнения (11) следует:

$$I_{DF}/I_{PH} \sim t^{-h} \quad (12)$$

Таким образом, полученное выражение (12) позволяет экспериментально определить параметр гетерогенности среды h , и связанную с ним спектральную размерность, которая является «суперуниверсальной» величиной для фрактального кластера.

Оценка параметра h при различных концентрациях исследуемых образцов позволила вычислить пороговую концентрацию, определяющую переход поведения системы от классического к строго фрактальному [22, 23]: значения $h \rightarrow 1$ характеризуют блуждания в "миниклстерах", в то время как $h=0$ соответствует движениям в локально однородных средах (эвклидовом пространстве). В работе [24], проведенная оценка параметров h (или f) подтвердила, что в зависимости от значений, принимаемых параметром h , можно судить о структурных особенностях рассматриваемых образцов и о том, блуждает ли электронное возбуждение в кластерах или в локально однородном окружении.

В работе [25] проведены измерения кинетики замедленной флуоресценции, обусловленной процессом ТТА возбуждений органических молекул в твердых растворах при импульсном возбуждении. Так, при исследованиях ТТА ароматических молекул в замороженных стеклах при лазерном возбуждении получен степенной закон затухания ЗФ:

$$I_{DF} \sim t^n, \quad (n=0,8-0,9) \quad (13)$$

Показатель степени мало менялся в широком интервале концентрации и температуры. Сопоставление экспериментальных данных и результатов теоретического анализа позволило уточнить значения параметров, определяющих ТТА в исследованных системах. По полученным результатам сделан вывод о том, что ЗФ обусловлена обменно-резонансным взаимодействием в триплетных парах с размерами $R > 20$ нм.

В [26] показано, что экспериментальные данные кинетики затухания хорошо согласуются с предложенной моделью ТТА по индуктивно-резонансному механизму в твердых растворах сложных органических молекул. Предложенная модель основана на предположении, что для веществ с высокой вероятностью процесса ИКК $T_n \rightarrow S_n$, возможна реализация процесса ТТА по индуктивно-резонансному механизму. В рассматриваемом случае процесс ТТА рассматривается как двух стадийный процесс: на первой стадии происходит заселение высоковозбужденных T -состояний $T_1 \rightarrow T_n$, а на второй стадии в результате процесса $T_n \rightarrow S_n \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, возникает аннигиляционная ЗФ.

Выражение для интенсивности аннигиляционной ЗФ (I_{DF}) запишется в следующем [26]:

$$I_{DF}(t) = C_{0f} \varphi_f \frac{\sqrt{\pi(1-\varphi_{ST})} C_{0f}}{\tau C_0} \frac{\exp\left\{-\frac{2t}{\tau} - 2\frac{C_{0f}}{C_0} \sqrt{\pi(1-\varphi_{ST})} (1 - \exp\{-t/\tau\})\right\}}{2\sqrt{\pi(1-\varphi_{ST})} (1 - \exp\{-t/\tau\})} \quad (14)$$

где φ_f - квантовый выход флуоресценции; $C_0 = (4/3 \pi R_0^3)^{-1}$ - критическая концентрация. R_0 является критически расстоянием процесса ТТА, и дается в виде:

$$R_0^6 = \frac{9000 Ln10 \Phi^2 \phi_{\text{ФОС}}}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int F(\nu) \varepsilon(\nu) \nu^{-4} d\nu \quad (15)$$

где $F(\nu)$ - нормированный спектр фосфоресценции; $\varepsilon(\nu)$ - спектр T_1 - T_n поглощения; Φ - ориентационный фактор; $\phi_{\text{ФН}}$ - квантовый выход фосфоресценции в отсутствии тушения; N_A - число Авогадро.

Выражение (14) получено в предположении, что вклад ТТА в скорость опустошения триплетных состояний мал. Учитывая допущения, сделанные при выводе выражения (14), авторы пришли к решению, что данная модель может правильно описывать процессы, происходящие в структурах с жестко закрепленными положениями реагирующих молекул, находящихся на больших расстояниях друг от друга.

В работе [27] предложена математическая модель кинетики затухания замедленной флуоресценции, учитывающая статистический разброс констант скоростей дезактивации аннигилирующих пар из-за различного расстояния и ориентации молекул. Проведено сравнение с моделью, основанной на пропорциональности интенсивности замедленной флуоресценции квадрату концентрации триплетных молекул. Проанализированы экспериментальные данные по кинетике затухания замедленной флуоресценции ароматических молекул в твердых растворах.

Так, в работе [28] детально рассмотрена математическая модель кинетики затухания замедленной флуоресценции ароматических молекул в стеклообразных матрицах. Согласно им интенсивность замедленной флуоресценции пропорциональна числу пар N триплетно-возбужденных молекул. После прекращения возбуждения убыль триплетно-возбужденных пар осуществляется двумя способами – непосредственно за счет процесса триплет-триплетной аннигиляции или за счет внутримолекулярной дезактивации триплетного возбуждения хотя бы одной из молекул, входящих в пару.

Затухание замедленной флуоресценции происходит по закону:

$$I_{DF} = I_0 \exp[-(k_{ann} + 2k_t)t] \quad (16)$$

где I_0 – интенсивность АЗФ в начальный момент регистрации; k_{ann} – аннигиляционная константа затухания; $\tau_{tr} = 1/k_t$ – время жизни молекул в триплетном состоянии в отсутствие аннигиляции.

Как отмечают авторы [28], выражение (16) справедливо в том случае, если k_{ann} является одинаковой величиной для всех пар. По их мнению, в реальных системах существует статистический разброс как по расстояниям между молекулами, так и по их ориентации. Вследствие этого k_{ann} имеет статистический характер, в результате чего кинетика затухания замедленной флуоресценции будет многоэкспоненциальной.

С учетом этого закон затухания замедленной флуоресценции будет выглядеть:

$$I(t) = \frac{I_0}{(\alpha_2 - \alpha_1)t} [\exp(-\alpha_1 t) - \exp(-\alpha_2 t)] \quad (17)$$

Величина α_1 соответствует наиболее слабому взаимодействию в паре, что наблюдается в случае $k_{ann} \ll k_{tr}$. Исходя из этого, величина α_1 может быть определена как:

$$\alpha_1 = 2/\tau_{tr} \quad (18)$$

Кинетики, полученные на основании многоэкспоненциальной модели, удовлетворительно описывают затухание замедленной флуоресценции органических молекул в твердых растворах.

Модель статической аннигиляции триплетных возбуждений развита в работе [29]. Согласно ей вероятность осуществления элементарного акта ТТА в единицу времени $U(r)$ экспоненциально зависит от расстояния между центрами локализации электронных возбуждений (обменное взаимодействие) [29, 30]:

$$U(r) = U_0 * \exp[-2(r - r_0)/L] \quad (19)$$

С ростом величины r величина взаимодействия (19) порождает иерархию реакционных зон [29, 30]. Первыми вступают в реакцию "тесные" пары возбужденных молекул и лишь затем - последовательно - более удаленные. В этом случае описание кинетики аннигиляции на основе уравнений формальной кинетики невозможно. Для этой цели применяется аппарат многочастичных функций распределения $f_s(r_1, r_2, \dots, r_s, t)$ [29], задающих плотности вероятности реализации s -частичной (r_1, r_2, \dots, r_s) -конфигурации в момент времени t . В этом случае наблюдаемая ЗФ определяется интегралом от числа пар T -центров, взвешенных с соответствующими константами скорости реагирования $U(r)$:

$$I_{DF}(t) = 1/2 \phi_f p_s \int U(r) f_2(r, t) d^3r \quad (20)$$

где ϕ_f -квантовый выход флуоресценции; p_s - доля актов аннигиляции триплетов, приводящих к образованию синглетных экситонов.

На примере анализа кинетики ЗФ эритрозина в полимерных матрицах в [31] показано, что неэкспоненциальное затухание присутствует уже на двухчастичном уровне анализа. Учет трехчастичных корреляций позволяет объяснить зависимость кинетики ЗФ от энергии накачки.

В случае, когда геометрический объем системы, в котором протекает фотореакция, достаточно мал, использование классических уравнений формальной кинетики недопустимо. В таких системах фотореакция не может

рассматриваться как процесс, протекающий в бесконечном объеме с постоянной средней плотностью молекул. Подобные системы известны как системы с ограниченной геометрией. В качестве примера можно упомянуть мицеллы и визикулы [32-34], полимеры [35], цеолиты [36], пористые стекла [37] и наночастицы [38, 39]. Общим для них является то, что собственный объем реагентов сопоставим с объемом микрореактора, в котором протекает реакция. Каждый такой микрореактор включает лишь небольшое число реагирующих молекул. Кинетика бимолекулярных химических реакций в системах с ограниченной геометрией отличается от классической кинетики химических реакций в гомогенных системах, включающих микроскопическое число реагентов.

В последнее время значительный интерес исследователей проявляется к изучению нового класса систем с ограниченной геометрией – коллоидным полупроводниковым наночастицам, размеры которых меняются в пределах десятка нанометров. В этом диапазоне размеров наблюдается переход свойств наночастиц от молекулярных к макроскопическим, характерным для твердых тел [40-42]. Наночастицы являются перспективными объектами для сенсбилизации широкозонных полупроводников в системе преобразования солнечной энергии [43]; предполагается их использование в системах детоксикации сточных вод [44, 45]. Ключевую роль в этих приложениях наночастиц играют поверхностные процессы. Однако кинетика поверхностных реакций в наносистемах изучена недостаточно. Остаются невыясненными, в частности, границы применимости в наносистемах кинетических уравнений, полученных для неограниченной поверхности. Иными словами, не ясно, начиная с каких размеров наночастицу следует считать объектом, для которого уже неприменимы классические кинетические уравнения. В работе [40] получены для реакций на поверхности наночастиц дискообразной формы.

В работе [45] рассмотрены границы применимости кинетических уравнений, справедливых на неограниченной плоскости, для описания процессов переноса электрона и энергии на поверхности «плоских» наночастиц. Установлено, что использование классических уравнений химической кинетики для определения параметров процессов допустимо вплоть до характеристик линейных размеров наночастиц, в 2-7 раз превышающих размеры реагирующих молекул. Использование классических уравнений химической кинетики при меньших размерах наночастиц приводит к существенным ошибкам в величинах кинетических характеристик процессов. Проведен анализ применимости кинетических уравнений, полученных для реакции на поверхности ограниченного круга для описания кинетики процессов переноса электрона и энергии на поверхности наночастиц квадратной и сферических форм. Показано, что для таких наночастиц использование кинетических уравнений полученных для процессов на поверхности ограниченного круга приводит лишь к незначительным погрешностям в величинах расчетных параметров процессов.

Влияние размерности системы на триплет-триплетную аннигиляцию теоретически изучено в линейных цепях, наночастицах и периодических

решетках в системах с размерностями 1D, 2D и 3D [46, 47]. Авторы рассматривают динамику процесса (ТТА) как функцию размера, скорости миграции возбуждения и скорости аннигиляции возбуждения. Было показано, что обычно наблюдаемая замедленная флуоресценция, фосфоресценция, и триплет-триплетное поглощение хорошо описывается моноэкспоненциальной зависимостью затухания (замедленная флуоресценция) или суммой двух экспонент (фосфоресценция и триплет-триплетное поглощение). В последнем случае, первый член описывает распад доменов с одним электронным возбуждением, второй член отражает дезактивацию доменов, содержащих только два возбуждения. В случае замедленной флуоресценции, первый член является обычно незначительным (за исключением случая мономолекулярной термоактивационной замедленной флуоресценции), вклад второго члена доминирующий. Во всех случаях более высокие члены бесконечного разложения в ряд, описывающие домены, содержащие три, или больше, возбуждения, распадаются намного быстрее и могут быть опущены. В работе [47] авторы, используя метод Монте-Карло, рассчитали вероятности аннигиляционных процессов, зависимости константы ТТА как функции размера, скорости миграции возбуждения и скорости аннигиляции возбуждения для одно-, двух-, трех- размерных систем. Интенсивность замедленной флуоресценции определяется [47]:

$$I_{DF} = I_0 \exp(-2kt - \gamma t) \quad (21)$$

где γ - константа ТТА, k - константа мономолекулярного распада, константа γ для одномерной системы равна:

$$\gamma = \pi^2 / M^2 \quad V/W \geq 0,5, \quad V/W \geq 0,5 \quad (22)$$

V - пространство экситонной аннигиляции; M - функция размера, в случае двумерной системы:

$$\gamma_{sq} = \frac{20,7(V/W)^{1,5} * W}{2 + (V/W)^{1,5} * M^2 (2 \ln M - 1 + 1/\sqrt{M})}, \quad 10 < V/W > \infty \quad (23)$$

для трехмерной системы:

$$\gamma_{cub} = \frac{19,5(V/W)^{0,93} * W}{2 + (V/W)^{0,93} * M^3}, \quad 1 < V/W > \infty \quad (24)$$

Несмотря на наличие множества работ, посвященных исследованию путей дезактивации триплетных состояний люминофоров, недостаточно исследована проблема влияния структуры среды, природы примесных центров и релаксационных процессов на спектрально-кинетические свойства люминесценции.

1.3 Свойства монослоев люминофоров на границе раздела фаз

Знание фотофизических свойств пленок люминофоров представляет актуальный научный и практический интерес при создании оптических средств записи и отображения информации [48, 49], в микро- и нанооптоэлектронике [50-52], для решения проблем преобразователей солнечной энергии [53], при конструировании сенсоров [53, 54, 55] и т.д.

Органические красители благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам являются важным и широко применяемым в технике классом соединений со сложным молекулярным строением. Красители способны эффективно преобразовывать поглощаемую световую энергию в излучение другой длины волны или в другие формы энергии.

В твердых тонких пленках молекулы органических красителей плотно упакованы, в результате чего их оптические свойства осложняются межмолекулярными взаимодействиями. Все фотопроцессы в этом случае протекают в супрамолекулярных системах: молекулярных и агрегированных формах красителей. В отличие от мономерных молекул фотопроцессы в агрегатах изучены недостаточно. С другой стороны, эти исследования являются весьма актуальными и перспективными при создании нанокompозитных материалов с заданными фотофизическими свойствами. Прогнозируемая ориентация молекул люминофоров в ЛБ пленках позволяет, выбирая молекулы с определенной химической структурой, формировать молекулярные комплексы с известной геометрией, и, следовательно, прогнозировать физические и химические свойства данных систем.

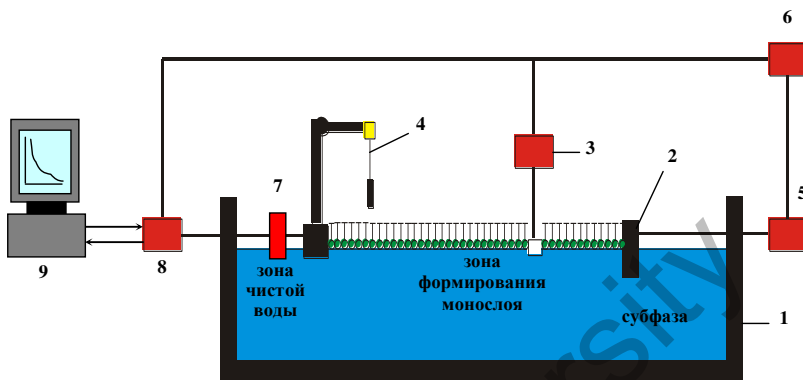
Используемая в работе автоматизированная установка «Ванна Ленгмюра-Блоджетт» (рисунок 2) предназначена для получения пленок Ленгмюра и получения тонких пленок амфифильных органических молекул на твердых подложках методом вертикального лифта.

Сама ванна изготовлена из политетрафторэтилена (фторопласта). Фторопласт является химически инертным материалом. Барьеры также изготовлены из гидрофобного фторопласта. Установка расположена на виброзащитном основании.

Управление процессом нанесения пленок осуществляется с помощью системы управления, которая работает как в автономном режиме, так и от внешнего компьютера (9). Система проводит измерение поверхностного натяжения в диапазоне от 0 до 100 мН/м (с точностью 0,1 %), измерение рабочей площади ванны (с точностью 0,1%), автоматическую регулировку заданного поверхностного натяжения, отсчет заданного числа слоев при нанесении, а также вывод измеряемых величин на экран монитора.

Для измерения поверхностного давления в монослое в установке Ленгмюра-Блоджетт используется датчик поверхностного давления – электронные весы Вильгельми. Действие датчика основано на принципе измерения усилия, необходимого для компенсации воздействия на пластинку

Вильгельми силы поверхностного давления в монослое на границе раздела «субфаза-газ».



1 – ванна; 2 – подвижный барьер; 3 – весы Вильгельми; 4 – устройство перемещения подложки; 5 – блок управления подвижным барьером; 6 – блок синхронизации; 7 – блок управления движением подложки; 8 – модуль управления установкой; 9 – компьютер.

Рис. 2. Схема установки для нанесения пленок методом Ленгмюра-Блоджетт

Для получения π -A-изотерм средняя площадь на одну молекулу в монослое A определяется посредством измерения площади поверхности S , занятой слоем, (рабочая площадь ванны), и поверхностной концентрацией молекул n :

$$A = S/n, \quad (25)$$

где n определяется как

$$n = (N_A \cdot b \cdot g) / (100 M), \quad (26)$$

где: N_A – число Авогадро; b – количество нанесенного раствора в граммах; g – весовая концентрация вещества в растворе; M – молекулярный вес используемого вещества.

При оценке средней площади A_{cp} на одну молекулу в монослое экстраполяция участка изотермы приводит к увеличению погрешности. Проведенные многократные измерения π -A изотерм монослоев нескольких представителей гомологического ряда насыщенных карбоновых кислот, а также некоторых амфифильных органических люминофоров показали совпадение с известными литературными данными для соответствующих соединений и

позволили оценить ошибку измерений: истинное значение A определяется выражением $A_{\text{ср}} = A_{\text{изм}} \pm 5\text{\AA}$.

В качестве субфазы использовалась бидистиллированная деионизованная вода с удельным сопротивлением $R = 18 \text{ МОм/см}$. Чистота воды контролировалась по величине поверхностного давления, которое при 20°C должно составлять $72,8 \text{ мН/м}$ [56]. Перенос монослоев на подложки осуществлялся по Y-типу вертикальным методом при постоянном давлении. Постоянное давление поддерживалось с помощью блока синхронизации движения барьера и показаний весов Вильгельми. Значение поверхностного давления, при котором проводился перенос монослоя на подложку, определяется по π - A изотерме. Скорость движения барьера при измерении изотермы сжатия и переносе монослоя на подложку составляла 1 мм/с . Скорость движения пластинки через монослой составляла $0,02 \text{ мм/с}$. В качестве подложек использовались прямоугольные пластинки из плавленного нелюминесцирующего кварца.

При получении пленок ЛБ использовался синтезированный амфифильный полимер poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) (PDAM), полученный в результате циклополимеризации гидрофобно замещенного диалиламина с малеиновой кислотой. Синтез и химические характеристики полимера приведены в работах [57, 58]. Структурная формула звена полимера показана на рисунке 3.

PDAM относится к полиамфолитам, т.е. к полимерным соединениям, содержащим группу атомов, которые могут быть акцептором или донором протона в зависимости от pH раствора [59]. Полиамфолит был синтезирован в Институте прикладных полимерных исследований им. Фраунгофера (Германия).

Молекулы ароматических углеводов являются удобными модельными объектами для исследований фотореакций с участием триплетных экситонов. Это связано с тем, что ароматические молекулы имеют высокий квантовый выход в триплетное состояние, а замедленная флуоресценция имеет аннигиляционную природу.

В качестве исследуемых соединений были выбраны молекулы антрацена и 1,2-бензантрацена (1,2-БА). Структурные формулы представлены на рисунке 3. Поскольку использованные в работе ароматические соединения не обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами, то для получения ЛБ пленок мы использовали их смеси с амфифильным полиамфолитом.

Из большого многообразия органических люминофоров можно выделить класс родаминовых красителей, интерес к которым не только не ослабевает, но и постоянно растет в связи с тем, что они эффективно используются в качестве индикаторов в дефектоскопии, в флуориметрии [60], в лазерной технике в качестве активных лазерных сред [61], в биологии и медицине для контрастирования биообъектов [62, 63] и в качестве флуоресцентных зондов [64-67], обладают нелинейными оптическими свойствами [68, 69]. В работе нами использовались гидрофобно-модифицированные красители –

гептадециловые эфиры эозина (ГЭЭ), бенгальской розы (ГЭБР), эфира родамина С (ГЭРС) и нильского красного (НК) (рисунок 4).

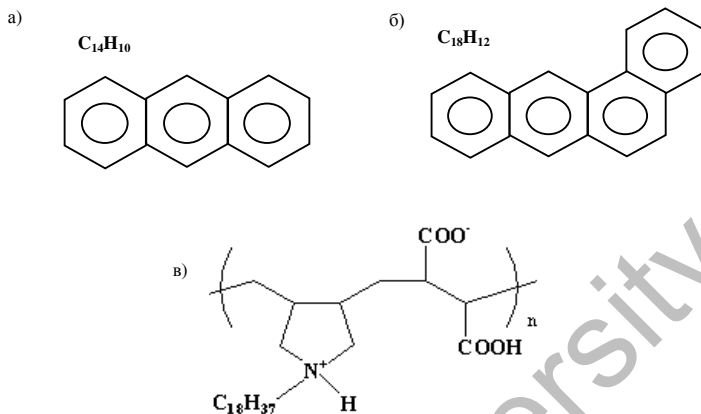


Рис. 3. Структурные формулы антрацена (а); 1,2-бензантрацена (б); амфифильного полиамфолита (в)

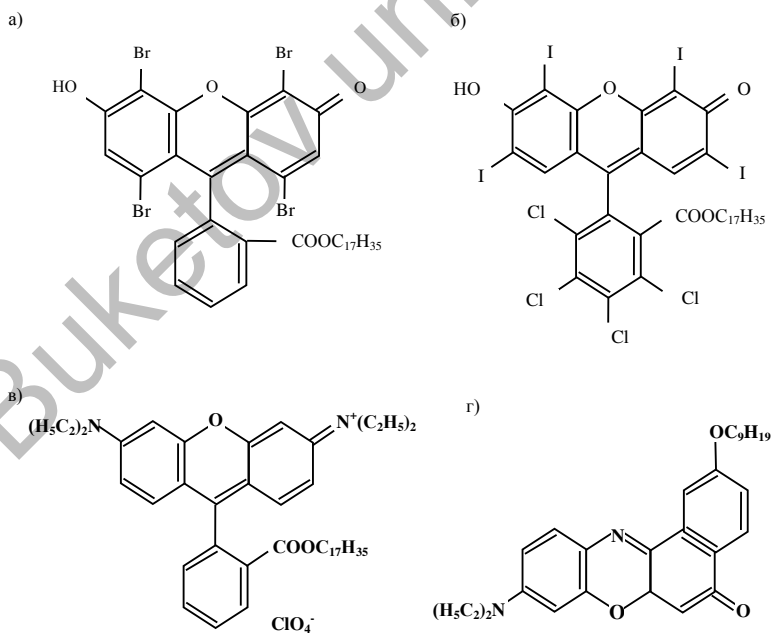
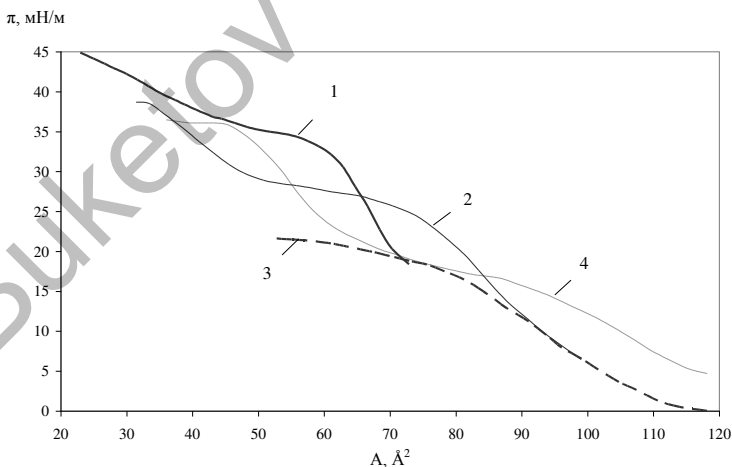


Рис. 4. Структурные формулы амфифильных молекул эозина (а); бенгальской розы (б); родамина С (в) и нильского красного (г)

Указанные люминофоры способны образовывать индивидуальные монослои на поверхности раздела фаз вода-воздух, однако не отличаются высокой стабильностью и плохо переносятся на твердые подложки. В смешанных слоях с указанным полиамфолитом пленки стабилизируются и хорошо переносятся на твердые подложки.

В работах [70, 71], исследованы спектрально-люминесцентные свойства смешанных ЛБ пленок родаминовых и оксазинового красителей со стеариновой кислотой. Установлено, что путем варьирования концентраций молекул красителя в ЛБ пленке и давления переноса, можно изменять их оптические свойства, в частности квантовые выходы флуоресценции. Однако, несмотря на то, что использование жирной кислоты позволило получить более стабильные монослои люминофоров, а, следовательно, и качественные ЛБ пленки, тем не менее, по эксплуатационным свойствам такие пленки уступают мультислойным покрытиям на основе полимеров [72], так как жирные кислоты имеют низкие температуры плавления. ЛБ пленки на основе полимеров или смешанные ЛБ пленки полимеров и люминофоров обладают рядом преимуществ. Прежде всего, это связано с их термической и механической стабильностью, устойчивостью к действию агрессивных сред [73].

На рисунке 5 представлены изотермы сжатия монослоев амфифильный ГЭЭ:полиамфолит на границе раздела воздух-вода, описывающие зависимость поверхностного давления (π) от удельной площади (A), приходящейся на одну молекулу смешанного монослоя.



1 - 10 моль%; 2 - 25 моль%; 3 - 50 моль%; 4 - 75 моль%.

Рис. 5. Изотермы сжатия смешанных монослоев ГЭЭ с амфифильным полиамфолитом

С целью установления возможности поддержания необходимой плотности монослоя в процессе его переноса на твердую подложку устанавливалась стабильность смешанных монослоев двумя способами [74]: в течение часа производилось фиксирование изменения поверхностного давления монослоя при его постоянной площади, а также наблюдение за изменением площади монослоя при постоянном поверхностном давлении. В первом случае при постоянной площади монослоя, содержащего 10 моль% красителя поверхностное давление существенно изменялось в течении первых десяти минут в среднем на 2 мН/м, в дальнейшем поверхностное давление существенно не изменялось. Площадь монослоя при его выдерживании в течение 60 минут при постоянном давлении 33 мН/м не изменялась. При увеличении количества молекул красителя в монослое также не наблюдалось изменения площади монослоя, а поверхностное давление для монослоев, содержащих в своем составе 25, 50 и 75 моль% красителя изменялось в среднем на 1 мН/м в течение часа.

Полученные данные указывают на относительно высокую стабильность исследуемых смешанных монослоев полимера и красителя и на возможность их переноса на поверхность подложки.

Как видно из изотерм, при большом содержании молекул полиамфолита в монослое при его сжатии наблюдается меньшее изменение удельной площади, приходящейся на молекулу в монослое, то есть наиболее плотная упаковка молекул в монослое наблюдается при большом содержании молекул полимера, нежели красителя. Более крутую форму имеет изотерма сжатия монослоя с молярным соотношением молекул красителя и полимера 1:10 (рисунок 5, кривая 1). Давление коллапса монослоя составляет 34 мН/м при удельной площади 88 \AA^2 на молекулу. Площадь определялась из изотермы при экстраполяции кривой на нулевое значение. Для монослоя с содержанием молекул ГЭЭ в количестве 25 моль% (рисунок 5, кривая 2) коллапс монослоя наблюдается уже при 25 мН/м, а предельная площадь равна 110 \AA^2 на молекулу. При дальнейшем увеличении числа молекул люминофора на поверхности субфазы коллапсирование монослоя происходит при меньших давлениях: $\pi = 20 \text{ мН/м}$ с $A = 114 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ и $\pi = 14 \text{ мН/м}$ с $A = 134 \text{ \AA}^2$ при соотношениях краситель: полиамфолит 50:50 (рисунок 5, кривая 3) и 75:25 (рисунок 5, кривая 4) соответственно, а также, наблюдается более пологий ход изотерм, что свидетельствует о наличии перехода монослоя от жидкорастянутого к более конденсированному состоянию в диапазоне давлений от 5 до 10 мН/м, тогда как для монослоя с 10 моль% ГЭЭ данного процесса не наблюдалось.

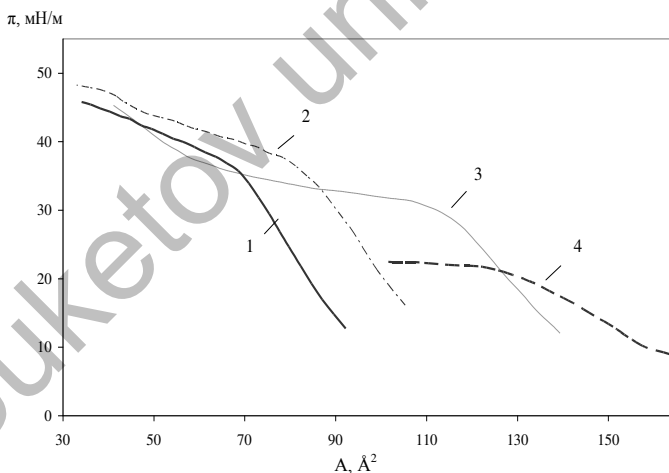
Уменьшение давление коллапса, наличие отличных от других фазовых состояний монослоя при изменении соотношения компонентов смеси свидетельствует о более эффективном размещении молекул красителя между пустотами образованными неэффективно упакованными цепями полимера. То есть, увеличение плотности упаковки молекул красителей и полимера в смешанных монослоях можно объяснить размещением молекул красителя между неэффективно упакованными октадециловыми радикалами полимера

или перегруппировкой гидрофильных частей полимера в результате сильного электростатического взаимодействия между анионными группами полимера и катионами красителя [75].

Рассмотрим свойства ЛБ пленок ГЭБР. На рисунок 6 представлены изотермы сжатия монослоев ГЭБР – полиамфолита на границе раздела воздух-вода, описывающих зависимость поверхностного давления (π) от удельной площади (A), приходящейся на одну молекулу смешанного монослоя.

Для концентраций красителя от 10 моль% до 75 моль% была проведена проверка стабильности смешанных монослоев на границе воздух-вода. При фиксированной постоянной площади монослоя, содержащего 10 моль% и 25 моль% красителя поверхностное давление изменялось не значительно в течении часа в среднем на 1 мН/м. Для монослоя, содержащего 50 моль% и 75 моль% красителя поверхностное давление практически не изменялось. Измерения изменения площади монослоя при постоянном поверхностном давлении показали, что для всех концентраций красителя – полимера величина площади остаётся практически неизменной.

Полученные данные указывают на относительно высокую стабильность исследуемых смешанных монослоев полимера и красителя и на возможность их переноса на поверхность подложки.



1 - 10 моль%; 2 - 25 моль%; 3 - 50 моль%; 4 - 75 моль%.

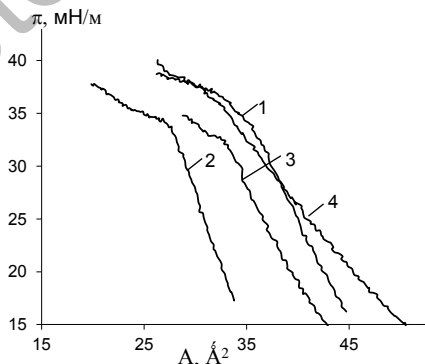
Рис. 6. Изотермы сжатия смешанных монослоев ГЭБР с амфифильным полиамфолитом

Как видно из изотерм, наиболее плотная упаковка молекул в монослой наблюдается при большем содержании молекул полимера, нежели красителя. Более крутую форму, характеризующуюся меньшим уменьшением площади

монослоя при увеличении давления, имеет изотерма сжатия монослоя с молярным соотношением молекул красителя и полимера 1:10 и 1:3 (рисунок 6, кривая 1 и 2). Давление коллапса монослоя при 10 моль% красителя составляет 36 мН/м при удельной площади 105 \AA^2 на молекулу, определенной из изотермы при ее экстраполяции на нулевое значение. Для монослоя с содержанием молекул красителя в количестве 25 моль% (рисунок 6, кривая 2) коллапс монослоя наблюдается при 38 мН/м, а предельная площадь равна 128 \AA^2 на молекулу. При дальнейшем увеличении числа молекул люминофора на поверхности субфазы коллапсирование монослоя происходит при меньших давлениях: $\pi = 30 \text{ мН/м}$ с $A = 125 \text{ \AA}^2$ /молекулу и $\pi = 20 \text{ мН/м}$ с $A = 167 \text{ \AA}^2$ при соотношениях краситель: полимер 50:50 (рисунок 6, кривая 3) и 75:25 (рисунок 6, кривая 4) соответственно. Ход изотермы для соотношения 50:50 имеет более пологий ход по сравнению с изотермами соотношений 10:90 и 25:75. Наиболее пологой является изотерма соотношения 75:25.

Уменьшение давление коллапса, наличие отличных от других фазовых состояний монослоя при изменении соотношения компонентов смеси говорит о более эффективном размещении молекул красителя между пустотами образованными неэффективно упакованными цепями полимера при увеличении молекул полимера. То есть, увеличение плотности упаковки молекул красителей и полимера в смешанных монослоях можно объяснить размещением молекул красителя между неэффективно упакованными октадециловыми радикалами полимера или перегруппировкой гидрофильных частей полимера в результате сильного электростатического взаимодействия между анионными группами полимера и катионами красителя [76].

Изотермы сжатия смешанных монослоев ГЭРС и полимера в зависимости от концентрации родамина приведены на рисунке 7.



1 - 10 моль %; 2 - 25 моль %; 3 - 50 моль %; 4 - 75 моль %.

Рис. 7. Изотермы сжатия двухкомпонентных монослоев, содержащих амфифильный полиамфолит и ГЭРС при различных концентрациях люминофора

Как видно из изотерм сжатия смешанных монослоев красителя и полиамфолита, практически при всех соотношениях, кроме 75 моль % ГЭРС путем сжатия монослоя возможно добиться достаточно плотной упаковки молекул в монослой. Об этом можно судить по крутому подъему изотерм. Для монослоя 10 моль % используемых ГЭРС и полиамфолита давление коллапса составляло около 35 мН/м при удельной площади 86 \AA^2 на молекулу, для 25 моль % - 34 мН/м при 63 \AA^2 , при соотношении 50 моль % давление коллапса равно 33 мН/м при удельной площади на молекулу 80 \AA^2 , тогда как для 75 моль % красителя в полимере точка перегиба соответствует 36 мН/м при удельной площади на молекулу 90 \AA^2 .

Поверхностное давление начинает увеличиваться при меньших удельных площадях, приходящихся на одну молекулу. Увеличение плотности упаковки молекул красителей и полиамфолита в смешанных монослоях можно объяснить размещением молекул красителя между неэффективно упакованными октадециловыми радикалами полимера или перегруппировкой гидрофильных частей полимера в результате сильного электростатического взаимодействия между анионными группами полимера и катионами красителя [77].

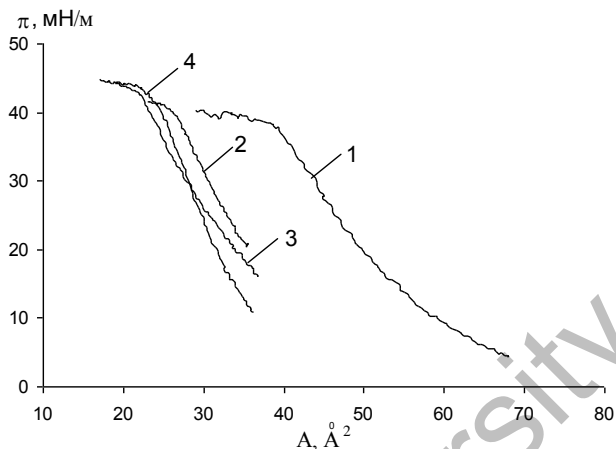
На рисунке 8 представлены изотермы сжатия смешанных монослоев полиамфолита и НК. Кривая 1 демонстрирует сжатие монослоя чистого полиамфолитного полимера.

Для монослоя с содержанием молекул люминофора 10 моль% (рисунок 8, кривая 2) газовой фазы не наблюдалось. Изначально при сжатии монослой находится в жидкой фазе. Непродолжительное жидкорастянутое состояние реализуется в диапазон давлений от 20 до 25 мН/м с удельной молекулярной площадью равной 47 \AA^2 , которое сменяется жидкоконденсированным (π от 25 мН/м, $A = 43 \text{ \AA}^2$), который коллапсирует при 40 мН/м. Смешанный монослой переносился на кварцевую пластинку при давлении 36 мН/м.

При сжатии жидкорастянутого монослоя с 25 моль% (рисунок 8, кривая 3) содержанием люминофора, в диапазоне поверхностных давлений от 16 до 30 мН/м и с удельной площадью на молекулу в монослое равной 48 \AA^2 , монослой переходит в жидкокристаллическую фазу, которая коллапсирует при 43 мН/м. Площадь, занимаемая молекулой или мономерным остатком полимера в данном состоянии равна 38 \AA^2 . Перенос пленки на поверхность подложки происходил при 38 мН/м.

Изотерма сжатия монослоя с содержанием красителя 50 моль% (рисунок 8, кривая 4) также свидетельствует о достаточно эффективной упаковке молекул в монослое. В данном случае наблюдается переход от жидкорастянутой плёнки (при $\pi = 11\text{-}20$ мН/м, $A = 42 \text{ \AA}^2$) к жидкоконденсированному (π от 20 мН/м, $A = 38 \text{ \AA}^2$). Коллапс монослоя наблюдался при 43 мН/м. На поверхность твердой подложки пленка переносилась при давлении 38 мН/м.

Изотермы по своей форме, наклону и смене фазовых состояний весьма близки как друг к другу, так и к кривой чистого амфифильного полиамфолита, однако характеризуются меньшими значениями удельной молекулярной площади, что говорит о более эффективной упаковке молекул в пределах смешанного монослоя, чем для монослоя полимера.



1 - 0 моль %; 2 - 10 моль %; 3 - 25 моль %; 4 - 50 моль %.

Рис. 8. Изотермы сжатия двухкомпонентных монослоев, содержащих амфифильный полиамфолит и НК при различных концентрациях люминофора

В экспериментах проведены исследования поведения смешанного монослоя, состоящего из ароматических молекул антрацена и амфифильного полиамфолита на границе раздела фаз вода-воздух. Смешанный монослой формировался на поверхности субфазы путем растекания двухкомпонентного хлороформного раствора при соотношении ароматический углеводород – полиамфолит 3:1

В среднем, для монослоя с исследуемыми углеводородами поверхностное давление изменялось на 2 мН/м в течение 60 минут. Полученные данные свидетельствуют о высокой стабильности изучаемого двухкомпонентного монослоя.

На рисунке 9 приведена изотерма сжатия двухкомпонентного монослоя, содержащего амфифильный полиамфолит и антрацен в соотношении (3:1) на границе раздела фаз, описывающая зависимость поверхностного давления (π) от площади на мономерный остаток (A).

При сжатии пленки образуется довольно компактный монослой, о чем свидетельствует отсутствие пиков и плато, помимо точки перегиба, соответствующей его коллапсированию, т.е. нарушению упорядоченной структуры. Изначально жидкорастянутая пленка ($\pi = 5 - 8$ мН/м), состоящая из молекул антрацена и полимера, при сжатии монослоя переходит в жидкоконденсированное состояние при поверхностном давлении от 8 до 35 мН/м с давлением коллапса 35 мН/м и удельной площадью молекул 33 \AA^2 . Перенос монослоя на подложку из нелюминесцирующего кварца осуществлялся вертикальным методом при постоянном поверхностном

давлении $\pi = 34$ мН/м с удельной площадью, приходящуюся на звено полимера $A = 32 \text{ \AA}^2$.

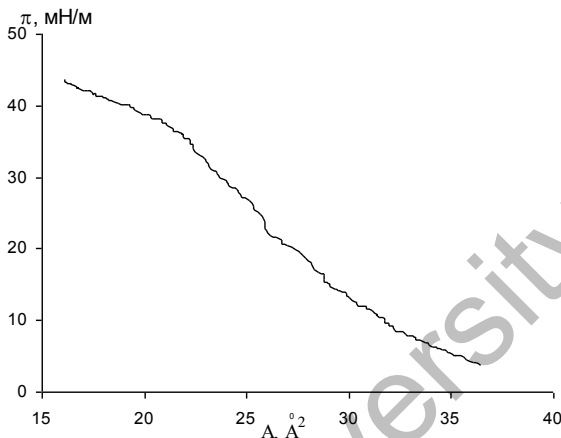


Рис. 9. Изотерма сжатия двухкомпонентного монослоя, содержащего амфифильный полиамфолит и антрацен в соотношении (3:1)

Коэффициент переноса пленки, определенный в результате наблюдения за величиной смещения барьера, которая пропорциональна площади перенесенного монослоя, равен 0,74.

Изотерма сжатия смешанного монослоя, состоящего из молекул 1,2-БА и амфифильного полиамфолита на границе раздела фаз представлена на рисунке 10.

При сжатии пленки также образуется довольно компактный монослой. Изначально жидкорастянутая пленка ($\pi = 2 - 14$ мН/м), состоящая из молекул 1,2-БА и полимера, при сжатии монослоя при поверхностном давлении от 14 мН/м переходит в жидкоконденсированное состояние с давлением коллапса 48 мН/м и удельной площадью молекул 43 \AA^2 .

Перенос монослоя на твердую подложку осуществлялся при постоянном поверхностном давлении $\pi = 44$ мН/м с удельной площадью, приходящуюся на звено полимера $A = 37 \text{ \AA}^2$. Коэффициент переноса пленки равен 0,98, т.е. монослой практически полностью переносится с поверхности субфазы на твердую подложку.

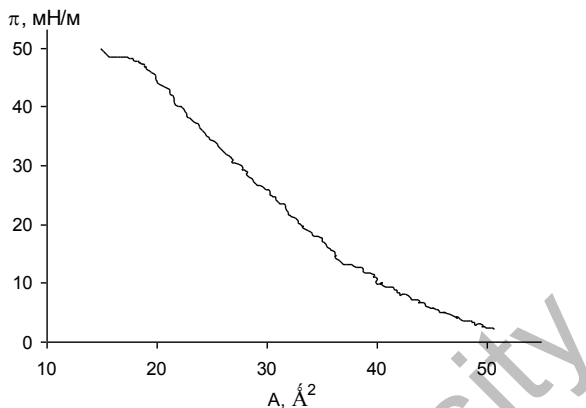


Рис. 10. Изотерма сжатия двухкомпонентного монослоя, содержащего амфифильный полиамфолит и 1,2-БА в соотношении (3:1)

1.4 Концентрационная зависимость электронных спектров поглощения и флуоресценции пленок Ленгмюра-Блоджетт ксантовых красителей

Ранее в работах [78-80] были исследованы спектрально-люминесцентные свойства смешанных ЛБ пленок родаминовых красителей со стеариновой кислотой. Установлено, что путем варьирования концентрации молекул красителя в пленке и давления переноса, можно изменять их оптические свойства, в частности квантовые выходы флуоресценции. Однако несмотря на то, что использование жирной кислоты позволило получить более стабильные монослои люминофоров, а следовательно, и более качественные ЛБ пленки, тем не менее по эксплуатационным свойствам такие пленки уступают мультислойным покрытиям на основе полимеров, так как жирные кислоты имеют низкие температуры плавления. ЛБ пленки на основе полимеров или смешанные ЛБ пленки на их основе обладают рядом преимуществ. Прежде всего, это связано с их термической и механической стабильностью, устойчивостью к действию агрессивных сред [81, 82].

В настоящем параграфе приготовлены ЛБ пленки нового амфифильного полиамфолита, полученного в результате циклополимеризации гидрофобно замещенного диалиламина с малеиновой кислотой [83-87], а также смешанные ЛБ пленки ГЭЭ и ГЭБР с гидрофобно-модифицированным полиамфолитом [88-92]. Приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств молекул красителей в ЛБ пленках при различных концентрациях люминофора и полимера.

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводились на автоматизированной спектрально кинетической установке с

регистрацией в режиме счёта фотонов. Блок схема экспериментальной установки представлена на рисунке 11. Она включает в себя следующие узлы: компьютер, генератор В-332, блок управления монохроматором, плата счета фотонов М8784, фотоэлектронный умножитель Н7421 (Hamamatsu), вакуумметр ВИТ-3, дифракционный монохроматор МСД-1, азотный криостат с исследуемым образцом, обтюратор, оптипару, дифференциальную медь-константановую термопару, вольтметр В7-21А, импульсный газовый лазер Илги-503.

Установка позволяет проводить следующие виды измерений:

- запись спектра люминесценции при стационарном возбуждении;
- запись спектра возбуждения при стационарном фотовозбуждении;
- запись "временных" спектров долгоживущей люминесценции;
- измерение кинетики затухания долгоживущей люминесценции при лазерном возбуждении и при возбуждении импульсной лампой.

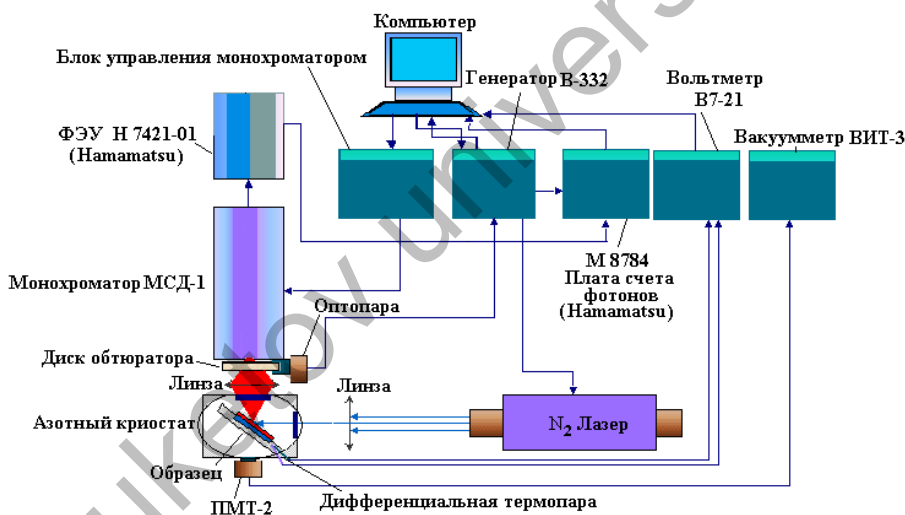


Рис. 11. Блок схема экспериментальной установки

При определении ошибки измерения констант скоростей дезактивации триплетных состояний люминофоров на данной установке проводились многократные измерения кинетики затухания свечения. Далее из экспоненциальной части полученных кинетических кривых вычислялась константа скорости затухания сигнала. После этого определялась среднее значение и дисперсия значений. При определении погрешности измерения использовался метод Стьюдента. Полученная таким образом ошибка измерения составляет 1%.

Диск обтюлятора служит для отсеечения сигнала быстрой (обычной) флуоресценции и предотвращения "засветки" и перегрузки ФЭУ в момент действия возбуждающего света.

Оптопара осуществляет генерацию синхронизирующих импульсов для запуска генератора В-332 в момент закрытия входной щели монохроматора, является каналом синхронизации установки.

Генератор В-332 обеспечивает синхронизацию импульсного источника возбуждения с регистрирующей частью установки.

Плата счета фотонов М8784 осуществляет сбор и передачу данных, полученных во время эксперимента в компьютер.

Блок управления монохроматором обеспечивает управление шаговыми двигателями монохроматора МСД-1 посредством компьютера.

На установке предусмотрено использование нескольких типов источника возбуждения. Импульсные лазеры: ИЛГИ-503, АТС-350. Стационарные источники возбуждения: ртутная лампа ДРТ-230, галогеновая лампа КГМ-200.

При проведении температурных измерений цифровой вольтметр В7-21, совместно с дифференциальной медь-константановой термопарой образуют систему пассивного контроля температуры.

Установка работает следующим образом. Исследуемый образец располагается в азотном криостате. Криостат снабжён дифференциальной термопарой и датчиком вакуумма (ПМТ-2). Люминесценция исследуемого образца, проходя прорезь диска обтюлятора, фокусируется конденсорной линзой на входной щели монохроматора МСД-1. Фотоэлектронный умножитель Н7421-01 (НАМАМАТСУ), совместно с платой счёта фотонов М8784 (НАМАМАТСУ), составляют приемно-регистрирующую часть установки. Монохроматор МСД-1 управляется специально разработанным блоком, посредством последовательного порта компьютера. На каркасе крепления диска обтюлятора установлена оптопара. Оптопара синхронизирует систему регистрации установки с импульсным источником возбуждения, при регистрации сигналов длительной люминесценции. Импульсы оптопары отслеживаются синхронизирующим генератором В-332, который запускает импульсный лазер в момент закрытия входной щели монохроматора диском обтюлятора. Начало регистрации сигнала длительной люминесценции от момента окончания длительности лазерного импульса составляет 1мкс. Управление режимом работы генератора В-332 и сбор данных с платы счета фотонов М8784 осуществляет специализированная компьютерная программа. Программа написана на языке программирования С++.

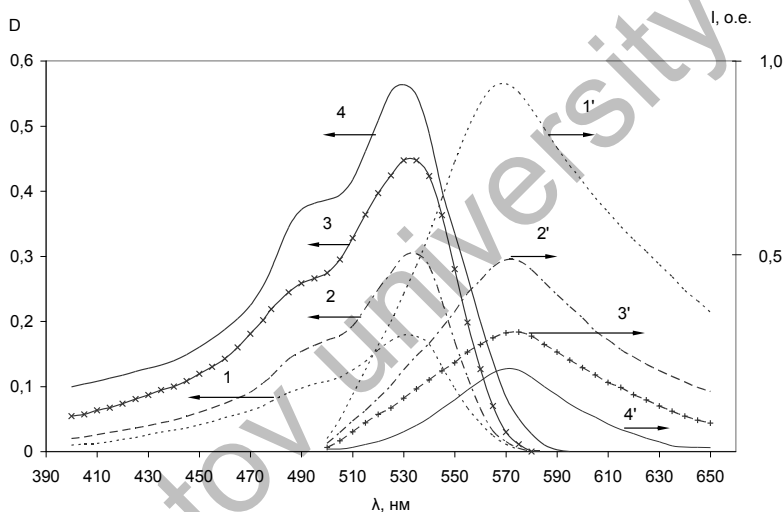
Установка отградуирована по спектральной чувствительности с помощью стандартной лампы, работающей при цветовой температуре $T=2200$ К. Общее управление экспериментальной установкой и обработка данных осуществляется персональным компьютером

Спектры поглощения и флуоресценции смешанных ЛБ пленок ГЭЭ и полимера показаны на рисунке 12. Полосы поглощения пленок сдвинуты в длинноволновую область по сравнению со спектром поглощения этанольного раствора ($\lambda_{\max}^{\text{нозл}} = 520$ нм). Из таблицы 1 видно, что сдвиг составляет примерно 10

нм. Из данных таблицы 1 также следует, что полосы поглощения пленок значительно уширены по сравнению со спиртовыми растворами ($\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{полн} = 28$ нм).

Полуширина спектров увеличивается с ростом концентрации красителя в пленке. Из рисунков также видно, что с ростом концентрации заметно растет поглощение на длине волны 494 нм. При концентрации 75 моль% отчетливо проявляется новая полоса поглощения.

Спектры флуоресценции также сдвинуты в красную область спектра и уширены (таблица 1) по сравнению со спиртовыми растворами ($\lambda_{\max}^{фл} = 548$ нм, $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{фл} = 33$ нм).



1 - 10 моль%; 2 - 25 моль%; 3 - 50 моль%; 4 - 75 моль%.

Рис. 12. Спектры поглощения (1-3) и флуоресценции (1'-4') смешанных ЛБ пленок ГЭЭ и полиамфолита при изменении концентрации красителя

Наибольшее значение квантового выхода свечения имеет пленка с концентрацией 10 моль%. Дальнейшее увеличение доли молекул красителя в монослое приводит к тушению флуоресценции.

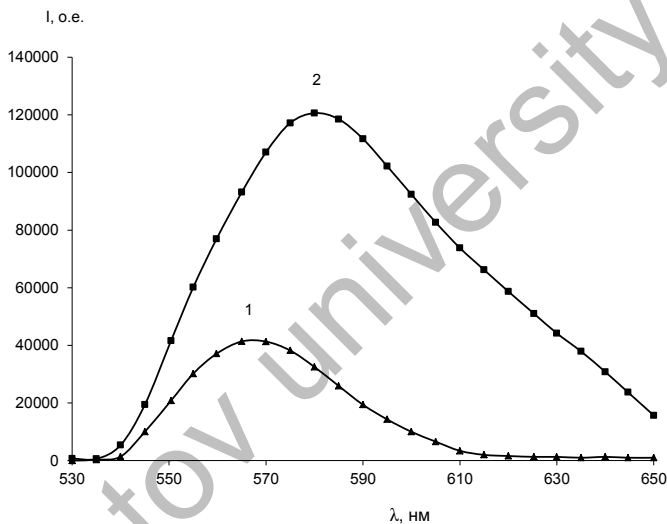
Анализ полученных данных позволяет утверждать (рисунок 12), что в смешанных ЛБ пленках ГЭЭ и амффильного полимера оптически активными центрами являются мономеры и димеры, которые формируют наблюдаемые спектры поглощения и флуоресценции.

На рисунке 13 представлены спектры флуоресценции ЛБ пленок ГЭЭ ($C=10$ моль%) при понижении температуры. При $T=90$ К интенсивность свечения растет, а максимум спектра сдвигается в длинноволновую область. Низкотемпературный спектр обусловлен свечением агрегатов красителя.

Таблица 1

Характеристики спектров поглощения и флуоресценции смешанных ЛБ пленок ГЭЭ и полиамфолита

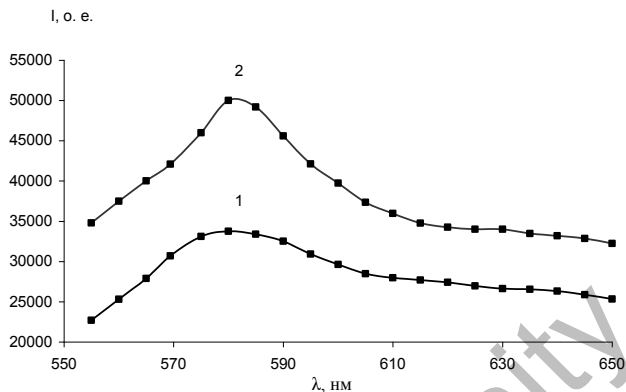
Концентрация красителя, моль%	$\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{фл}}$, нм	$\frac{I_{\text{мон}}^{\text{max}}}{I_{\text{димер}}^{\text{max}}}$
10	529	66	569	95	1,79
25	532	63	572	82	1,93
50	533	75	574	87	1,94
75	531	75	570	96	1,95



1 - 293К; 2 - 90К.

Рис. 13. Влияние температуры на спектр флуоресценции ЛБ пленки ГЭЭ

Для концентрации 50 моль% спектр свечения при комнатной температуре принадлежит агрегатам красителя. Поэтому понижение температуры приводит лишь к росту интенсивности свечения без изменения положения полосы (рисунки 14).



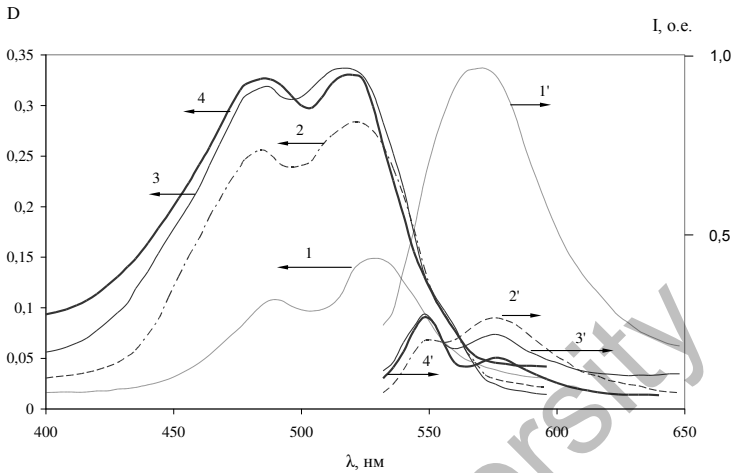
1 - 293 К; 2 - 90 К.

Рис. 14. Спектр флуоресценции ЛБ пленки ГЭЭ

Спектры поглощения и флуоресценции ГЭБР приведены на рисунке 15, а характеристики спектров приведены в таблице 2. Из рисунка видно, что спектр поглощения пленки с концентрацией красителя 10 моль% состоит из двух полос с максимумами на 526 нм и 489 нм. Увеличение концентрации приводит к росту оптической плотности в обеих полосах. Длины волн максимумов спектров практически не изменяются. Вместе с тем происходит изменение величины оптической плотности. С ростом концентрации поглощение пленки на длине волны 486 нм существенно возрастает по сравнению с поглощением на длине волны 526 нм. Полуширина спектров поглощения пленок почти в два раза больше, чем полуширина спектра этанольного раствора (таблица 2).

Наблюдаемое поведение спектров поглощения и флуоресценции свидетельствует о том, что в ЛБ пленках ГЭБР и полиамфолита наблюдаются молекулярная агрегация. При этом полученные агрегаты обладают люминесцентной способностью, что хорошо видно из спектров пленок с концентрацией 50 и 75 моль%.

Спектры флуоресценции также сдвинуты и уширены по сравнению со спиртовыми растворами. Наибольшую интенсивность свечения имеет пленка с концентрацией 10 моль%. Увеличение концентрации люминофора приводит к тушению свечения. Следует отметить, что спектры свечения пленок с концентрациями 50 и 75 моль% состоят из двух полос.



1 - 10 моль%; 2 - 25 моль%; 3 - 50 моль%; 4 - 75 моль%.

Рис. 15. Спектры поглощения (1-3) и флуоресценции (1'-4') смешанных ЛБ пленок ГЭБР и полиамфолита при изменении концентрации красителя

Таблица 2
Характеристики спектров поглощения и флуоресценции смешанных ЛБ пленок ГЭБР и полиамфолита

Концентрация красителя, моль%	$\lambda_{\max}^{\text{погл}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{фл}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{фл}}$, нм	$\frac{I_{\max}^{\text{мон}}}{I_{\max}^{\text{димер}}}$
10	526	74	568	59	1,29
25	520	90	575	65	1,11
50	519	96	575	55	1,06
75	517	104	576	45	1,01

Итак, на основании полученных данных можно сделать вывод, что концентрационные изменения спектрально-люминесцентных характеристик ЛБ пленок молекул красителей ГЭЭ и ГЭБР обусловлены преимущественно процессами агрегации.

2 ОСОБЕННОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

2.1 Миграция триплетных возбуждений в гибридных ленгмюровских пленках красителей и полиамфолитного полимера

В процессах поглощения и испускания света органическими молекулами существенная роль принадлежит триплетным состояниям. Активное участие этих состояний в процессах внутри- и межмолекулярной деградации электронного возбуждения, их доминирующая роль во многих фотореакциях вызывают постоянный научный интерес к исследованию свойств триплетных состояний.

Спектральные и кинетические свойства длительной фотолюминесценции смешанных ЛБ пленок децилового эфира озина и пальмитиновой кислоты изучались в [93]. Показано, что вид кинетической кривой замедленной флуоресценции определяется процессами триплет-триплетной аннигиляции ТТА и триплет-синглетной интеркомбинационной конверсии ИКК $T_1 \rightarrow S_1$. Неэкспоненциальность начальной части кинетики фосфоресценции связана с доминирующим вкладом ТТА в гибель триплетных молекул. Экспериментальные данные обсуждаются с позиций обменно-резонансного и индуктивно-резонансного механизмов аннигиляции.

В настоящем параграфе приведены результаты исследования механизма дезактивации триплетных состояний в смешанных ЛБ пленках ксантеновых красителей и полиамфолитного полимера. Как было отмечено выше, ЛБ пленки полиамфолитного полимера обладают более высокой механической и термической прочностью по сравнению с пленками жирных кислот, что связано с особенностями структуры полимерных пленок. Можно ожидать, что распределение молекул красителей в монослое с макромолекулами полимера будет носить более выраженный кластерный характер в отличие от смешанных монослоев красителей и жирных кислот [94]. Это может оказать влияние на вероятность внутри- и межмолекулярных каналов распада Т-состояний красителей.

Для изучения вопроса о свойстве длительной люминесценции амфифильного полимера допированного молекулами ксантеновых красителей были проведены эксперименты по влиянию температуры на интенсивность и кинетику замедленной флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции (ФОС) с пленками амфифильного ГЭЭ и ГЭБР. Выбор данных люминофоров связан с тем, что их молекулы содержат тяжелые атомы, которые усиливают интеркомбинационные переходы. Смешанные пленки люминофоров и амфифильного полимера были приготовлены стандартным способом. Концентрация красителя в пленке составлял 10 моль%, 25 моль% и 50 моль%. Фотовозбуждение пленок осуществлялось в длинноволновой полосе поглощения излучением лазера АТС-350 с длиной волны генерации 532 нм.

Измерения интенсивности свечения проводились через 200 мкс после окончания лазерного импульса.

При фотовозбуждении ЛБ пленок ГЭЭ наблюдается длительное свечение с максимумами на 560 нм и 700 нм. Свечение с максимумом на 560 нм следует отнести к ЗФ, а свечение с максимумом на 700 нм относится к фосфоресценции красителя (рисунок 16).

Кинетика затухания ФОС и ЗФ представлена на рисунке 17. При низких концентрациях красителя в пленке кинетика затухания ФОС описывается экспоненциальной функцией.

Увеличение концентрации красителя выше 10 моль% приводит к отклонению от экспоненциальности на начальных участках кинетических кривых ($t < 0,5$ мс). Отклонение от экспоненциального закона затухания начального участка кривой затухания усиливалось по мере увеличения концентрации красителя.

Детальный анализ кинетики затухания фосфоресценции показал, что неэкспоненциальный участок кривой затухания хорошо описывается степенной зависимостью вида $I_{PH} \sim t^{-n}$, а на дальних временах ($t > 0,5$ мс) наблюдается экспоненциальный распад. Длительность свечения, вычисленная по экспоненциальной части кривых затухания составляет 3,7, 2,5, 2,3 мс соответственно для концентрации красителя 10, 25 и 50 моль%.

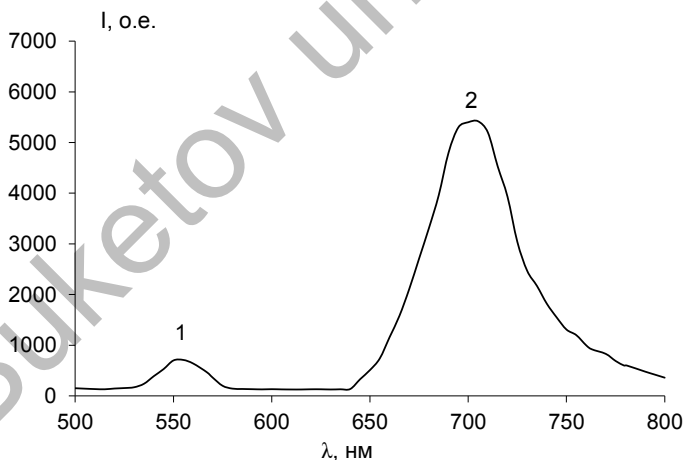


Рис. 16. Спектр длительного свечения ЛБ пленки ГЭЭ

Полученные данные показывают, что увеличение числа молекул красителя в монослое приводит к уменьшению времени жизни триплетного состояния. В то же время показатель степенной функции, описывающей начальную стадию кинетики фосфоресценции, возрастает с увеличением концентрации.

Кинетика затухания ЗФ ЛБ пленок состоит из не экспоненциальной начальной части и экспоненциальной части кривой на больших временах

(рисунок 17). Времена жизни, рассчитанные из дальневременной экспоненциальной части кривой затухания ЗФ, составляют 3, 2,8, 2,3 для 10, 25 и 50 моль% соответственно.

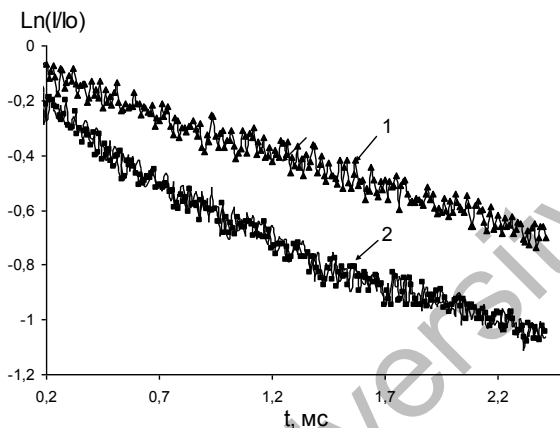


Рис. 17. Кинетика затухания флуоресценции (1) и ЗФ (2) ЛБ пленок ГЭЭ, С=10 моль%, Т=90 К

На рисунке 18 показана температурная зависимость интенсивности ЗФ (кривая 1) и ФОС (кривая 2). ФОС показывает экспоненциальное тушение с ростом температуры, что свидетельствует о мономолекулярном характере распада триплетных состояний ГЭЭ в ЛБ пленке. Для ЗФ интенсивность также падает с ростом температуры. Однако характер тушения существенно отличается от тушения флуоресценции.

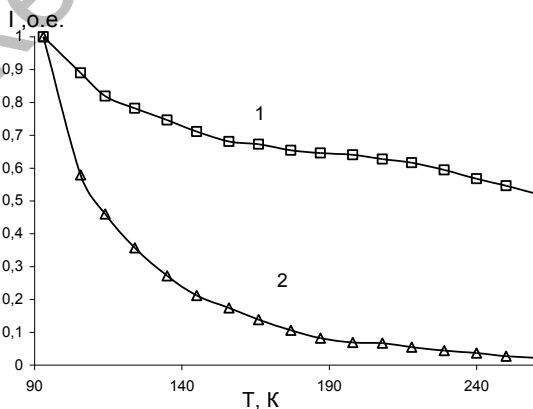


Рис. 18. Температурное тушение ЗФ (1) и ФОС (2) ГЭЭ

Зависимость времени жизни ФОС от температуры (рисунок 19, кривая 1) является экспоненциальной, тогда как у ЗФ (рисунок 19, кривая 2) «экспоненциальность» наблюдается в интервале от 90 до 140 К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому сокращению длительности ЗФ, что, видимо, связано с усилением миграции триплетных экситонов.

Паркером с сотр. [95] детально исследованы свойства нижнего триплетного состояния эозина. Показано, что дезактивация T_1 -состояния при комнатной температуре приводит к появлению фосфоресценции и ЗФ, обусловленной термической активацией обратной ИКК из T_1 в S_1 -состояние. Понижение температуры уменьшала интенсивность термоактивационной ЗФ. В жидких и твердых растворах эозина кроме термоактивационной ЗФ наблюдается и аннигиляционная ЗФ [96-99].

В согласно с приведенными данными можно утверждать, что наблюдаемое при низких температурах экспоненциальное затухание ЗФ на больших временах ($t > 0,5$ мс) с временем жизни равной времени жизни фосфоресценции свидетельствует о существовании процесса синглет-триплетной ИКК $T_1 \rightarrow S_1$ у молекул эозина при $T=90$ К. Начальные части кинетики затухания ЗФ и ФОС, описываемые степенной зависимостью, отражает наличие процесса ГТА в ЛБ пленках [100]. Практически одинаковый показатель экспоненты долговременной части кинетики затухания ЗФ и ФОС свидетельствует о наличии процесса ИКК из T_1 в S_1 -состояние ГЭЭ при $T=90$ К. Причиной этого является неоднородное уширение триплетных уровней вследствие структуризации ЛБ пленки [101]. Температурная зависимость ЗФ также свидетельствует о мономолекулярной и бимолекулярной природе наблюдаемого свечения.

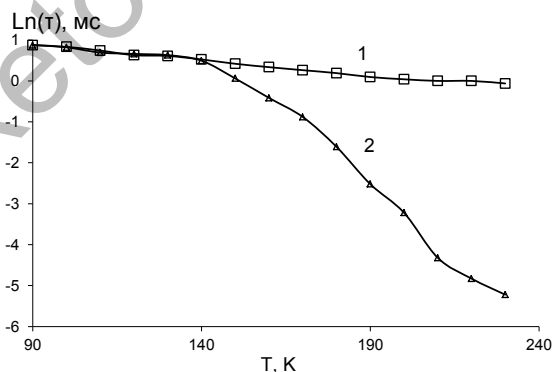


Рис. 19. Зависимость времени жизни ФОС (1) и ЗФ (2) эозина от температуры пленки

Таким образом, проведенные исследования показывают, что дезактивация триплетных состояний в ЛБ пленках ГЭЭ происходит в результате моно- и

бимолекулярных процессов. Эффективность этих процессов определяется неоднородным уширением триплетных уровней вследствие локальной нано- и микро неоднородности структуры ЛБ пленки. При низких температурах ($T=90$ К) интенсивность ЗФ в основном определяется обратной интерконверсией из T_1 в S_1 состояние. В других средах (жидкие растворы, полимерная матрица) при таких температурах, как правило, термоактивационная ЗФ эозина не наблюдается, т.к. тепловой энергии оказывается недостаточно, что преодолеть потенциальный барьер между T_1 и S_1 уровнями. В ЛБ пленках из-за локальной неоднородности устанавливается такое распределение T_1 и S_1 уровней, что становятся возможными переходы триплетных молекул в возбужденное синглетное состояние с последующим излучением света. При $T=90$ К происходит и аннигиляция триплетных экситонов, о чем свидетельствует неэкспоненциальность начальной части кинетики затухания фосфоресценции и ЗФ.

Вместе с тем, температурные зависимости интенсивности и времени жизни ЗФ существенно отличаются от аналогичных зависимостей для ФОС. Температурные свойства термоактивационной ЗФ (ИКК $T_1 \rightarrow S_1$), как правило, совпадают с температурными свойствами ФОС. Поэтому следует предположить, что отличия температурной зависимости ЗФ и ФОС связаны с аннигиляцией триплетных экситонов, протекающей на временах $t > 0,5$ мс. Увеличение температуры приводит как к усилению эффективности обратной интерконверсии из T_1 в S_1 состояние, так и к росту вероятности парной встречи экситонов из-за увеличения длины их свободного пробега. Природа ЗФ будет определяться конкуренцией моно- и бимолекулярных процессов.

Проведем анализ кинетических кривых длительной люминесценции в рамках существующих моделей. Начальные участки наблюдаемых кривых аппроксимируются степенной функцией $I_{\text{ЗФ}} \sim t^{-n}$ (рисунок 20).

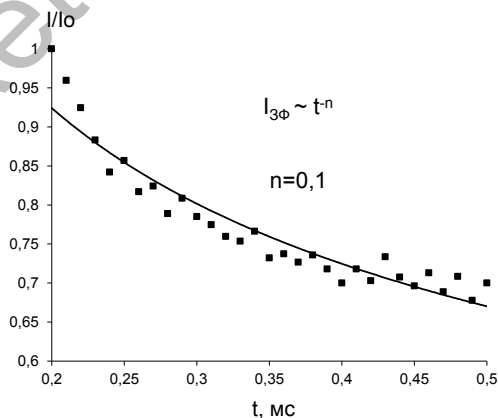


Рис. 20. Аппроксимация степенной функцией $I_{\text{ЗФ}} \sim t^{-n}$ начальной части кинетики затухания ЗФ ЛБ плёнки ГЭЭ, $C=25$ моль%, $T=90$ К

Повышение концентрации красителя в пленке не влияет на показатель степенной функции. На рисунке 21 показан анализ кинетической кривой в рамках модели случайных блужданий.

График $\ln(I_{3\phi}/I_{\text{Фос}}^2)$ от $\ln(t)$ имеет два линейных участка с разными углами наклона. Увеличение концентрации красителя в ЛБ пленке приводит к росту параметра неоднородности h . Причем наклон дальновременной части (h_2) растет сильнее, чем на начальной части кинетики (таблица 3).

Наличие двух участков кинетической кривой с различными значениями параметра h показывает о наличии в пленках кластеров с различной микроструктурой. Кластеры с h_1 (более однородное распределение молекул) дают вклад в свечение на более ранних временах, а участки с h_2 (более высокая локальная неоднородность распределения частиц) люминесцируют дольше. Увеличение исходной концентрации частиц больше сказывается на структуре кластеров второго типа.

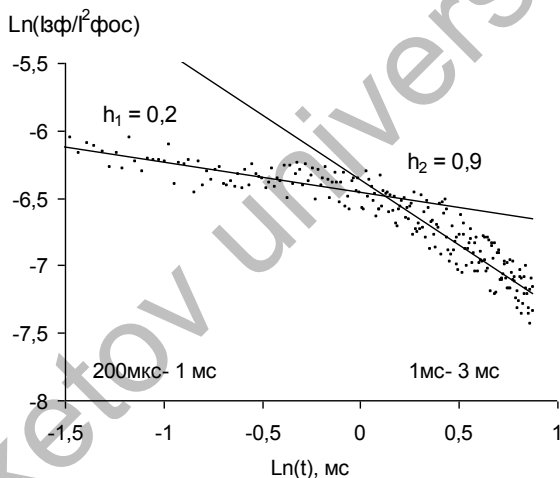


Рис. 21. Описание кинетики затухания ЗФ ЛБ пленки ГЭЭ ($C=25$ моль%) моделью случайных блужданий

Таблица 3

Параметры кинетики затухания ЗФ при разных концентрациях ГЭЭ в ЛБ пленке

Концентрация красителя, моль%	$I \sim t^{-n}$	Значения параметра h	
	n	h_1	h_2
10	0,1	0,2	0,4
25	0,2	0,2	0,9
50	0,2	0,3	1

Квантовый выход в триплетное состояние у молекулы ГЭБР значительно выше, чем у молекулы ГЭЭ. Поэтому можно ожидать генерации большого числа триплетных экситонов в ЛБ пленках ГЭБР по сравнению с пленками ГЭЭ при равных условиях эксперимента. Это может сказаться на усилении парной аннигиляции триплетов. Спектр длительного свечения состоит из полосы ЗФ ($\lambda_{\text{max}}=560$ нм), и полосы ФОС ($\lambda_{\text{max}}=730$ нм) красителя (рисунок 22).

Измерения кинетики затухания длительной люминесценции при $T=90$ К показали, что время жизни ЗФ ($\tau = 1,2$ мс) в 2 раза меньше, чем время жизни фосфоресценции ($\tau = 2,4$ мс) (рисунок 23).

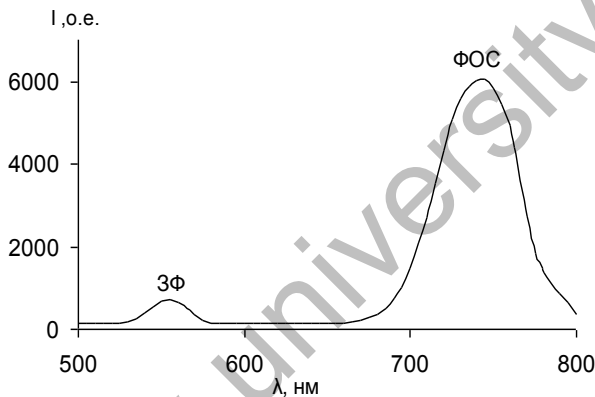


Рис. 22. Спектр длительной люминесценции ЛБ пленки ГЭБР

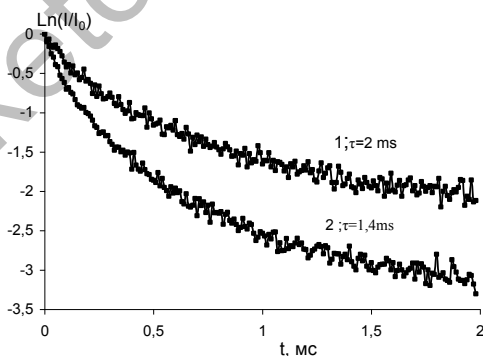


Рис. 23. Кинетика затухания ФОС (1) и ЗФ (2) ЛБ пленок ГЭБР, $C=25$ моль%

Показатель степенной функции, описывающей начальную часть кинетики затухания ЗФ ГЭБР (рисунок 24, таблица 4), выше, чем для озона при той же концентрации красителя в пленке. Все это свидетельствует о том, что в ЛБ

пленках ГЭБР, в отличие от ЛБ пленок на основе эозина, при низких температурах вклад ТТА в формирование кинетики затухания выше [102].

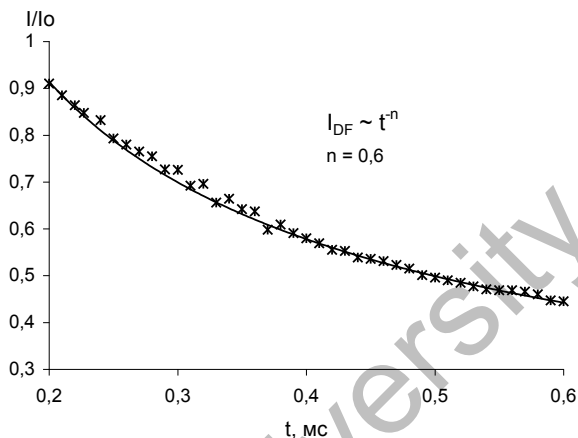


Рис. 24. Аппроксимация степенной функцией $I_{3ф} \sim t^{-n}$ начальной части кинетики затухания 3Ф ЛБ пленки ГЭБР, С=25 моль%, Т=90 К

Таблица 4

Параметры кинетики затухания 3Ф при разных концентрациях ГЭБР в ЛБ пленке

Концентрация красителя, моль%	$I \sim t^{-n}$		Значения параметра h	
	n	h ₁	h ₂	
10	0,3	0,3	0,7	
25	0,6	0,5	0,9	
50	0,6	0,7	1	

Температурные зависимости интенсивностей и времен жизни 3Ф и ФОС аналогичны результатам, полученным для ЛБ пленок ГЭЭ (рисунки 25, 26). Температурная зависимость 3Ф свидетельствует о мономолекулярной и бимолекулярной природе наблюдаемого свечения. Причем вклад термоактивационной 3Ф является доминирующим.

Зависимость времени жизни ФОС от температуры (рисунок 26, кривая 1) является экспоненциальной, тогда как у 3Ф «экспоненциальность» наблюдается в интервале температур от 90 до 150 К.

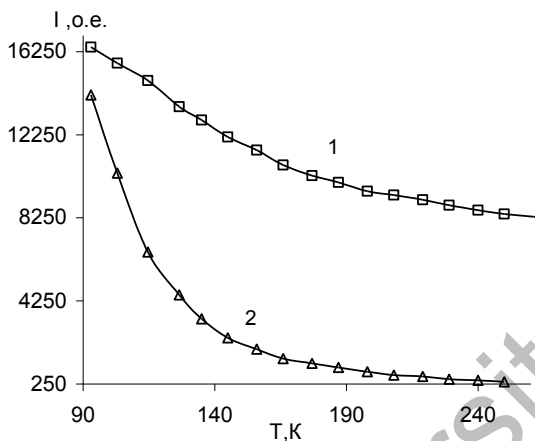


Рис. 25. Температурная зависимость интенсивности свечения ЗФ (1) и ФОС (2) ГЭБР в ЛБ пленке

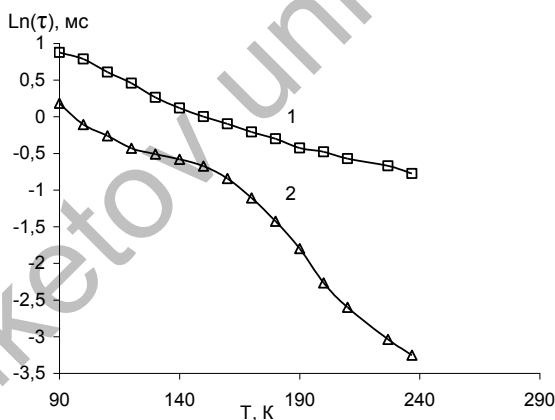


Рис. 26. Температурная зависимость времени жизни (1)-ФОС (2)- ЗФ ГЭБР в ЛБ пленке

Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому сокращению длительности ЗФ, что, видимо, связано с усилением миграции триплетных экситонов.

Обобщая полученные результаты можно заключить, что дезактивация триплетных состояний в ЛБ пленках ксантовых красителей происходит в результате моно- и бимолекулярных процессов. Кинетика ЗФ формируется процессами ТТА и триплет-синглетной ИКК. Нелинейный вид кинетических

кривых фосфоресценции и ЗФ связан с наноструктуризацией пленок. Имеются участки с кристаллоподобным расположением частиц, ТТА которых описывается формально-кинетической моделью. Кроме того, имеются кластеры с неоднородным распределением частиц. Аннигиляция Т-центров в этих кластерах проявляется в кинетике затухания ЗФ на дальних временах. Эффективность миграции экситонов и образование триплетных пар определяется неоднородным уширением триплетных уровней вследствие локальной нано- и микро неоднородности структуры ЛБ пленок. Изменение температуры приводит к перераспределению вероятностей внутри- и межмолекулярных каналов дезактивации триплетных состояний.

2.2 Дезактивация триплетных состояний ароматических молекул в тонких пленках полиамфолитного полимера

В отличие от молекул красителей для молекул ароматических углеводородов типа антрацена энергия расщепления между S_1 и T_1 уровнями составляет более 5000 см^{-1} [103]. Вследствие этого для них термоактивационная ЗФ отсутствует, а наблюдаемая ЗФ имеет аннигиляционную природу.

Исследования динамики электронных возбуждений в гибридных ЛБ пленках ароматических молекул и жирных кислот [62, 63, 104] показали, что основным каналом дезактивации триплетных состояний является ТТА. Установлено, что скорости миграции и длины свободного пробега экситонов зависят от температуры вследствие неоднородного уширения уровней энергии из-за локальной неоднородности структуры ЛБ пленок. В настоящем параграфе приведены результаты исследования дезактивации триплетных возбуждений в тонких пленках полиамфолитного полимера и ароматических молекул, полученных по ЛБ технологии.

Измерения спектров поглощения осуществлялись на установке КСВУ-23, а стационарная флуоресценция исследовалась на автоматизированном спектрофлуориметре. Спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок антрацена при соотношении люминофора и полимера равном 75 моль% показаны на рисунке 27.

На рисунке 28 приведен спектр длительной люминесценции ЛБ пленок антрацена при низкой температуре ($T=80 \text{ K}$). Время измерения сигнала от начала возбуждения составляло 2 мкс, в качестве источника возбуждения использовался азотный лазер ($\lambda_{\text{ген}}=337 \text{ нм}$). В спектре длительной люминесценции наблюдаются полосы мономерной аннигиляционной ЗФ (АЗФ) и свечения эксимеров. Максимумы пиков мономерного излучения приходятся на 420 нм. Максимум пиков эксимерного АЗФ приходится на длину волны 520 нм.

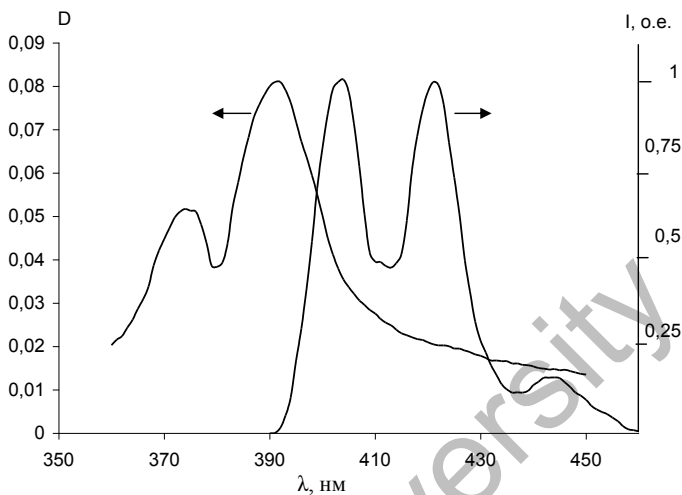


Рис. 27. Спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок антрацена

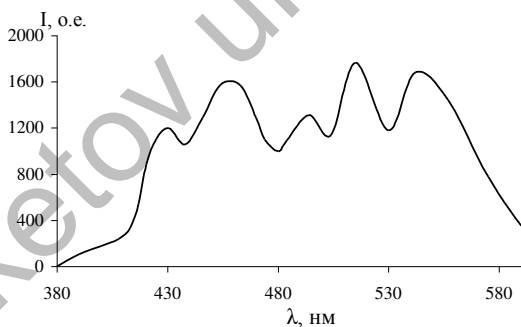
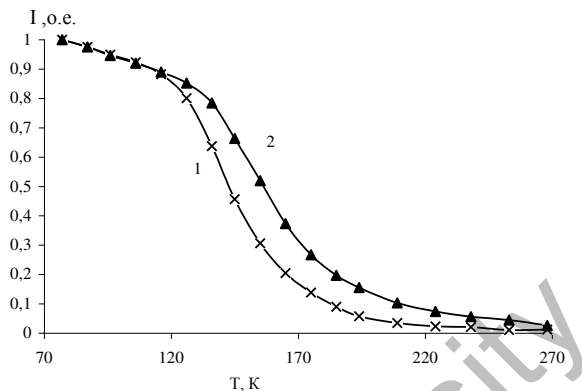


Рис. 28. Спектр длительной люминесценции ЛБ пленок антрацена при $T=80$ К

На рисунке 29 показаны температурные зависимости АЗФ мономеров и эксимеров. Измерение мгновенной интенсивности свечения производилось через 2 мкс после импульса возбуждения. Для пленки антрацена видно, что интенсивность свечения АЗФ мономерной и эксимерной полосы с увеличением температуры уменьшается, в интервалах температур от 80 К до 120 К и от 180 К до 280 К уменьшается не значительно. В интервале температур от 120 К до 170 К интенсивность быстро падает.



1 - 3Ф мономеров ($\lambda=420$ нм); 2 - 3Ф эксимеров ($\lambda=510$ нм).

Рис. 29. Зависимость интенсивности излучения ЛБ пленки антрацена от температуры

На рисунке 30 показана кинетика затухания АЗФ мономерной полосы антрацена при температуре пленки $T=80$ К. В начальные моменты времени ($t < 0,2$ мс) затухание АЗФ хорошо описывается степенной зависимостью вида $I_{DF} \sim t^{-n}$ (рисунок 31).

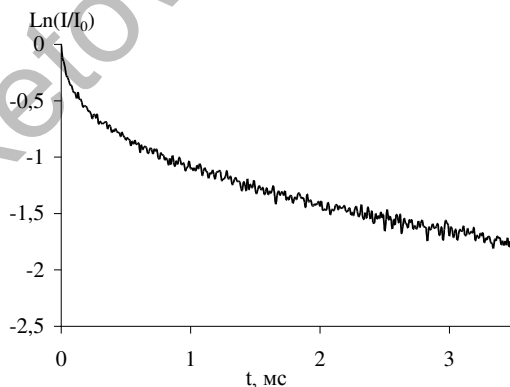


Рис. 30. Кинетика затухания АЗФ ($\lambda=420$ нм) ЛБ пленки «антрацен-полиамфолит»

На дальних временах ($t > 1$ мс) затухание свечения АЗФ приближается к экспоненциальному виду с $\tau_{\text{АЗФ}}=2$ мс.

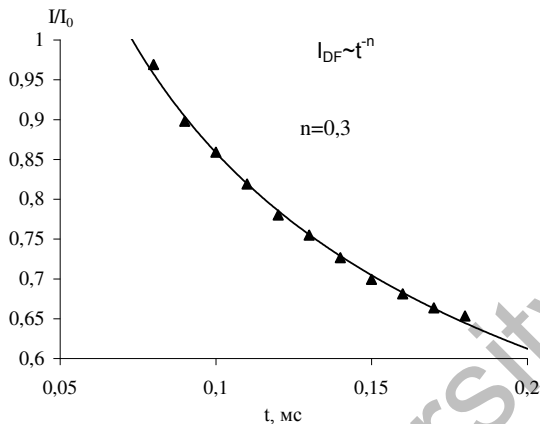


Рис. 31. Аппроксимация степенной функцией $I_{DF} \sim t^{-n}$ начальной части кинетики затухания АЗФ ЛБ пленки антрацена

Значения показателя степени (n) и времена жизни ($\tau_{3Ф}$), вычисленные по экспоненциальной части кинетики затухания для ЛБ пленки антрацена при разных температурах, приведены в таблице 5.

Таблица 5

Вычисленные значения параметров кинетики затухания длительного свечения ЛБ пленки антрацена при различных температурах подложки для мономерной полосы (n_m, τ_m), эксимерной полосы (n_{EX}, τ_{EX})

T, K	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190
$n_{monomer}$	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
τ_m , мс	2	3	2,7	2,6	3	3	3	2,5	-	-	-	-
n_{EX}	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
τ_{EX} , мс	3	3,2	3	2,7	3,3	3,4	3	2,7	3	2,6	3,2	-

Известно, что в случае неупорядоченных структур константа скорости ТТА перестает быть константой и становится время зависящим параметром. Реакция ТТА для таких систем описывается выражением [105]:

$$-d[T]/dt = k_1 [T] + k_{анн} t^{-h} [T]^2 \quad (27)$$

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

$$k(t) \sim dS(t)/dt \sim t^{-h}, 0 \leq h \leq 1 \quad (28)$$

где k_1 и $k_{анн}$ – константы скорости мономолекулярного распада и ТТА, соответственно. $S(t)$ 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 ФОС пропорциональна плотности триплетных возбуждений, а интенсивность АЗФ пропорциональна квадрату концентрации триплетов, временная зависимость $k_{анн}(t)$ может быть найдена из следующего соотношения:

$$I_{АЗФ}/I^2_{ФОС} \sim k(t) \sim t^{-h} \quad (29)$$

График $\ln(I_{АЗФ}/I^2_{ФОС})$ от $\ln(t)$ должен быть линейным с наклоном h . При отсутствии сигнала флуоресценции зависимость $\ln(I_{АЗФ})$ от $\ln(t)$ может быть получена непосредственно из эксперимента, при условии постоянства концентрации триплетов в измеряемом временном диапазоне.

Из рисунка 32 видно, что долговременный участок кинетики затухания хорошо описывается двумя значениями параметра h . Для начальной части кривой (50 мкс–0,35 мс) параметр h_1 колеблется относительно значений 0,2–0,5.

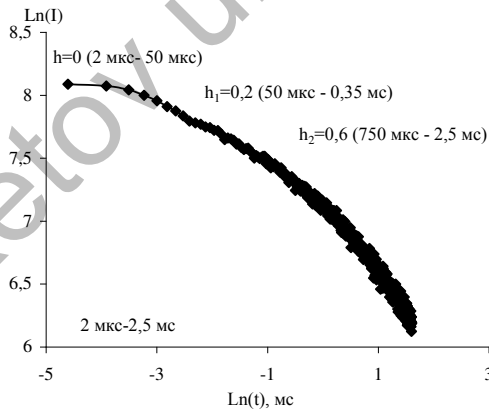


Рис. 32. Описание кинетической кривой затухания АЗФ ЛБ пленки антрацена моделью случайных блужданий при температуре $T=80$ К

Для дальнейшей части кривой (750 мкс до 2,5 мс) параметр h_2 увеличивается от величины 0,6 до 0,9 для температур 80 К -190 К. Значения h_1 и h_2 для ЛБ пленок антрацена, определенные при разных температурах подложек, приведены в таблице 6.

Таблица 6

Значение параметра h характеризующего степень неоднородности пленки (h_1 - 50 мкс–0,35 мс; h_2 - 750 мкс - 2,5 мс)

T, K	параметр h	T, K	параметр h
80	$h_1=0,2; h_2=0,6$	140	$h_1=0,2; h_2=0,7$
90	$h_1=0,2; h_2=0,6$	150	$h_1=0,3; h_2=0,7$
100	$h_1=0,2; h_2=0,6$	160	$h_1=0,3; h_2=0,8$
110	$h_1=0,2; h_2=0,6$	170	$h_1=0,3; h_2=0,8$
120	$h_1=0,2; h_2=0,6$	180	$h_1=0,3; h_2=0,9$
130	$h_1=0,2; h_2=0,6$	190	$h_1=0,5; h_2=0,9$

На рисунке 33 приведены нормированные спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок 1,2-БА при соотношении люминофора и полимера 3:1 (75 моль% 1,2-БА).

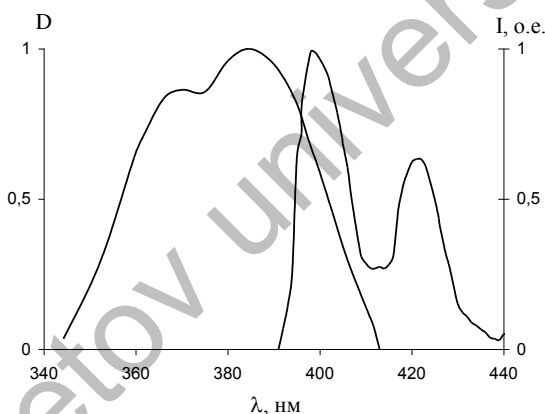


Рис. 33. Спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленки 1,2-БА

На рисунке 34 приведен спектр длительной люминесценции ЛБ пленок 1,2-БА при температуре $T=80$ К. Время измерения сигнала от начала возбуждения составляло 2 мкс, фотовозбуждение осуществлялось излучением лазера ИЛГИ-503. В спектре длительной люминесценции наблюдаются полосы мономерной АЗФ. Максимумы пиков свечения мономеров наблюдаются на длинах волн $\lambda_{\max} = 420$ нм и 440 нм. Полосы эксимерного свечения, наблюдающегося в пленке антрацена, для данного люминофора обнаружено не было.

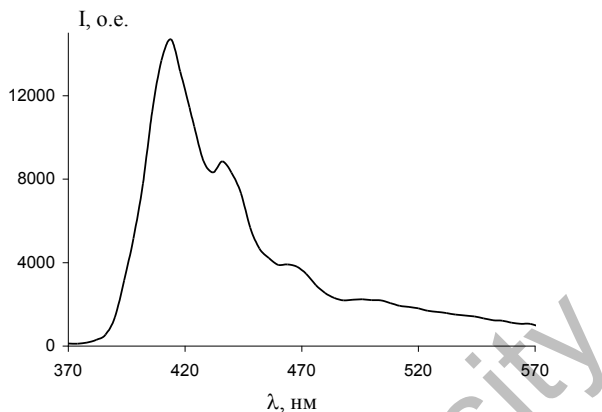


Рис. 34. Спектр длительного свечения ЛБ пленки 1,2-БА при температуре $T = 80$ К

На рисунке 35 показано затухание АЗФ молекул 1,2-БА при температуре пленки $T=80$ К. В начальные моменты ($t < 0,5$ мс) затухание АЗФ хорошо описывается степенной зависимостью вида $I_{DF} \sim t^{-n}$ (рисунок 36). На дальних временах ($t > 0,5$ мс) затухание свечения АЗФ приближается к экспоненциальному виду с $\tau_{\text{АЗФ}} = 1,1$ мс.

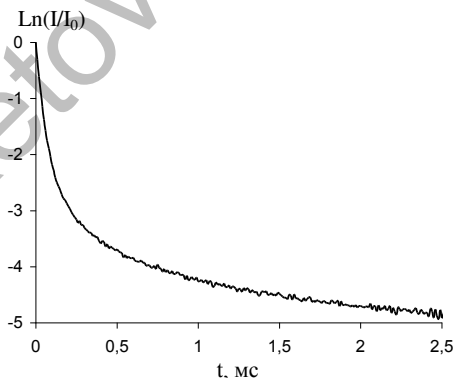


Рис. 35. Кинетика затухания АЗФ ЛБ пленки 1,2- БА при температуре $T=80$ К

Значения показателя степени (n) и времена жизни ($\tau_{\text{ЗФ}}$), вычисленные по экспоненциальной части кинетики затухания для ЛБ пленки 1,2-БА при разных температурах, приведены в таблице 7.

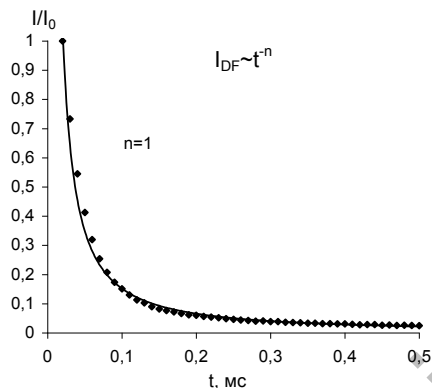


Рис. 36. Аппроксимация степенной функцией $I_{DF} \sim t^{-n}$ начальной части кинетики затухания АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА при температуре $T=90$ К

Таблица 7

Вычисленные значения параметров кинетики затухания длительного свечения ЛБ пленки 1,2-БА при различных температурах подложки для мономерной полосы ($\lambda=420$ нм)

T, К	80	90	100	110	120	130	140	150	160
τ_m , мс	1,1	1	2	1,7	1	1	1	0,7	0,7
$n_{monomer}$	2	2	0,7	0,6	0,9	0,4	0,4	0,4	0,5

При анализе кинетики затухания замедленной флуоресценции молекул 1,2-БА в рамках модели случайных блужданий были построены графики зависимости $\ln(I_{DF})$ от $\ln(t)$. Результаты представлены на рисунке 37.

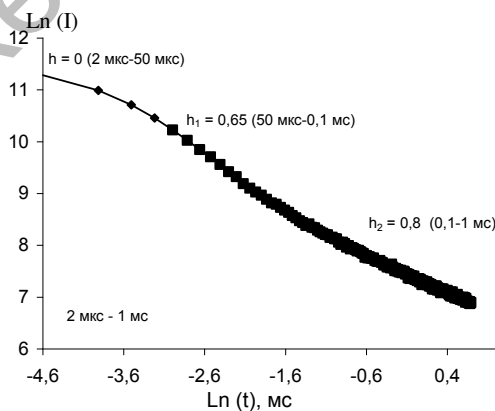


Рис. 37. Описание кинетической кривой затухания АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА моделью случайных блужданий при температуре $T=80$ К

Из рисунка 37 видно, что кинетика затухания в измеряемом интервале времени хорошо описывается двумя значениями параметра h . Для начальной части кривой (50 мкс – 0,1 мс) значение h_1 уменьшается с ростом температуры до 100 К, а затем остается в пределах значения 0,2.

Для дальнейшей части кривой (0,1 мс до 1 мс) значение h_2 уменьшается от величины 0,8 для температуры 80 К до значения $h_2 \approx 0,5$ для температур 100 К - 120 К. С ростом температуры пленки ($T = 130 - 190$ К) параметр h_2 увеличивается. При температурах близких к комнатной, h_2 принимает значения больше единицы, что соответствует случаю блуждания возбуждения в совершенно неупорядоченных кластерах. Значения параметра h для ЛБ пленок 1,2-БА, определенные при разных температурах подложек, приведены в таблице 8.

Таблица 8
Значение параметра h , характеризующего степень неоднородности пленки ($h_1 - 0,5$ мкс–1 мс; $h_2 - 1 - 2$ мс)

T, К	параметр h	T, К	параметр h
90	$h_1 = 0,65; h_2 = 0,82$	140	$h_1 = 0,21; h_2 = 0,75$
100	$h_1 = 0,41; h_2 = 0,46$	150	$h_1 = 0,20; h_2 = 0,86$
110	$h_1 = 0,28; h_2 = 0,40$	160	$h_1 = 0,22; h_2 = 0,97$
120	$h_1 = 0,20; h_2 = 0,46$	170	$h_1 = 0,27; h_2 = 1,5$
130	$h_1 = 0,2; h_2 = 0,58$	180	$h_1 = 0,26; h_2 = 1,6$

Зависимость интенсивности АЗФ от температуры на разных участках времени показана на рисунке 38 ($\lambda_{\text{пер}} = 430$ нм).

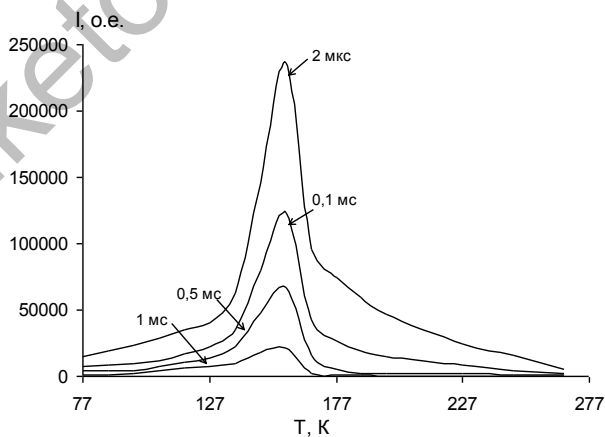


Рис. 38. Температурная зависимость интенсивности АЗФ 1,2-БА при различных временах регистрации после возбуждения

Интенсивность в интервале от 90 К до 120 К почти не изменяется. Затем, начиная с 120 К, начинается резкое возрастание квантового выхода свечения. Максимум интенсивности свечения наблюдается при температуре пленки $T=160$ К. Выход люминесценции увеличивается на порядок. Далее наблюдается быстрый спад интенсивности свечения на интервале от 160 К до комнатной температуры [105]. Вид температурной зависимости остается одинаковой на разных временах регистрации.

Известно, что интенсивность АЗФ зависит от напряженности магнитного поля [106]. Магниточувствительной стадией является превращение пары триплетов по синглетному каналу [106-110]. Рассмотрим влияние магнитного поля (МП) на спин-селективный процесс ТТА ЛБ пленок 1,2-БА.

Измерения влияния магнитного поля на АЗФ проводились при температуре $T=90$ К и при $T=160$ К. При $T=90$ К наблюдается одинаковая зависимость интенсивности АЗФ от величины магнитной индукции независимо от времени регистрации (рисунок 39).

Из рисунка видно, что с увеличением напряженности внешнего магнитного поля от 0 Тл до 0,05 Тл интенсивность замедленной флуоресценции на начальном этапе затухания возрастает до 5%, после чего происходит монотонное уменьшение интенсивности свечения. При индукции магнитного поля $B>0,25$ Тл магнитный эффект начинает слабо изменяться и при $B=0,56$ Тл интенсивность АЗФ падает до значений порядка 18% от первоначальной (в отсутствие магнитного поля) интенсивности.

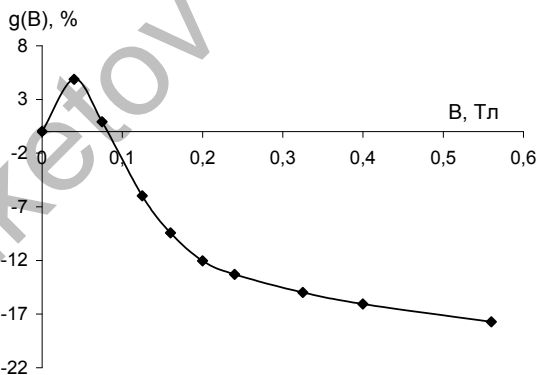


Рис. 39. Влияние магнитного поля на АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА при температуре $T=90$ К

Измерения влияния магнитного поля на интенсивность АЗФ при температуре 160 К показали иные результаты. На рисунке 40 показаны кривые зависимости интенсивности АЗФ при температуре подложки 160 К, измеренные через 10 мкс от начала возбуждения (кривая 1) и 0,5 мс от начала

возбуждения (кривая 2). Как видно из рисунка, ход кривой, описывающей зависимость АЗФ от магнитного поля через 10 мкс после возбуждения аналогичен зависимости на рисунке 39.

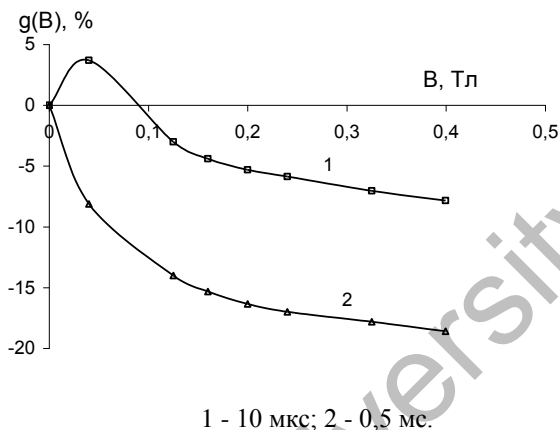
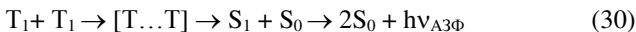


Рис. 40. Влияние магнитного поля на АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА при различных временах регистрации при температуре $T=160$ К

При плавном увеличении индукции внешнего магнитного поля от 0 до 0,1 Тл интенсивность АЗФ (кривая 1) на начальном этапе затухания возрастает, после чего происходит монотонное уменьшение интенсивности свечения. При индукции магнитного поля $B > 0,2$ Тл достигается насыщение и величина магнитного эффекта составляет 8 %. Аналогичные зависимости наблюдались для кристаллов ароматических молекул [111]. При регистрации сигнала через 0,5 мс характер влияния магнитного поля (кривая 2) становится похожим на магнитный эффект в изотропных жидких растворах [112-118].

Проведенные исследования показали, что дезактивация триплетных состояний ароматических молекул в смешанных ЛБ пленках на основе ароматических молекул и макромолекул амфифильного полиамфолита осуществляется в результате аннигиляции триплетных возбуждений:



Анализ свойств длительной люминесценции ЛБ пленок показал, что начальная часть кинетической кривой затухания АЗФ отображает аннигиляцию триплетных экситонов в однородных кластерах, а долговременная – блуждание энергии в локально неоднородных структурах. Структурная неоднородность пленки приводит к появлению молекулярных кластеров с разной величиной дисперсии триплетных уровней.

При измерении величины магнитного эффекта в начальной части кинетической кривой характер влияния поля на АЗФ ЛБ пленок аналогичен влиянию МП на АЗФ в кристаллах (механизм Меррифилда). При регистрации магнитного эффекта на долговременной части кинетики затухания наблюдается влияние поля аналогичное влиянию в жидких растворах (механизм Эткинса и Эванса) [119]. Наблюдаемые закономерности можно объяснить, если принять во внимание тот факт, что в ЛБ пленках существуют микрокристаллические домены из молекул 1,2-БА и кластеры с неупорядоченным расположением молекул. Парная аннигиляция экситонов в микрокристаллах дает доминирующий вклад в начальную часть кинетической кривой. Это связано с тем, что в кристаллических доменах упорядоченное расположение молекул способствует такой ориентации спинов частиц, что, как только триплетная энергия локализуется на двух соседних частицах, сразу же происходит распад триплетной пары по синглетному каналу. Основная часть триплетов в микрокристаллических доменах аннигилируют в течение короткого времени, а лишь незначительная часть дает свечение в долговременной части. Скорость аннигиляции в микрокристаллах будет слабо зависеть от температуры. Поэтому при температуре пленки 90 К влияние поля описывается моделью Меррифилда для кристаллов [120].

В кластерах с неупорядоченным расположением частиц из-за неоднородного уширения триплетных уровней интенсивность АЗФ имеет зависимость от температуры. Увеличение температуры способствует высвобождению триплетных экситонов из ловушек и росту длины свободного пробега. Поскольку необходимая ориентация спинов присутствует не во всех близко расположенных парах молекул, то мигрирующему экситону нужно посетить несколько пар молекул пока не отыщется пара с нужной ориентацией спинов. Поэтому аннигиляция в неупорядоченных кластерах будет проявляться на долговременной части кинетики АЗФ. При увеличении температуры характер миграции экситона становится похожим на диффузию частиц в жидкостях, что и проявляется в наблюдаемом магнитном эффекте. Предположение о существовании микрокристаллических областей и перколяционных кластеров в ЛБ пленках ароматических молекул было высказано ранее [121]. Полученные данные по влиянию магнитного на АЗФ 1,2-БА подтверждают правильность сделанных выводов.

2.3 Влияние магнитного поля на АЗФ в системах пониженной размерности с неоднородным уширением T-уровней

Возможность использования отдельных молекул и молекулярных ансамблей в качестве активных элементов электроники привлекает внимание исследователей различных областей науки [122]. Определение границ потенциальных возможностей и приближение к этим границам современных полупроводниковых технологий вызывает повышенный интерес к построению

базовых элементов молекулярной электроники. Дальнейшие перспективы развития электроники связываются с созданием устройств, использующих квантовые явления, в которых счет идет на единицы фотонов и электронов. В последнее время широко ведутся теоретические и экспериментальные исследования искусственно создаваемых низкоразмерных структур [123-128]. Параллельно ведется активный поиск материалов и механизмов для спинтроники – области науки, рассматривающей возможности управления процессами переноса информации при помощи магнитного поля [129-134]. Одним из возможных путей создания базовых элементов “новой электроники” может стать модуляция магнитным полем АЗФ в органических молекулярных средах. В связи с вышеизложенным вызывает интерес исследование влияния внешних температурных и магнитных полей на миграцию триплетного возбуждения в тонкопленочных молекулярных системах при уменьшении размеров слоя.

В качестве объектов исследования использовались тонкие пленки, полученные по ЛБ технологии, состоящие из смеси стеариновой кислоты и 1,2-БА. Пленки изготавливались методом вертикального лифта на твердых подложках из нелюминесцирующего кварца. Концентрация молекул 1,2-БА в образцах выдерживалась одинаковой и имела величину 75 моль%. Были получены пленки с количеством слоев 10, 2 и 1.

Измерения производились на установке по изучению влияния магнитного поля на кинетику длительной люминесценции с регистрацией в режиме счета фотонов. В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер ИЛГИ-503 с энергией в импульсе 1 мкДж на длине волны 337 нм. Регистрация производилась через 2 мкс после возбуждения объекта исследования. Для накопления кинетических данных временной диапазон измерения разбивался на интервалы длительностью 10 мкс. На каждом временном интервале происходит накопление сигнала в виде числа электронных импульсов, пришедших с фотоэлектронного умножителя.

Для проведения измерений АЗФ при разных температурах использовался вакуумируемый оптический криостат. Контроль температуры производился при помощи медь-константановой термопары, сигнал с которой постоянно оцифровывался и передавался в персональный компьютер. В случае, если температура исследуемого образца отклонялась от заданной величины более чем на 2°C, программа приостанавливала проведение измерений и сигнализировала об этом. Накопление данных продолжалось после достижения заданной температуры в криостате (дополнительный нагрев или охлаждение).

Для определения влияния магнитного поля (МП) производилась регистрация кинетики затухания свечения АЗФ в отсутствие магнитного поля и при его наличии. Первоначально измерения осуществлялись без поля не менее 5 раз (5-10 раз). После этого включался электромагнит и производилась запись кинетики АЗФ не менее 5 раз для одного значения индукции поля. Электромагнит выключался после каждого измерения. Далее процедура повторялась для другого значения магнитной индукции. Полученные данные усреднялись, и производилось вычисление магнитного эффекта (МЭ).

Величина МЭ оценивалась по относительному изменению интенсивности ЗФ в МП и в отсутствие поля по формуле:

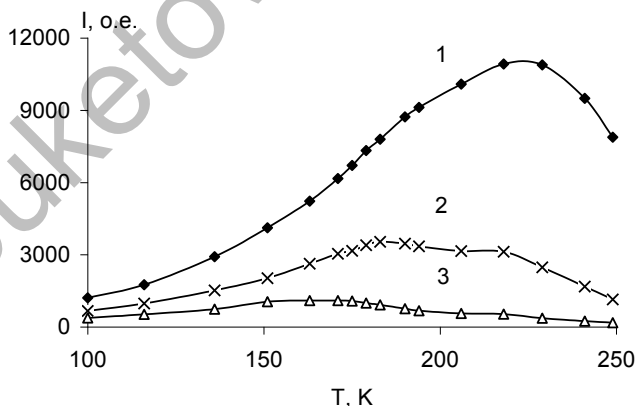
$$g(B) = \frac{I_{II} - I_0}{I_0} * 100\% \quad (31)$$

где I_n и I_0 – интенсивности ЗФ в поле и без поля, соответственно.

Хотя ЛБ технология позволяет выстраивать и ориентировать молекулы в монослоях заданным образом, пленки, полученные этим способом, обладают локальной неоднородностью структуры. Неоднородное уширение (НУ) электронных спектров [135-142] является одним из характерных проявлений неоднородности структуры. НУ связано с дисперсией энергетических уровней возбужденных состояний, обусловленной пространственной неоднородностью окружения центров свечения.

Для изучения влияния НУ на дезактивацию триплетных возбуждений производились температурные измерения кинетики затухания АЗФ. Измерение временной зависимости свечения АЗФ пленок производилось в мономерной полосе 1,2-БА ($\lambda_{\text{рег}}=420$ нм) через 2 мкс после лазерного возбуждения. Результаты измерений для пленок с различным значением слоев показаны на рисунках 41-44.

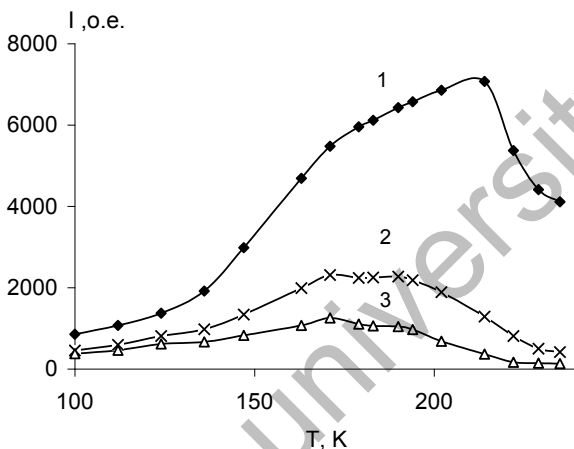
Анализ экспериментальных данных, приведенных на рисунках 41-44, показывает, что для всех кривых наблюдается первоначальный рост выхода свечения АЗФ, который достигает максимума при некоторой температуре, а в дальнейшем происходит падение интенсивности свечения.



1 - 2 мкс; 2 - 0,1 мс; 3 - 0,5 мс.

Рис. 41. Зависимость интенсивности АЗФ 1-слойной ЛБ пленки 1,2-БА от температуры на разных временах регистрации

При увеличении интервала времени между лазерным возбуждением и регистрацией сигнала происходит сдвиг максимума интенсивности АЗФ в область низких температур. Наиболее четко выражен сдвиг для 1-слойной пленки, который составляет порядка 70 К. С увеличением количества слоев в образце происходит уменьшение температурного сдвига и для 10-слойной пленки сдвиг незначителен.



1 - 2 мкс; 2 - 0,1 мс; 3 - 0,25 мс.

Рис. 42. Зависимость интенсивности АЗФ 2-слойной ЛБ пленки 1,2-БА от температуры на разных временах регистрации

На начальной стадии процесса наблюдается сдвиг максимума интенсивности АЗФ при уменьшении количества слоев молекул в образце (рисунок 43). Максимум свечения 10-слойной ЛБ пленки достигается при $T=180$ К, а для 2-слойной и 1-слойной пленок при $T=215$ К и $T=230$ К, соответственно. Для объяснения полученных результатов следует предположить, что в ЛБ пленках 1,2-БА имеет место дисперсия триплетных уровней. При низких температурах мигрирующий экситон захватывается ловушками, которые имеют более низкий энергетический T уровень. Нагрев пленки приводит к выходу экситонов из ловушек и способствует росту эффективности их миграции по уровням одинаковой энергии. Увеличение эффективности миграции будет приводить к росту актов аннигиляции триплетов. Падение интенсивности АЗФ после некоторого максимального значения связано с усилением внутримолекулярного температурного тушения возбужденных молекул.

Сдвиг максимума интенсивности АЗФ от температуры для пленок с разным количеством молекулярных слоев свидетельствует об изменении

глубины залегания ловушек в образцах, что, видимо, связано с действием соседних слоев.

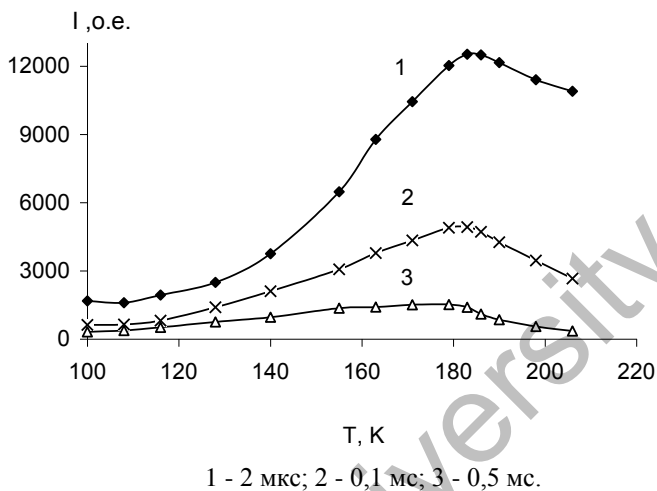


Рис. 43. Зависимость интенсивности АЗФ 10-слойной ЛБ пленки 1,2-БА от температуры на разных временах регистрации

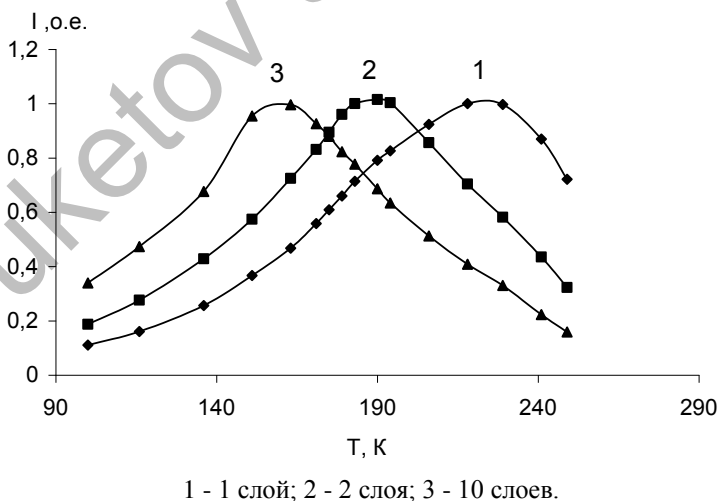


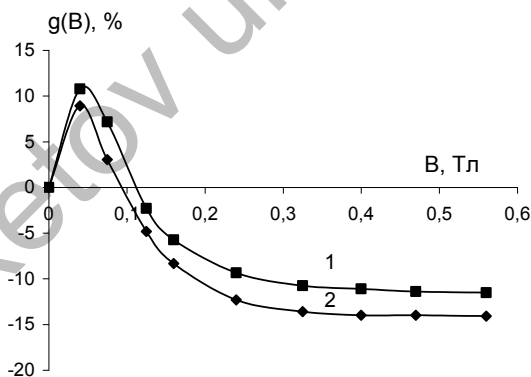
Рис. 44. Зависимость интенсивности АЗФ слойных ЛБ пленок 1,2-БА от температуры. Время регистрации 10 мкс

При уменьшении количества слоев в пленке происходит увеличение разброса триплетных уровней энергии, обусловленное внешним окружением молекулы.

Рассмотрим модуляцию магнитным полем константы скорости ТТА при изменении числа слоев в пленке. Впервые о влиянии магнитного поля на АЗФ молекулярных кристаллов антрацена было сообщено Джонсоном и Меррифилдом [143-147]. Данный эффект объяснялся авторами с помощью модуляции внешним магнитным полем константы скорости ТТА. В теории Сунны полностью описываются магнитные эффекты в кристаллических структурах [148-150]. Однако существует ряд молекулярных структур, в которых эффект магнитного поля имеет ряд качественных отличий от эффектов, наблюдаемых в кристаллах и растворах. Одними из таких объектов являются ЛБ пленки [151-154].

В ходе экспериментов исследовалось влияние поля на кинетику АЗФ ЛБ пленок 1,2- БА при разных температурах. Магнитное поле было направлено по касательной к поверхности подложки вдоль ее короткой стороны.

В зависимости от температуры имеются существенные различия в наблюдаемом магнитном эффекте. В диапазоне температур от 100 до 180 К, вне зависимости от времени регистрации, ход кривой остается постоянным (рисунках 45, 47). Данный вид зависимости наблюдается вплоть до температур порядка 180 К.



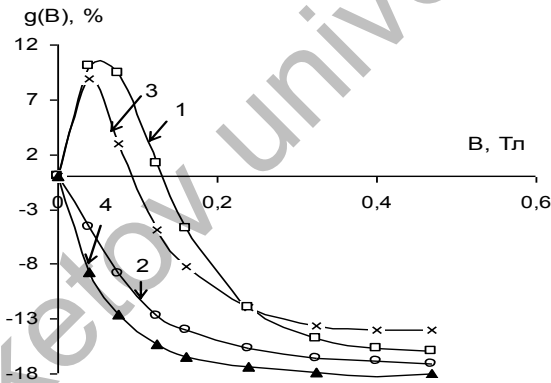
1 - 100 К; 2 - 130 К.

Рис. 45. Влияние магнитного поля на АЗФ 10-слойной ЛБ пленки 1,2- БА при разных температурах

Например, для 10-слойной пленки при температуре подложки $T=100$ К, как видно из рисунка 45, с увеличением магнитной индукции от 0 Тл до 0,05 Тл интенсивность ЗФ на начальном этапе затухания возрастает на 10%.

Дальнейшее увеличение магнитной индукции сопровождается падением интенсивности свечения. При индукции магнитного поля $B > 0,35$ Тл достигается насыщение и АЗФ падает до значений порядка 15% от первоначальной (в отсутствии магнитного поля) интенсивности. Для других температур данного диапазона наблюдается аналогичная зависимость. Отличия магнитного эффекта для температуры 130 К носят количественный характер и входят в диапазон погрешности измерения, который составляет порядка 2 % от измеренной величины.

При температуре 190 К качественно изменяется вид магнитного эффекта (рисунок 46). На начальном этапе времени регистрации ход зависимости аналогичен зависимостям, приведенным на рисунке 45. С увеличением времени регистрации происходит изменение знака магнитного эффекта на начальном этапе. Так например при температуре 190 К при изменении индукции поля от 0 до 0,6 Тл для времени регистрации 0,5 мс (рисунок 46 кривая 2) положительного магнитного эффекта не наблюдается. Аналогичная зависимость получена и при температуре 220 К (рисунок 46, кривые 3,4).

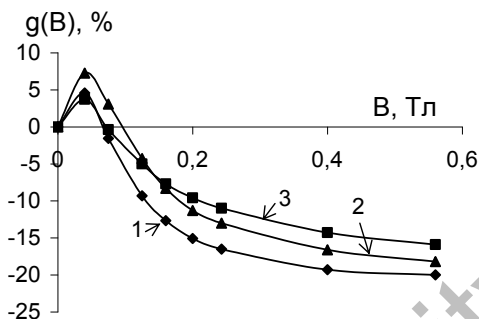


1 - 2 мкс, T=190 К; 2 - 0,5 мс, T=190 К; 3 - 2 мкс, T=220 К; 4 - 0,1 мс, T=220 К.

Рис. 46. Влияние магнитного поля на АЗФ 10-слойной ЛБ пленки 1,2- БА при разных температурах и времени регистрации

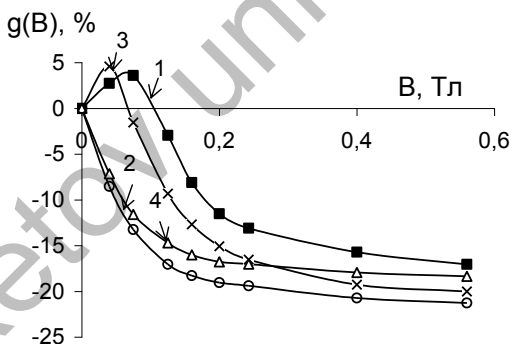
Для однослойной пленки зависимости интенсивности АЗФ от величины индукции магнитного поля показаны на рисунках 47 и 48. Полученные данные качественно совпадают с данными для 10-слойной пленки. Однако с уменьшением количества слоев в пленке наблюдается увеличение магнитного эффекта. Так, для 10-слойной пленки величина эффекта при температуре 100 К составляет 15%, а для 1-слойной пленки при такой же температуре величина

эффекта достигает значения 20%.



1 - 100 K; 2 - 150 K; 3 - 170 K.

Рис. 47. Влияние магнитного поля на АЗФ 1-слойной ЛБ пленки 1,2- БА при разных температурах



1- мгновенная интенсивность (2 мкс, T=190 K); 2- мгновенная интенсивность (1 мс, T=190 K); 3 - мгновенная интенсивность (2 мкс, T=220 K); 4 - мгновенная интенсивность (0,5 мс, T=220 K).

Рис. 48. Влияние магнитного поля на АЗФ 1-слойной ЛБ пленки 1,2- БА при разных температурах

Результаты проведенных исследований показали, что в мультислойной пленке наблюдается межслойная миграция экситонов. В случае однослойной ЛБ пленки миграция характерна для двумерной системы, где вероятность перестолкновения между ранее непроаннигилировавшими триплетами

возрастает по сравнению с мультислойной пленкой. Данные результаты по величине магнитного эффекта хорошо согласуются с аналитическими расчетами, приведенными в [10].

2.4 Экситонные процессы переноса энергии в молекулярных системах

Резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения привлекает внимание исследователей при изучении самых разнообразных систем в таких областях науки как радиационная физика и радиационная химия, биоэнергетика. Этот процесс является промежуточным между актом возбуждения электронов и теми конечными процессами, где используется энергия электронного возбуждения.

Квантово-механическая теория переноса энергии в конденсированных средах была развита Т. Ферстером [48] для диполь-дипольного взаимодействия, и позже обобщена Д. Декстером на случай мультипольных и обменных взаимодействий.

С начала 90-х годов XX века В.Я. Артюховым и Г.В. Майером с сотрудниками развивается новый подход изучения переноса энергии в бихромоформных системах [49-55].

При исследовании бихромоформных систем, содержащих ароматические молекулы, ими установлено, что величина ориентационного фактора в теории Ферстера часто не согласуется с экспериментальными данными по переносу энергии при строго определенной относительной ориентации молекул донора и акцептора. Согласно [51,53] волновые функции и оператор, инициирующий перенос электронной энергии, в теории Ферстера определены неправильно.

При описании переноса энергии электронного возбуждения, в [54] используется модель, рассматривающая перенос энергии, как процесс внутренней конверсии в бихромоформной или бимолекулярной системе. Для расчетов констант скоростей переходов и энергии в бимолекулярной системе применяется модель «супермолекулы».

Зависимость вероятности переноса энергии при диполь-дипольном и обменном взаимодействии от взаимной ориентации молекул в твердых изотропных растворах проанализирована в работе [56]. В работе получены выражения для угловых факторов и рассчитаны функции их распределения для различных типов взаимодействующих осцилляторов (линейных, сферических, плоских) донора и акцептора. Проанализировано также влияние процессов синглет-синглетной и синглет-триплетной аннигиляции на ЗФ, обусловленную процессом ГТА. Показано, что анизотропия взаимодействия наиболее заметно проявляется при взаимодействии линейных осцилляторов.

В [57] показано, что взаимная аннигиляция триплетных электронно-возбужденных состояний приводит к спиновой поляризации электронов. Было установлено, что на комплексах со слабым переносом заряда наблюдается задержанная поляризация, вызванная триплет-триплетной аннигиляцией. В

работе [58] показано экспериментально, что формирование второй поляризационной картины вызвано непосредственно экситонами и была изучена угловая зависимость электронной спиновой поляризации возбужденных триплетных состояний

В работе [59] обнаружена и исследована концентрационная зависимость вероятности излучательного перехода молекул аценафтена из возбужденного триплетного в основное синглетное состояние при сенсibilизованном возбуждении. Экспериментально установлен факт увеличения константы скорости излучательной дезактивации энергии триплетного возбуждения в молекулах аценафтена для случая, когда вероятность излучательного перехода триплетных молекул аценафтена в основное состояние намного меньше, чем для донора. Характер зависимости константы скорости излучательной дезактивации триплетных молекул аценафтена от межмолекулярного расстояния в донорно-акцепторной паре является экспоненциальным.

Результаты работ по исследованию безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами органических красителей, адсорбированных мелкопористым силикатным стеклом изложены в [60]. Результаты исследований по фотоиндуцированной оптической анизотропии мультислойных ленгмюровских пленок изложены в работе [61].

Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт молекул ароматических углеводородов в смеси с молекулами жирных кислот приведены в работах [62-64]. Показано, что при изменении концентрации люминофора в монослое наблюдается флуоресценция мономеров и эксимеров [63]. В работе [64] изучены спектрально-кинетические свойства ЛБ пленок производных антрацена, было показано сходство упаковки молекул в монослое и в кристалле.

Исследования проведенные в работах [65, 66] показали, что тушение синглетных и триплетных состояний в молекулярных системах происходит путем переноса энергии как по индуктивно-резонансному, так и по обменному механизму.

В работе [48] показана возможность использования безызлучательного переноса энергии для определения мультипольной природы излучения молекул цианинового красителя. Исследования фосфоресценции указали на триплет-синглетную природу наблюдаемого свечения. Показано, что область переноса энергии мала, если донорные и акцепторные молекулы ориентированы в параллельных плоскостях.

Исследованию процесса переноса энергии в монослоях ЛБ родаминовых красителей посвящен ряд работ [67-69]. Исследование тушения флуоресценции родамина С в монослоях, адсорбированных на поверхности органических кристаллов [68], с помощью пикосекундного лазера показало, что кинетика затухания описывается экспоненциальной функцией в течении нескольких десятков пикосекунд. Наблюдаемое тушение отнесли к тушению с переносом электрона, а отличие времен жизни для антрацена и двух других кристаллов (фенантрен, нафтален) к концентрационному тушению вследствие образования димеров в слое адсорбированного красителя. В объяснении тушения

флуоресценции на поверхности кристаллов используется механизм ферстеровского переноса энергии модифицированного для двумерных структур.

Влияние температуры на кинетику двумерной релаксации энергии возбуждения ЛБ пленок родамина С показало [69], что максимум излучения мономерного спектра сильно сдвигается с течением времени в красную область спектра. При этом выяснено, что миграция энергии происходит между энергетически неупорядоченными мономерными узлами, представленными гауссовской плотностью возбужденных состояний и энергетическими ловушками двумерных агрегатов. При низких температурах диффузионная длина транспортировки энергии относительно мала благодаря малым тепловым энергиям, что приводит к более быстрому динамическому стоковому сдвигу. Форма кинетики затухания флуоресценции зависит от степени многомерности систем и от распределения функциональных хромофоров в структуре ансамбля. При анализе кинетики затухания флуоресценции молекул доноров обнаружены фрактальные свойства по отношению к пространственному распределению хромофоров и энергетически иерархической структуре [70].

В работе [71] показано, что в случае сорбции молекул доноров и акцепторов энергии электронного возбуждения на поверхности твердых тел, кинетики затухания являются суперпозицией ферстеровского переноса энергии модифицированного для двумерных структур и кинетики затухания возбужденных молекул донора.

Однако, помимо прямого переноса энергии возбуждения возможен и обратный, который сказывается на фотофизических свойствах мультислоев пленок ЛБ [72, 73]. Так, в работе [73] прямой перенос энергии привел к более быстрому затуханию кинетики донора, а наличие процесса обратного переноса энергии приводило к существенному изменению профиля кинетики затухания (большему времени затухания кинетики и наличию времени нарастания интенсивности). Для описания поведения кинетики затухания флуоресценции в случае анизотропных свойств системы, в случае прямого и обратного переноса энергии, авторы [74] предложили использовать гибридный алгоритм моделирования Монте-Карло.

Экспериментальному и теоретическому исследованию процессов переноса энергии и фотоиндуцированного переноса электрона в ЛБ пленках посвящены работы [75, 76]. В работах [75-78] миграция энергии электронного возбуждения в ЛБ пленках красителей описана с использованием метода Монте-Карло с учетом деполяризации излучения и затухания флуоресценции донора. Выдвинуто предположение, что для описания процессов миграции и переноса энергии необязательно учитывать ориентационный фактор. В работе [77] анализ кинетики затухания флуоресценции донора и акцептора электрона, встроенных в монослой стеариновой кислоты, в рамках предложенной модели, учитывающей ориентацию молекул, позволил авторам сделать выводы о распределении хромофоров в ЛБ пленке, а также определить константы скорости переноса заряда и энергии. В работе [76] предложена теоретическая модель и проведен анализ нелинейной люминесценции мультислоистой

системы, состоящей из слоев молекул сенсibilизатора, донора и акцептора с индуктивно-резонансным переносом энергии между компонентами молекулярного ансамбля.

Влияние флуоресцентного резонансного переноса энергии на спектральные и кинетические характеристики акрифлавина было идентифицировано по батохромному сдвигу спектров свечения [78] при увеличении концентрации красителя.

В последнее время во многих работах обсуждаются границы применимости и ограничения теории Ферстеровского переноса энергии от монослоя донора к акцепторному слою и в других молекулярных ансамблях [79, 80]. В частности, на примере дистанционной зависимости между донорно-акцепторными монослоями в полимерных пленках обнаружено, что скорость переноса энергии обратно пропорциональна квадрату расстояния [79], что соответствует передачи энергии от слоя к слою. Аналогичное уравнение квадратичного вида было использовано для исследования переноса энергии от производной карбазола (донора) к производной антрацена (акцептор) [80]. Анализируя зависимость тушения флуоресценции донора как функцию расстояния между монослоями донора и акцептора авторы пришли к выводу, что энергия возбуждения донора локализована, а критическое расстояние переноса энергии равно 12,5 нм.

Однако в литературе очень мало работ посвященных триплет-триплетному переносу энергии электронного возбуждения. Публикации, посвященные исследованиям в этой области, представлены в работах [81-85].

В работе [82] сделан обзор наиболее важных результатов известных публикаций по кинетике реакций в конденсированных системах, имеющих отношение к экситонным процессам в макромолекулярных цепях природного и синтетического происхождения. Рассмотрены математические модели, учитывающие корреляционные и флуктуационные эффекты в кинетике одномерных реакций. Предложены новые модели для дистанционной аннигиляции «изолированных» экситонов: возбуждений на цепи, заключенных в пределах ее сопряженных отрезков, а также модель, учитывающая затрудненный транспорт экситонов, вследствие колебаний боковых звеньев макроцепи.

В работе [83] дан сравнительный анализ различных теоретических методов, используемых при исследовании спектральной миграции возбуждений в трехмерных средах. Анализируется зависимость положения и формы неоднородно уширенного спектра люминесценции от времени и концентрации молекул при различных условиях возбуждения среды и механизмах межчастичного взаимодействия. Приводятся концентрационные зависимости квантового выхода люминесценции сред, содержащих два сорта молекул (доноров и акцепторов энергии возбуждений). Результаты этих исследований сравниваются с расчетами методом Монте-Карло.

Исследования динамики электронных возбуждений в ЛБ пленках ароматических молекул и жирных кислот [84] показали, что основным каналом дезактивации триплетных состояний является ТТА. Установлена зависимость

скорости миграции и длины свободного пробега экситонов от температуры вследствие неоднородного уширения уровней энергии из-за локальной неоднородности структуры пленок. Кинетика затухания замедленной флуоресценции имеет сложный вид. Начальная часть кинетической кривой отображает аннигиляцию триплетных экситонов в однородных кластерах, а долговременная – блуждания энергии в локально неоднородных структурах [62-64]. Гибель триплетных состояний может быть описана как с точки зрения формально-кинетической модели, так и перколяционной моделью [62].

В работе [85] показано, что в гетерогенных ЛБ пленках при фотовозбуждении в полосе поглощения ароматических молекул наблюдается сенсibilизованная замедленная флуоресценция молекул красителей. Установлено, что триплетный экситон, мигрируя по триплетным уровням донора, достигает поверхности пленки и передает энергию молекулам красителя, встроенных в структуру ЛБ пленки. Сенсibilизованная ЗФ молекул красителя имеет аннигиляционную природу. Скорость миграции триплетных экситонов в ЛБ пленках зависит от температуры вследствие неоднородного уширения энергетических уровней, вызванного локальной неоднородностью структуры пленок [84]. Эффективность переноса триплетной энергии от молекул донора к молекулам акцептора также определяется неоднородным уширением триплетных уровней донора энергии.

В работе [86] исследованы спектральные и кинетические свойства фотолуминесценции смешанных пленок ЛБ децилового эфира эозина и пальмитиновой кислоты. Показано что для низких концентраций молекул красителя в монослое основной вклад в наблюдаемую кинетику ТТА дает индуктивно-резонансный механизм. Увеличение концентрации молекул красителя в монослое приводит к более тесному расположению. В этом случае основным механизмом аннигиляции, определяющим вид кинетической кривой ЗФ, является близкодействующее обменное взаимодействие.

Исследования переноса энергии электронного возбуждения между молекулами карбоцианиновых красителей, нековалентно связанными с ДНК, продемонстрированы в работе [87]. При этом в спектре возбуждения флуоресценции акцептора наблюдается полоса, принадлежащая донору. Изучено тушение флуоресценции донора акцептором в присутствии ДНК. Результаты экспериментов обсуждаются с позиции образования стехиометрического комплекса краситель-ДНК и с точки зрения концентрирования красителей в микрофазе (псевдофазе) биополимера.

Предположение о протекании межмолекулярного переноса энергии из высших триплетных состояний возникло практически одновременно с обнаружением других двухквантовых процессов [88-90]. Спектроскопические доказательства триплет-триплетного переноса энергии с высоковозбужденных триплетных уровней были впервые получены в работе [91]. При постановке эксперимента авторы работы исходили из того, что при переносе энергии от высоких триплетных состояний молекулы донора к молекулам матрицы, возбуждение в полосе триплет-триплетного поглощения будет приводить к уменьшению заселенности нижнего триплетного состояния донора с

одновременным появлением электронно-возбужденных молекул матрицы. При этом показано, что процесс переноса энергии включает стадию миграции энергии по триплетным состояниям.

Перенос энергии со второго триплетного уровня молекул антрацена на молекулы нафталина в смешанных молекулярных кристаллах был показан в работе [92]. В этом случае заселение второго триплетного уровня происходило через синглетный.

Перенос энергии электронного возбуждения на насыщенные углеводороды был впервые доказан в [93, 94]. Перенос энергии осуществлялся с ароматических молекул и регистрировался по уменьшению выхода фосфоресценции донора при двухквантовом накоплении ароматической молекулой определенной энергии. Таким образом, определено энергетическое положение уровней триплетных состояний некоторых насыщенных соединений, не наблюдаемых другим способом. В работе [94] показано, что миграция энергии в молекулах насыщенных углеводородов маловероятна, в отличие от молекул толуола. Малую вероятность миграции возбуждения по насыщенным соединениям авторы связывают с их малым временем жизни в триплетном состоянии, а также с тем, что низшие возбужденные состояния формируются с участием С-С связей [95], которые локализованы и экранированы от других молекул атомами водорода. В работе [94] из концентрационной зависимости эффективности переноса энергии были оценены радиусы переноса, которые составили 5,1 Å для декалина и 5-7 Å для толуола. Малое значение радиуса переноса энергии с высоковозбужденных триплетных состояний, по сравнению с его значением для переноса с нижних триплетных состояний (12-15 Å [96, 97]), авторы объясняют большой константой скорости внутренней конверсии с высших триплетных уровней молекулы донора. В [98] развивалась теория резонансного переноса энергии электронного возбуждения, согласно которой процессы переноса энергии может приводить к фотохимическим превращениям молекул акцепторов.

В работе [99] рассмотрена передача энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными поверхностью твердого тела, через виртуальные и реальные поверхностные экситоны. Получено аналитическое выражение для вероятности передачи энергии в единицу времени при участии виртуальных экситонов. Рассмотрен режим формирования безызлучательной передачи энергии к примесным центрам на поверхности в случае быстрой миграции виртуальных или реальных экситонов, приводящей к многократному изменению расстояния между центрами локализации возбуждений. Построена теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции «поверхностный экситон – Т-центр» как зеркально-симметричная версия теории кросс-аннигиляции возбуждений кислородсодержащих объектов, адаптированная для системы квазичастиц.

В работе [100] авторы предложили определять масштаб протекания фотохимических реакций на молекулярном уровне используя Т-Т перенос энергии. Посредством экситон-экситонной аннигиляции на молекуле деревообразного дендримера в работе [101] установлена аннигиляционная

природа затухания плотности возбуждений экситонов для мультиэкситонной диффузии по дендримеру. Плотность экситонов затухает по степенному закону с постоянно изменяющимся степенным показателем в поле линейного потенциала. В случае фенилацетиленового дендримера экситоны накапливаются вокруг минимума свободной энергии и аннигилируют друг с другом.

2.5 Межслойный триплет-триплетный перенос энергии в наноразмерных молекулярных слоях

Триплет-триплетный (Т-Т) перенос энергии является одним из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния и всегда привлекает внимание исследователей [6,7,48,50]. Из обменно-резонансной природы Т-Т переноса энергии следует, что эффективность передачи энергии должна зависеть от расстояния и взаимной ориентации донора и акцептора энергии.

Для экспериментального изучения влияния ориентационного и дистанционного факторов на эффективность межмолекулярного переноса энергии можно использовать технологию ЛБ [154], которая позволяет формировать донорно-акцепторные системы, когда расстояние между молекулами и их взаимная ориентация прогнозируемы. В работах [85, 155] было показано, что в гетерогенных ЛБ пленках при фотовозбуждении в полосе поглощения ароматических молекул наблюдается сенсбилизированная замедленная флуоресценция молекул красителей. Установлено, что триплетный экситон мигрируя по триплетным уровням донора достигает поверхности пленки и передает энергию молекулам красителя. Аннигиляция сенсбилизированно заселенных триплетных молекул красителя приводит к появлению магниточувствительной замедленной флуоресценции.

В качестве донора триплетной энергии были выбраны молекулы антрацена ($E_{S_1}=26700 \text{ см}^{-1}$, $E_{T_1}=14700 \text{ см}^{-1}$) [143], а акцептором служили молекулы НК ($E_{S_1}=15625 \text{ см}^{-1}$, $E_{T_1}=10004 \text{ см}^{-1}$). Схема нижних возбужденных электронных синглетных и триплетных уровней донора и акцептора показана на рисунке 49.

Выбор НК в качестве акцептора обусловлен тем, что его квантовый выход в триплетное состояние практически равен нулю [115,116], что исключает прямое заселение его триплетных состояний.

Исследуемые образцы были приготовлены следующим образом. На поверхность подложки из не люминесцирующего кварца в соотношении 3:1 наносилась смешанная ЛБ пленка из амфифильного poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) (PDAM) и антрацена. Затем, на пленку антрацена наносилась смешанная ЛБ пленка НК и PDAM при разных концентрациях красителя. В работе [126] показано, что смешанные ЛБ пленки на основе PDAM и красителей обладают рядом преимуществ. Прежде всего, это связано с их термической и механической стабильностью, хорошими люминесцентными свойствами. Поверхностное натяжение воды составляло 72,8 мН/м при pH=5,6

и температуре 20°C. Использовалась бидистиллированная деионизованная вода. Контроль чистоты водной поверхности осуществлялся методом слежения во времени поверхностного давления. Краситель и PDAM растворяли отдельно в хлороформе, смешивали в необходимых молярных соотношениях, а затем смесь наносили на водную поверхность. Перенос монослоев на подложку по Y-типу осуществлялся при давлении 28 мН/м для красителя и 30 мН/м для антрацена, скорости погружения пластинки 0,02 мм/с. Число монослоев в ЛБ пленках составляло 10. Мультислои донора и акцептора разделялись монослоями пальмитиновой кислоты.

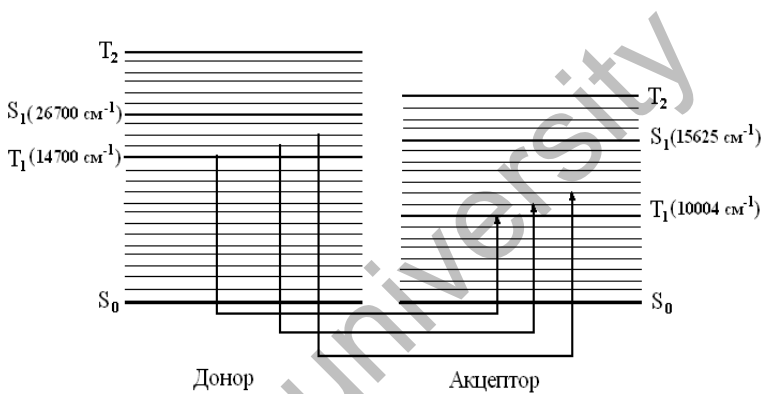


Рис. 49. Схема Т-Т переноса энергии от антрацена к НК

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводились на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Регистрирующую часть системы составляет фотоэлектронный умножитель Н7421 и счетная плата М8784 (Hamamatsu). Образцы помещались в вакуумируемый оптический криостат для проведения исследований в широком диапазоне температур. Фотовозбуждение осуществлялось излучением азотного лазера (длина волны излучения $\lambda=337$ нм, энергия в импульсе $E=3$ мкДж, длительность импульса $\tau=10$ нс). Для устранения сигнала обычной флуоресценции использовалась система механического вращающегося обтюратора, который закрывает щель монохроматора регистрации в момент действия лазерного импульса. Время начала измерения от момента прихода лазерного импульса составляло 10 мкс. Для получения сигналов удовлетворительного уровня производилось не менее 2000 накоплений. Управление установкой, накопление сигналов и их дальнейшая обработка осуществлялась компьютером.

На рисунке 50 приведены спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок антрацена и НК на кварцевой подложке. Спектральные и люминесцентные свойства пленок ЛБ ароматических молекул были изучены в работах [62-64], а НК в [124]. Спектры поглощения и флуоресценции ЛБ

пленок антрацена и НК имеют очень слабую степень перекрытия, что исключает возможность синглет-синглетного переноса энергии от антрацена к молекулам НК. Спектры флуоресценции не перекрываются, что позволяет идентифицировать их отдельно.

При импульсном возбуждении образца излучением азотного лазера в молекулярном слое антрацена будут генерироваться триплетные экситоны. Мигрирующие экситоны антрацена достигают поверхности пленки и сталкиваются с молекулой НК, встроенной в структуру ЛБ пленки. В результате реакции Т-Т переноса энергии:



в ЛБ пленке будут образованы триплетные молекулы красителя.

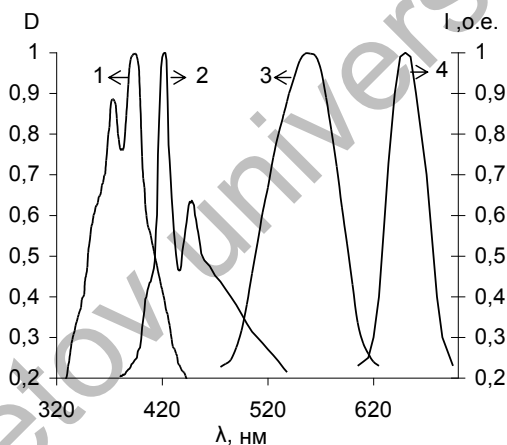
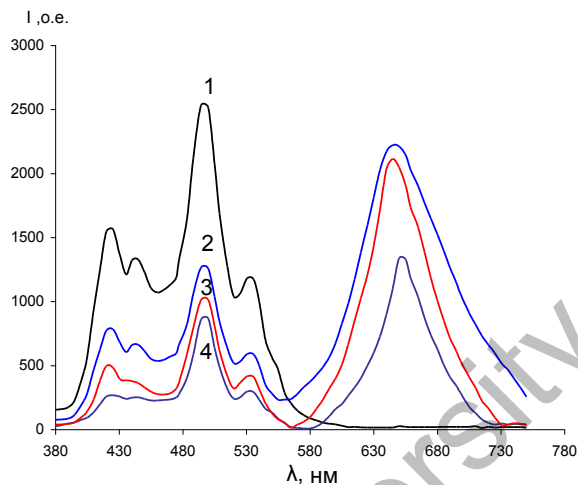


Рис. 50. Спектр поглощения (1-3) флуоресценции (2-4) ЛБ пленок антрацена (1-3), НК (2-4)

На рисунке 51 показаны спектры длительной люминесценции гетероструктуры «антрацен-НК».

Возбуждение осуществлялось в полосе поглощения донора энергии. Чтобы исключить процессы тушения неконтролируемые примесями и дефектами, спектры измерялись при температуре образца $T=90$ К.

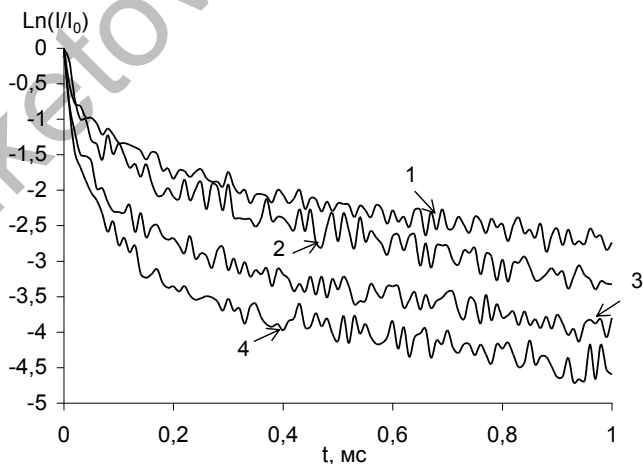
Спектр состоит из полосы АЗФ мономеров ($\lambda_{\max} = 420$ нм) и эксимеров ($\lambda_{\max} = 500, 530$ нм) антрацена [62] и полосы свечения на $\lambda_{\max} = 650$ нм, спектрально совпадающей с полосой флуоресценции НК [124]. Увеличение концентрации акцептора (C_A) в монослое приводит к тушению свечения донора энергии.



1 - 0 моль%; 2 - 10 моль%; 3 - 25 моль%; 4 - 50 моль%.

Рис. 51. Спектр длительного свечения ЛБ пленки «антрацен-НК» при разных концентрациях акцептора

На рисунке 52 приведены кривые затухания свечения антрацена при разных концентрациях НК в ЛБ пленке.

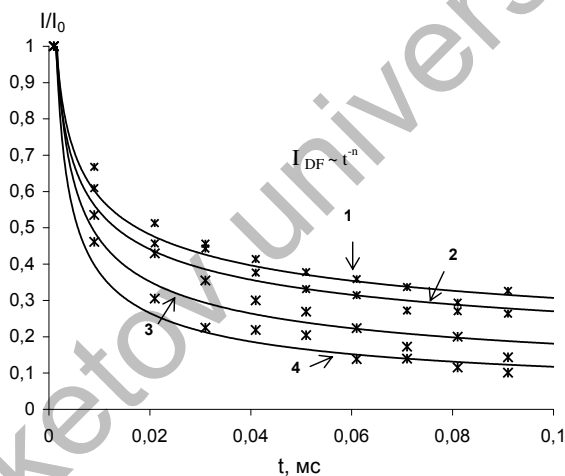


1 - 0 моль%; 2 - 10 моль%; 3 - 25 моль%; 4 - 50 моль%.

Рис. 52. Кинетика затухания АЗФ антрацена при разных концентрациях НК

Из рисунка 52 видно, что увеличение числа молекул акцептора в монослое приводит к сокращению длительности свечения донора энергии. Длительность свечения, вычисленная по экспоненциальной части кинетики, изменяется от $\tau=2,3$ мс до $\tau=1,3$ мс при изменении концентрации НК от 10 моль% до 50 моль%.

В работах [62,64] было показано, что кинетика затухания АЗФ ЛБ пленок ароматических молекул описывается комбинацией степенной и экспоненциальной функций. На рисунке 53 показаны начальные части кинетических кривых АЗФ антрацена при изменении концентрации акцептора от 10 моль% до 50 моль%. Полученные кривые хорошо описывается степенной зависимостью вида $I_{DF} \sim t^{-n}$. Показатель степени изменяется от 0,2 до 0,5 при изменении концентрации акцептора. В таблице 9 приведены параметры, описывающие свойства кинетики затухания донора энергии при изменении концентрации акцептора.



1 - 0 моль%; 2 - 10 моль%; 3 - 25 моль%; 4 - 50 моль%.

Рис. 53. Начальные участки кинетики затухания АЗФ антрацена при изменении концентрации акцептора

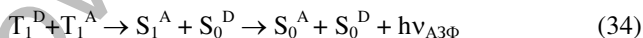
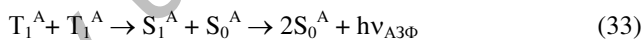
При прямом фотовозбуждении ЛБ пленок красителя в длинноволновой полосе поглощения излучением лазера АТС-350 ($\lambda_{\text{ген}}=532$ нм) заселение триплетного состояния не осуществлялось, о чем свидетельствовало отсутствие какого-либо длительного свечения в зеленой и красной областях спектра. В связи с этим появление свечения, спектр которого совпадает со спектром обычной флуоресценции молекул НК, свидетельствует о заселении триплетных уровней красителя в результате безызлучательного Т-Т переноса энергии от молекул антрацена к молекулам НК.

Параметры, описывающие свойства кинетики затухания донора энергии при изменении концентрации НК

Донор триплетной энергии	Концентрация акцептора, моль%	τ , мс	n
Антрацен	0	2,3	0,2
	10	2	0,3
	25	1,5	0,4
	50	1,3	0,5

Как известно у исследуемого красителя вероятность интеркомбинационного перехода $S_1 \sim \rightarrow T_1$ низка, то в отсутствие внешних тяжелых атомов термостимулированная замедленная флуоресценция практически не наблюдается. Низкая температура пленок ($T=90$ К) также отрицательно влияет на заселенность колебательных подуровней триплетного состояния. Поскольку спектр наблюдаемой сенсibilизованной люминесценции совпадает с полосой флуоресценции красителя, то данное свечение следует отнести к АЗФ нильского красного.

АЗФ может наблюдаться как за счет аннигиляции триплетных экситонов акцептора (32), так и при гетероаннигиляции триплетных экситонов антрацена и НК (33):



В случае триплетных пар, составленных из молекул ароматических углеводородов типа антрацена и красителей, как правило, наблюдается свечение молекул красителей [155-157]. Поэтому ответить однозначно какая из реакций (33) или (34) в данном случае является доминирующей, представляется затруднительным. Следовательно возможно одновременное протекание обеих реакций.

Для экспериментального изучения влияния дистанционного фактора на эффективность Т-Т переноса было изучено влияние расстояния между слоями донора и акцептора на эффективность тушения свечения донора триплетной энергии [158,159].

Расстояние между слоями донора и акцептора варьировалось изменением числа монослоев жирной кислоты (рисунок 54). Прямой контакт между донором и акцептором энергии через имеющиеся дырки в разделяющем их слое незначителен, так как дырки составляют лишь ничтожную часть поверхности.

На рисунке 55 показано изменение интенсивности АЗФ антрацена при изменении расстояния между донором и акцептором энергии. Как видно из рисунка, наибольшее тушение триплетных состояний донора наблюдается при

непосредственном контакте слоя донора со слоем акцепторных молекул. Увеличение числа монослоев жирной кислоты между донором и акцептором приводит к уменьшению эффективности переноса энергии. При расстоянии $R \approx 70-80 \text{ \AA}$ интенсивность АЗФ донора полностью восстанавливается до первоначального состояния.

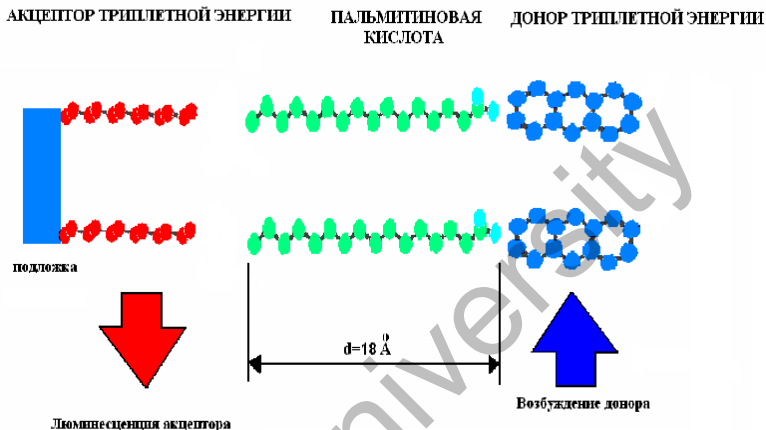


Рис. 54. Схема гетероструктуры «антрацен-пальмитиновая кислота-НК»

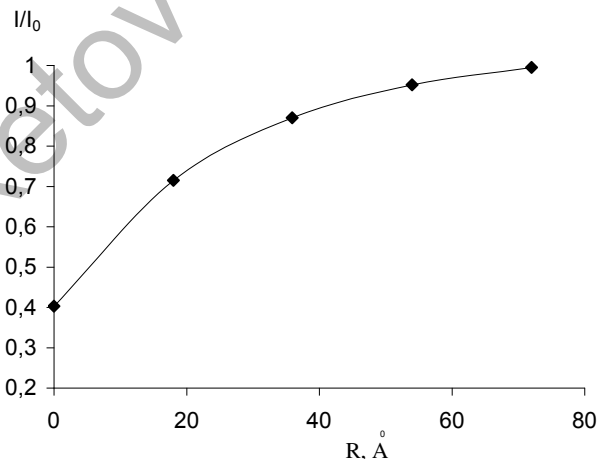


Рис. 55. Зависимость интенсивности АЗФ антрацена при изменении расстояния между донором и акцептором энергии

Полученная зависимость показывает, что тушение триплетов донора происходит на расстояниях значительно превышающих радиусы действия обменных взаимодействий [48]. Одним из возможных объяснений полученных результатов может быть протекание переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму [26]. Также нельзя полностью исключить дополнительное тушение замедленной флуоресценции молекул донора за счет дальнедействующего переноса энергии по синглетным уровням [66]. Для более полной интерпретации наблюдаемых закономерностей нужны дополнительные исследования.

2.6 Влияние температуры на межмолекулярный перенос триплетной энергии в пленках Ленгмюра-Блоджетт

Известно [21], что в конденсированных неупорядоченных средах, таких как стекла, полимеры, растворы и т.д., наблюдается неоднородное уширение энергетических уровней примесных центров свечения. Это связано со структурной неоднородностью их локального окружения. Вследствие этого наблюдается зависимость эффективности миграции энергии возбуждения от температуры среды. В ЛБ пленках скорость миграции триплетных экситонов также зависит от температуры вследствие неоднородного уширения энергетических уровней, вызванного локальной неоднородностью структуры пленок [84]. Можно ожидать, что эффективность передачи энергии между разнородными центрами будет определяться скоростью миграции экситонов. В этой связи были проведены исследования влияния температуры на эффективность переноса триплетной энергии между разнородными молекулами, включенными в молекулярные слои по технологии ЛБ.

В качестве донора энергии были выбраны триплетные молекулы 1,2-БА, а акцептором служили молекулы ГЭРС. Выбор данного красителя в качестве акцептора обусловлен тем, что его квантовый выход в триплетное состояние практически равен нулю при прямом фотовозбуждении, что исключает прямое заселение его триплетных уровней.

Исследуемые образцы были приготовлены следующим образом. На поверхность подложки из не люминесцирующего кварца в соотношении 3:1 наносилась смешанная ЛБ пленка из амфифильного полиамфолита PDAM и 1,2-БА. Затем, на пленку 1,2-БА наносилась смешанная ЛБ пленка ГЭРС и PDAM при разных концентрациях красителя. Поверхностное натяжение воды составляло 72,8 мН/м при pH=5,6 и температуре 20°C. Использовалась бидистиллированная деионизованная вода. Контроль за чистотой водной поверхности осуществлялся методом слежения во времени поверхностного давления. Краситель и PDAM растворяли отдельно в хлороформе, смешивали в необходимых молярных соотношениях, а затем смесь наносили на водную поверхность. Перенос монослоев на подложку по Y типу осуществлялся при давлении 28 мН/м для красителя и 30 мН/м для 1,2-БА, скорости погружения

пластинки 0,02 мм/с. Число монослоев в ЛБ пленках составляло 10. Смешанные ЛБ пленки на основе PDAM и красителей обладают термической и механической стабильностью, хорошими люминесцентными свойствами [126].

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводились на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Регистрирующую часть системы составляет фотоэлектронный умножитель Н7421 и счетная плата М8784 (Hamamatsu). Образцы помещались в вакуумируемый оптический криостат для проведения исследований в широком диапазоне температур. Фотовозбуждение осуществлялось излучением лазера ИЛГИ=503 (длина волны излучения $\lambda=337$ нм, энергия в импульсе $E=3$ мкДж, длительность импульса $\tau=10$ нс). Для устранения сигнала обычной флуоресценции использовалась система механического вращающегося обтюлятора, который закрывает щель монохроматора регистрации в момент действия лазерного импульса. Время начала измерения от момента прихода лазерного импульса составляло 10 мкс. Для получения сигналов удовлетворительного уровня производилось не менее 2000 накоплений. Управление установкой, накопление сигналов и их дальнейшая обработка осуществлялась компьютером.

Свойства триплетных состояний 1,2-БА в ЛБ пленках были изучены в работах [62, 64], а ГЭРС в [116]. Спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок 1,2-БА и ГЭРС имеют очень слабую степень перекрытия, что исключает возможность синглет-синглетного переноса энергии от 1,2-БА к молекулам красителя.

При импульсном возбуждении молекулярного слоя 1,2-БА излучением азотного лазера в нем будут генерироваться триплетные экситоны. Мигрирующие экситоны достигают поверхности ЛБ пленки и сталкиваются с молекулой ГЭРС, находящейся в структуре ЛБ пленки. В результате реакции Т-Т переноса энергии (35):



в ЛБ пленке будут генерированы триплетные молекулы ГЭРС.

На рисунке 56 показаны спектры длительной люминесценции гетероструктуры «1,2-БА-ГЭРС».

Возбуждение осуществлялось в полосе поглощения донора энергии. Чтобы исключить процессы тушения неконтролируемыми примесями и дефектами, спектры, как и в случае пары «антрацен-НК», измерялись при температуре образца $T=90$ К.

Спектр состоит из полосы АЗФ мономеров ($\lambda_{max}=420$ нм, 440 нм) 1,2-БА [62] и полосы свечения на $\lambda_{max}=595$ нм, спектрально совпадающей с полосой флуоресценции ГЭРС [127]. Увеличение концентрации акцептора (C_A) в монослое приводит к тушению свечения донора энергии.

На рисунке 57 приведены кривые затухания свечения 1,2-БА при разных концентрациях ГЭРС в ЛБ пленке. Видно, что увеличение числа молекул

акцептора в монослое приводит к сокращению времени жизни триплетного состояния донора энергии. Длительность свечения, вычисленная по экспоненциальной части кинетики, изменяется от $\tau=2$ мс до $\tau=1,4$ мс при изменении концентрации ГЭРС от 10 моль % до 50 моль %.

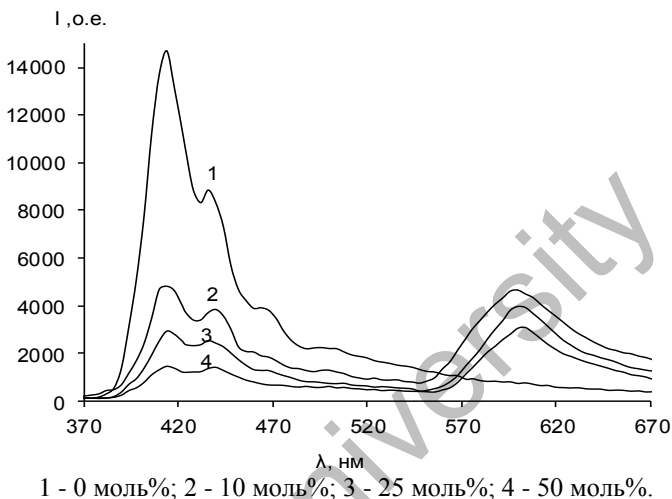


Рис. 56. Спектр длительного свечения ЛБ пленки 1,2-БА при разных концентрациях ГЭРС

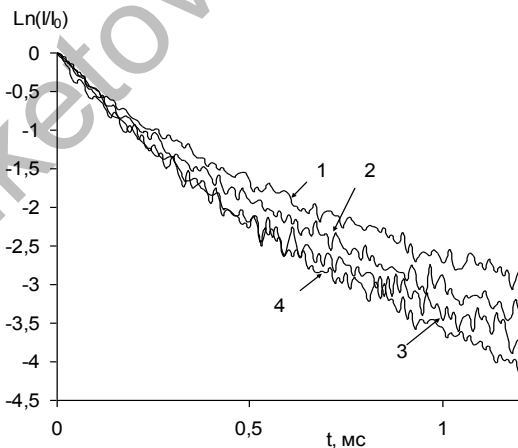


Рис. 57. Кинетика затухания АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА при разных концентрациях ГЭРС

В работах [62, 64] было показано, что кинетика затухания АЗФ ЛБ пленок ароматических молекул описывается комбинацией степенной и экспоненциальной функций. В таблице 10 приведены параметры, описывающие свойства кинетики затухания донора энергии при изменении концентрации акцептора.

Таблица 10

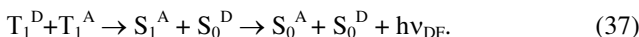
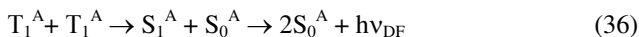
Параметры, описывающие свойства кинетики затухания донора энергии при изменении концентрации ГЭРС

Донор триплетной энергии	Концентрация акцептора, моль%	τ , мс	n
1,2-БА	0	2	0,3
	10	1,8	0,4
	25	1,6	0,5
	50	1,4	0,7

Как указывалось выше, у молекул ГЭРС интеркомбинационный переход из синглет возбужденного S_1 -состояния в триплетное состояние T_1 запрещен. При прямом фотовозбуждении ЛБ пленок красителя в длинноволновой полосе поглощения излучением лазера АТС-350 ($\lambda_{\text{ген}}=532$ нм) заселения триплетного уровня не осуществлялось, о чем свидетельствовало отсутствие какого-либо длительного свечения в зеленой и красной областях спектра. Поэтому появление свечения, спектр которого совпадает со спектром быстрой флуоресценции красителя, доказывает о заселении триплетных уровней ГЭРС в результате безызлучательного Т-Т переноса энергии от молекул 1,2-БА к молекулам ГЭРС.

Так как у молекул ГЭРС вероятность интеркомбинационного перехода $S_1 \rightsquigarrow T_1$ низка, то термостимулированная замедленная флуоресценция практически не наблюдается. Спектр наблюдаемой сенсibilизованной люминесценции совпадает с полосой быстрой флуоресценции красителя, то наблюдаемое свечение следует отнести к АЗФ ГЭРС.

АЗФ может наблюдаться как за счет аннигиляции триплетных экситонов акцептора (36), так и при гетероаннигиляции триплетных экситонов 1,2-БА и ГЭРС (37):



Как указывалось в работах [155-157] случае триплетных пар, составленных из молекул ароматических углеводородов типа 1,2-БА и красителей, как правило, наблюдается свечение молекул красителей. Поэтому ответить однозначно, какая из реакций (36) или (37) в данном случае является

доминирующей, представляется затруднительным. В принципе возможно одновременное протекание обеих реакций.

Исследования влияния температуры на перенос энергии проводились в интервале температур от комнатной до 90 К. Исследование ЛБ пленок донора показало, что в интервале 230-90 К интенсивность АЗФ имеет ярко выраженный максимум при $T=170$ К (рисунок 58). Полученная температурная зависимость АЗФ связана с неоднородным уширением триплетных уровней донорных молекул.

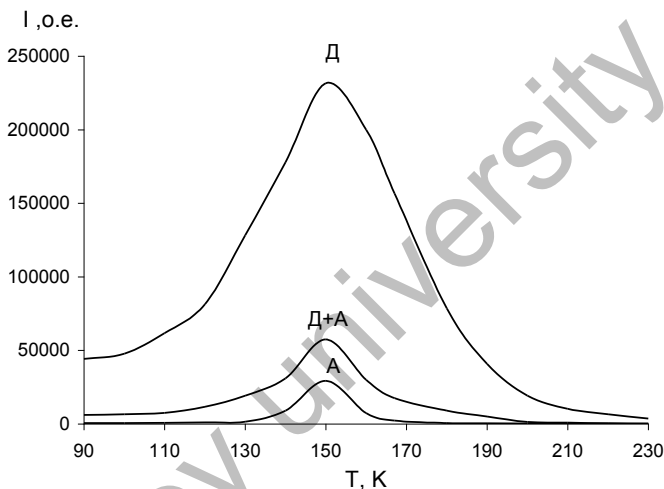


Рис. 58. Температурное тушение интенсивности АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА

Максимум интенсивности свечения донора при наличии молекул акцептора наблюдается при той же температуре [158-160]. При этом тушение донорной люминесценции неодинаково во всем температурном интервале. Наиболее сильное падение интенсивности АЗФ донора приходится на область 160-170 К. При $T=170$ К интенсивность свечения донора падает в 12 раз. При более низких и более высоких температурах тушение происходит в меньшей степени. Максимум интенсивности сенсibilизованного свечения ГЭРС также приходится на область температур 160-170 К.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о протекании межслойного Т-Т переноса энергии от молекул 1,2-БА к молекулам ГЭРС, находящихся в разных слоях ЛБ пленки. Наблюдаемая сенсibilизованная длительная люминесценция акцептора возникает в результате аннигиляции триплетных возбуждений красителей. Эффективность переноса триплетной энергии от ЛБ пленки донора к ЛБ пленке акцептора определяется неоднородным уширением триплетных уровней донора энергии.

3 ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ СПИН-СЕЛЕКТИВНЫХ ФОТОПРОЦЕССОВ НА НАНОПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Изучение фотоники молекулярных систем на поверхности твердого тела представляет значительный научный и практический интерес, Это связано с тем, что молекулярная электроника, оптоэлектроника, проблемы молекулярных химических и физических сенсоров, молекулярный катализ и т.п. основываются на законах обмена энергией и электроном между адсорбированными частицами и твердым телом.

Вопросы трансформации энергии электронного возбуждения в однородных средах хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально и подробно изложены в научной литературе [8]. Менее изученной является ситуация, когда электронно-возбужденные состояния, участвующие в процессе обмена энергией и электроном, созданы в системах с ограниченной геометрией (restricted geometry) [161]. К ним относятся пористые матрицы, коллоидные растворы, мицеллы, пленки ЛБ, наночастицы. Общим для них является то, что объем пространства, в котором протекает реакция, сопоставим с размерами реагентов и кинетика фотореакций в таких системах не описывается классическими уравнениями формальной кинетики. В настоящее время в связи с развитием нанотехнологии обострился интерес к фотопроцессам в вышеуказанных нанодисперсных средах. В малых пространственных областях таких систем возможно формирование нетрадиционных кинетических режимов для молекулярных реакций [30,162-164].

Реакция спин-селективной ТТА, протекающая по обменно-резонансному механизму на расстояниях $\sim 1-10$ нм между реагентами, и модуляция ее скорости магнитным полем могут 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 наноприборов для модуляции оптического излучения, высокоэффективных люминесцентных источников света, наносенсоров, функциональных элементов для информационных технологий.

3.1 Кинетика аннигиляции триплетных экситонов, мигрирующих в нанопорах анодированного алюминия

Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе [122,161]. Интерес к наноматериалам, прежде всего, связан с тем, что они обладают

характеристиками, которые не присущи объемным материалам, например, специфическими оптическими или магнитными свойствами. Использование наносистем в качестве материалов сильно затруднено в виду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии [122]. Для решения этой проблемы широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов, то есть частиц, заключенных в химически инертную матрицу [122]. Во многих случаях в качестве таких матриц используют различные пористые материалы, размер полостей которых лежит в нанометровом диапазоне. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, после химической модификации получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды. Этот подход позволяет синтезировать наночастицы самых различных химических соединений: металлов и сплавов, оксидов и халькогенидов [122].

Наиболее распространенной интересной матрицей для получения одномерных наночастиц является пористый оксид алюминия, образующийся при анодном окислении Al в ряде электролитов [121]. 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 настоящем параграфе представлены результаты исследования аннигиляции триплетных возбуждений в наноразмерных нитевидных порах (1D-система) [165,166]. В качестве матрицы с системой наноразмерных пор был выбран пористый оксид алюминия, который формируется в виде пленок при электрохимическом анодном окислении алюминия [121].

Синтез пористого оксида алюминия проводили методом анодного окисления полированных алюминиевых пластин в растворах, 4н. серной кислоты [121]. На рисунке 59 показана схема установки для получения пористого оксида алюминия.

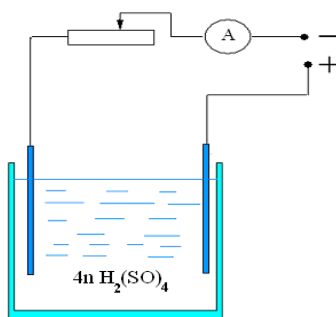


Рис. 59. Схема установки для получения пористого алюминия

Синтез пористого алюминия проводился следующим образом: две полированные алюминиевые пластинки одинаковой толщины, помещаются в сосуд с раствором 4н. серной кислоты. К концам пластинок подводилось напряжение от источника питания. С помощью реостата устанавливается ток, протекающий в цепи. Вся система помещается в ванну с холодной водой, анодирование проводилось при температуре 0° С. Полученные матрицы пористого оксида алюминия отделялись от алюминиевой основы селективным растворением последнего в растворе CuCl₂ в HCl. Снимок поверхности и поперечного скола пленки, полученного на растровом электронном микроскопе MIRA 3LMU, показан на рисунке 60. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 7 кВ, рабочем расстоянии 7 мм в высоком вакууме. На поверхности пленки наблюдаются поры одинакового диаметра ~60 нм и с расстоянием между порами около 80 нм.

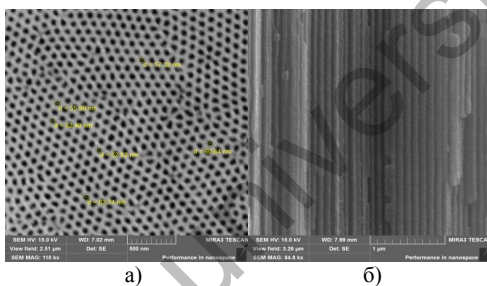


Рис. 60. РЭМ изображение поверхности (а) и поперечного скола пористой пленки (б)

Адсорбция фотоактивных центров в пористые матрицы осуществлялась из раствора этилового спирта. Для удаления следов растворителя образцы выдерживали в сушильном шкафу в течение нескольких часов при температуре 100 °С. Количество адсорбированных молекул люминофора определяли по изменению оптической плотности раствора до и после сорбции с помощью уравнения:

$$C = \frac{N_A * C'' * V}{M * S} (1 - D_1 / D_2) \quad (38)$$

где V - объём раствора, C'' - концентрация раствора люминофора, D_1 и D_2 - оптическая плотность раствора до и после сорбции.

Измерения спектральных и кинетических характеристик в нулевом и магнитном поле проводилось на установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Фотовозбуждение исследуемых образцов осуществлялось импульсным лазером ИЛГИ-503 ($\lambda_{ген}=337$ нм, $E=3$ мкДж, $\tau=10$ нс). Регистрация кинетики затухания длительного свечения проводилась после 2 мкс от момента окончания возбуждающего импульса лазера. Для проведения измерений

температурных и магнитных характеристик образец помещался в вакуумируемый оптический криостат из немагнитного материала. Контроль температуры производился при помощи медь-константановой термопары. Погрешность измерения температуры образца составляет 2°C, а магнитного эффекта – 0,5%.

В работах [62,64], где изучалась аннигиляция триплетных экситонов ароматических молекул в ЛБ пленках, наблюдаемая неэкспоненциальная кинетика затухания ЗФ хорошо описывалась комбинацией формально-кинетической и перколяционной [62] 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 $n=0,3-0,5$. 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.

Согласно [20] в перколяционно связанных кластерах константа скорости ТТА становится времязависимым параметром и реакция ТТА описывается выражением:

$$d[T]/dt = -k(t) [T]^2 \quad (39)$$

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

$$k(t) \sim dS(t)/dt \sim t^{-h}, \quad 0 \leq h \leq 1, \quad (40)$$

где $S(t)$ - число мест, которые посетил 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:

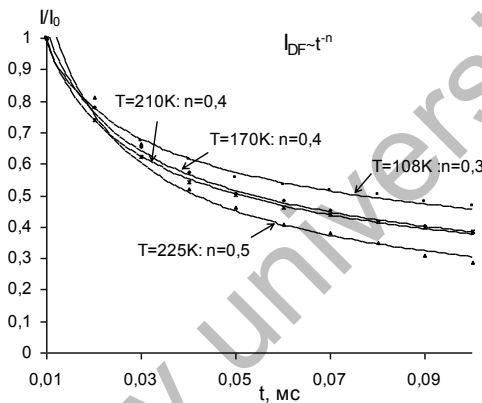
$$I_{DF}/I_{Ph}^2 \sim k(t) \sim t^{-h}. \quad (41)$$

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.

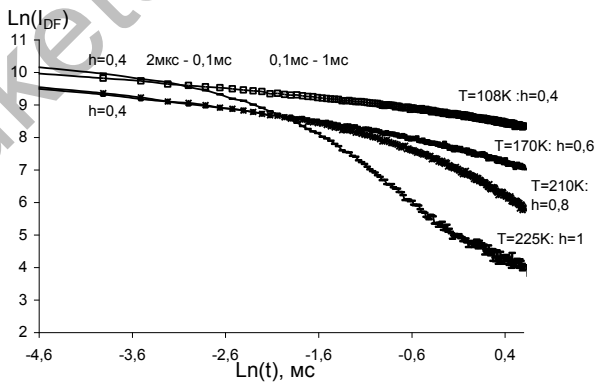
При фотовозбуждении образцов наблюдалась длительная люминесценция

со спектром, характерным для АЗФ 1,2-БА в конденсированных средах. Полная кинетика затухания свечения является неэкспоненциальной. Анализ кинетики затухания показал, что в начальные моменты времени после возбуждения ($t < 0,1$ мс) кривые затухания хорошо описываются степенной зависимостью вида $I_{DF} \sim t^{-n}$, а на дальних временах ($t > 0,1$ мс) наблюдается экспоненциальное затухание (рисунок 61 (а)).

Полученные для 1,2-БА в порах оксида алюминия экспериментальные кривые затухания АЗФ показали, что на временах $t > 0,1$ мс кинетическая кривая достаточно хорошо описывается в рамках модели случайных блужданий (рисунок 61 (б)).



а)



б)

Рис. 61. Начальные, $t < 0,1$ мс (а) и долговременные, $t > 0,1$ мс (б) участки кривой затухания АЗФ 1,2-БА в порах анодированного алюминия

Графики $\ln(I_{DF})$ от $\ln(t)$ имеют наклон с параметром $h=0,4$ во всем временном интервале. Для температуры свыше $T=170$ К имеется два линейных участка с разными углами наклона. Увеличение температуры образца приводит к росту параметра неоднородности h . Причем наклон дальновременной части растет сильнее, чем на начальной части кинетики.

Таким образом, наличие двух участков кинетической кривой с различными значениями параметра h свидетельствует о наличии в порах оксида алюминия кластеров из молекул 1,2-БА с различной структурой. В интервале времени от 0 до 0,1 мс вид кривой затухания АЗФ определяется миграцией триплетных возбуждений в кластерах с «кристаллической» структурой. На более поздних временах кинетика наблюдаемой АЗФ формируется в результате аннигиляции триплетов в перколяционных кластерах с более высокой локальной неоднородностью распределения частиц.

На рисунке 62 (а) представлены зависимости интенсивности АЗФ 1,2-БА в пористом оксиде алюминия от температуры, измеренные в разные моменты времени от начала фотовозбуждения. Температурная зависимость имеет два максимума. Первый максимум приходится на $T=120$ К, а второй на $T=230$ К. Причем, с ростом времени задержки измерения первый максимум проявляется все слабее и при $\tau_{\text{изм.}}=250$ мкс практически исчезает.

В работах [63,84] было показано, что неоднородная структура тонких молекулярных пленок ЛБ приводит к дисперсии триплетных уровней, что проявляется в температурной зависимости скорости миграции триплетного экситона. Появление двух максимумов в температурной зависимости свечения 1,2-БА в анодированных пленках алюминия свидетельствует о неоднородном уширении Т-уровней люминофора в кластерах обоих типов. Уменьшение максимума при $T=120$ К с ростом времени измерения амплитуды сигнала от начала возбуждения свидетельствует об уменьшении вклада в общую интенсивность АЗФ свечения от «кристаллических» кластеров со временем и согласуется с выше приведенными данными по анализу кинетики затухания.

Из температурной зависимости интенсивности АЗФ можно определить величину дисперсии триплетных уровней. Для температурного интервала, где наблюдается рост интенсивности АЗФ в условиях неоднородного уширения триплетных уровней можно записать:

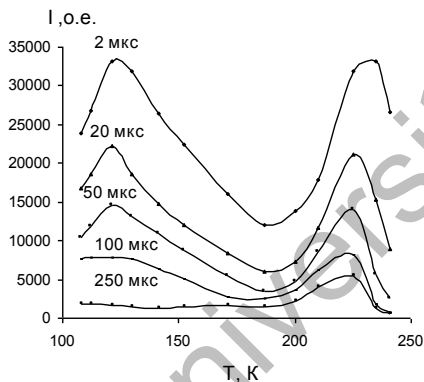
$$I_{DF} = I_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (42)$$

где I_0 – интенсивность ЗФ при $T=100$ К, I_{DF} – последующие значения интенсивности АЗФ, а ΔE – величина дисперсии триплетных уровней.

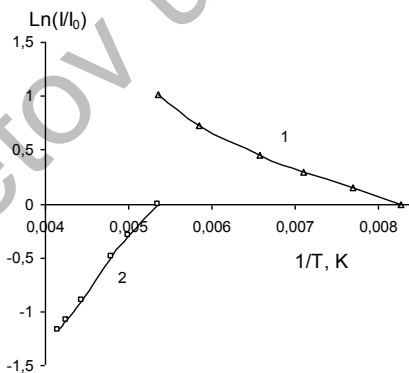
На рисунке 62 (б) показаны зависимости, из которых определены величины ΔE . Из полученных результатов следует, что дисперсия триплетных уровней для кластеров с «кристаллической» структурой составляет $\Delta E=338\text{см}^{-1}$, а для перколяционных кластеров – $\Delta E=1006\text{см}^{-1}$. Из полученных данных следует, что локальная неоднородность в перколяционных кластерах значительно выше, чем в кластерах со структурой, близкой к кристаллической. Это в свою очередь

будет оказывать влияние на характер и скорость миграции триплетных возбуждений в нанопорах.

Известно, что интенсивность АЗФ зависит от напряженности магнитного поля. Влияние магнитного поля на аннигиляцию мигрирующих экситонов и диффузионно перемещающихся триплетных молекул в жидкостях и кристаллах подробно исследованы и обсуждены в работах ряда авторов [146,147]. Менее изучены магнитные эффекты в нанодисперсных системах [165-166].



a)



б)

Рис. 62. Зависимость интенсивности АЗФ 1,2-БА в нанопорах анодированного алюминия от температуры (а) и расчет энергии активации для неоднородного уширения энергетических уровней (б)

На рисунке 63 (а) показано влияние магнитного поля на интенсивность АЗФ 1,2-БА на разных временах регистрации при $T=100$ К. Измерения амплитуды сигнала АЗФ проводились через разные времена от начала возбуждающего

лазерного импульса. Полученная зависимость является характерной для кристаллов ароматических молекул. Из рисунка видно, что в области малых полей от 0 до 0,1 Тл наблюдается положительный магнитный эффект. Максимальное значение положительного эффекта составляет 7% для $\tau_{\text{изм}}=2$ мкс. С истечением времени величина эффекта уменьшается и для $\tau_{\text{изм}}=1$ мс составляет 4%. После $B=0,1$ Тл происходит изменение знака магнитного эффекта. Максимальное значение отрицательного магнитного эффекта достигается при $B=0,5$ Тл и составляет 27%. Следует отметить, что временной зависимости магнитного эффекта при $T=100$ К не наблюдается.

Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетов при $T=120$ К и $T=230$ К, при которой наблюдается максимальный квантовый выход АЗФ (рисунок 63 (б)) показало, что наблюдаемый положительный магнитный эффект с увеличением времени регистрации начинает падать. Для температуры $T=230$ К при измерении величины магнитного эффекта через $\tau_{\text{изм}}=10$ мкс от начала лазерного импульса положительного магнитного эффекта не наблюдается, хотя для $T=120$ К он еще сохраняется. Следует отметить, что при $\tau_{\text{изм}}=2$ мкс для $T=230$ К максимальный положительный магнитный эффект составляет 2%, тогда как при $T=120$ К он равен 13%.

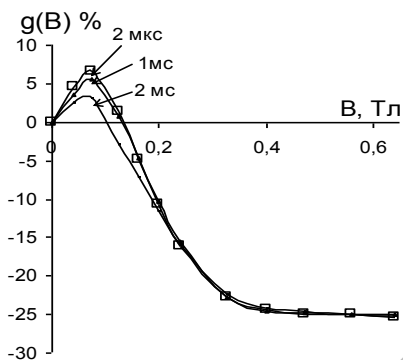
Оценка магнитного эффекта на долговременной части кинетической кривой ($\tau_{\text{изм}}=1$ мс) показала, что с ростом величины магнитной индукции наблюдается монотонное уменьшение константы скорости аннигиляции. Полученная зависимость является типичной для изотропных сред [146].

Таким образом, проведенные исследования показали, что при внедрении в наноразмерные поры анодированного алюминия молекулы ароматических углеводородов группируются в кластеры с квазикристаллической структурой и перколяционно связанные кластеры. Аннигиляция мигрирующих триплетных возбуждений в кластерах первого типа определяет вид начальной части ($\tau < 0,1$ мс) кинетики затухания АЗФ. Долговременная часть кинетической кривой формируется аннигиляцией триплетов в перколяционных кластерах.

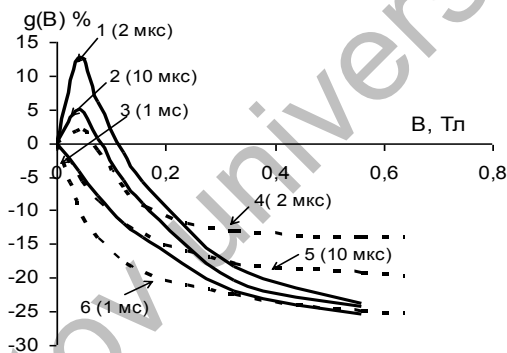
Внутренняя локальная неоднородность структуры кластеров приводит к дисперсии триплетных уровней. Причем энергетический разброс T -уровней в перколяционном кластере значительно выше, чем в «кристаллическом».

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

При увеличении температуры специфика внутривкластерных блужданий становится подобной диффузии частиц в растворах и в этом случае работает релаксационная модель Аткинса-Эванса, согласно которой изменение суммарного спина когерентной пары частиц осуществляется в период между их повторными контактами.



а)



б)

Рис. 63. Модуляция магнитным полем скорости ТТА 1,2-БА в порах анодированного алюминия при температуре $T=100\text{K}$ (а) и $T=120\text{K}$ (кривые 1-3); $T=230\text{K}$ (кривые 4-6) (б).

Следует отметить, что для 1,2-БА величина отрицательного магнитного эффекта в анодированном алюминии достигает 25%, тогда как в однослойной ЛБ пленке (2D-система) он составляет не более 20%. Из этого следует, что размерность молекулярных структур в нанопорах оксидного слоя алюминия меньше двух.

3.2 Биэкситонные фотореакции в кластерах ароматических люминофоров на поверхности широкопористого кремнезема

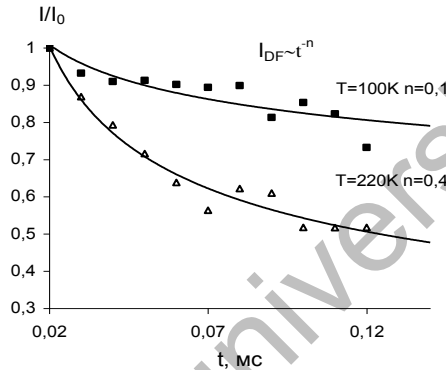
В настоящем параграфе представлены результаты исследования аннигиляции триплетных возбуждений ароматических молекул, сорбированных на поверхности кремнезема. В качестве носителя сорбированных молекул люминофоров был использован диоксид кремния SiO_2 , который обычно называют кремнеземом. Кремнеземы широко используют как адсорбенты, молекулярные сита, регуляторы влажности и т.д. Чистый от примесей кремнезем имеет 4,7 свободных силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$ на 1 nm^2 [167], которые становятся катионообменными сорбционными центрами. Сорбированная вода в вакууме полностью покидает поверхность при $T > 100^\circ\text{C}$.

В работе нами использовался адсорбент силохром С-80 (диаметр пор $d=40$ нм [167]). Адсорбция молекул антрацена на поверхности силохрома С-80 проводилась из растворов хлороформа при известной концентрации следующим способом. Известное количество антрацена растворяли в определенном объеме хлороформа и этим раствором заливали 1 г адсорбента С-80. Затем 1 г кремнезема выдерживался в растворе люминофора с известной концентрации в течение 1 часа, при непрерывном встряхивании. После этого сорбент извлекался из раствора и высушивался в сушильном шкафу ($T=70^\circ\text{C}$) в течение 1 часа. В этом случае количество адсорбированных молекул люминофора определяли по изменению оптической плотности раствора до и после сорбции. В исследуемых образцах концентрация люминофора составляла $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/ nm^2 .

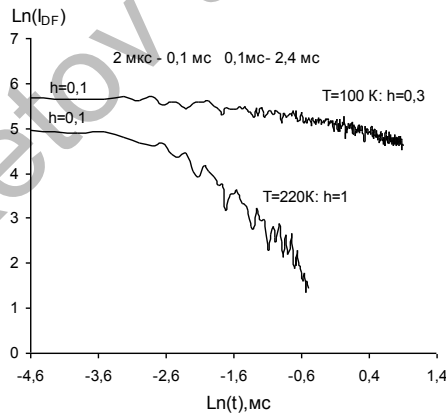
Измерения спектральных и кинетических характеристик в нулевом и магнитном поле проводилось на установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Фотовозбуждение исследуемых образцов осуществлялось импульсным лазером LCS-DTL-374QT ($\lambda_{\text{воз}}=355$ нм, $E=20$ мкДж, $\tau=7$ нс). Регистрация кинетики затухания длительного свечения проводилась после 2 мкс (использовалась система электронного отпирания фотоэлектронного умножителя Н7680-01 фирмы Hamamatsu) от момента окончания возбуждающего импульса лазера. Для проведения измерений температурных и магнитных характеристик образец помещался в вакуумируемый оптический криостат из немагнитного материала. Величина магнитного эффекта оценивалась по относительному изменению интенсивности замедленной флуоресценции в магнитном поле и в отсутствие поля.

При фотовозбуждении образцов наблюдалась длительная люминесценция со спектром характерным для АЗФ антрацена в конденсированных средах. Полная кинетика затухания АЗФ антрацена является неэкспоненциальной. Анализ кинетики затухания показал, что в начальные моменты времени после возбуждения ($t < 0,1$ мс) кривые затухания хорошо описываются степенной зависимостью вида $I_{DF} \sim t^{-n}$, а на дальних временах ($t > 0,1$ мс) наблюдается экспоненциальный распад (рисунок 64 (а)).

Кривые затухания АЗФ для антрацена в порых С-80 показали, что на временах $t > 0,1$ мс кинетическая кривая достаточно хорошо описывается в рамках перколяционной модели (рисунок 64 (б)). Графики $\ln(I_{DF})$ от $\ln(t)$ имеют наклон с параметром $h=0,1$ во всем временном интервале. Для температуры свыше $T=110$ К имеется два линейных участка с разными углами наклона. Увеличение температуры образца приводит к росту параметра неоднородности h . Причем наклон дальневременной части растет сильнее, чем на начальной части кривой затухания.



а)



б)

Рис.64. Начальные, 0,02-0,1 мс (а) и долговременные, 0,1–1,0 мс (б) участки кривой затухания АЗФ антрацена в порых С-80

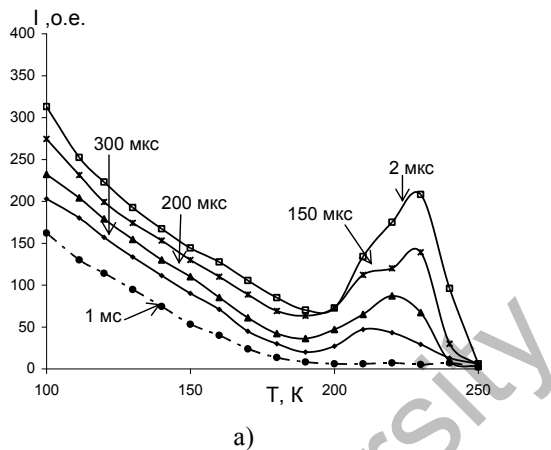
Анализ кинетики АЗФ показал, что в выбранном интервале температур начальная часть экспериментальных кинетических кривых хорошо аппроксимируется степенной функцией с показателем $n=0,1-0,4$. Описание начальной части кинетики затухания в рамках формально-кинетической модели для однородных сред свидетельствует об аннигиляции мигрирующих экситонов в нанокластерах с однородным распределением Т-центров.

Наличие двух участков кинетической кривой с различными значениями параметра h свидетельствует о наличии в порах С-80 кластеров из молекул антрацена с различной структурой. В интервале времени от 2мкс до 0,1 мс вид кривой затухания АЗФ определяется миграцией триплетных возбуждений в кластерах с «кристаллической» структурой. На более поздних временах кинетика наблюдаемой АЗФ формируется в результате аннигиляции триплетов в перколяционных кластерах с более высокой локальной неоднородностью распределения частиц.

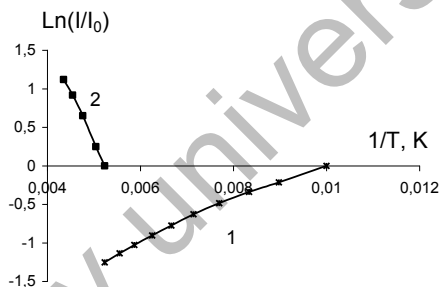
На рисунке 65 (а) представлены зависимости интенсивности АЗФ антрацена в порах силохрома от температуры, измеренные в разные моменты времени от начала фотовозбуждения. Температурная зависимость имеет два максимума. Первый максимум, найденный путем аппроксимации температурной зависимости из уравнения 42, приходится на $T=80$ К, а второй на $T=220$ К. Причем, с ростом времени задержки измерения второй максимум проявляется все слабее и при $\tau_{изм}=1$ мс исчезает.

Как было показано в предыдущем параграфе неоднородная структура молекулярных систем приводит к дисперсии триплетных уровней, что проявляется в температурной зависимости скорости миграции триплетного экситона. Появление двух максимумов в температурной зависимости свечения антрацена в порах С-80 свидетельствует о неоднородном уширении Т-уровней люминофора в кластерах обоих типов. Уменьшение максимума при $T=220$ К с ростом времени измерения амплитуды сигнала от начала возбуждения свидетельствует об уменьшении вклада в общую интенсивность АЗФ свечения от «кристаллических» кластеров со временем и согласуется с вышеприведенными данными по анализу кинетики затухания.

На рисунке 65 (б) показаны зависимости, из которых определены величины ΔE . Из полученных результатов следует, что дисперсия триплетных уровней для кластеров со структурой близкой к однородной составляет $\Delta E=324\text{см}^{-1}$, а для перколяционных кластеров – $\Delta E=1224\text{см}^{-1}$. Из полученных данных следует, что локальная неоднородность в перколяционных кластерах значительно выше, чем в кластерах с квазиоднородной структурой. Это, в свою очередь, будет оказывать влияние на характер и скорость миграции триплетных возбуждений в нанопорах.



а)



б)

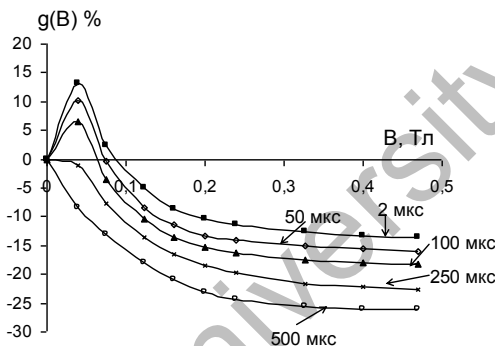
Рис. 65. Зависимость интенсивности АЗФ антрацена в нанопорах С-80 от температуры (а) и расчет энергии активации для неоднородного уширения энергетических уровней (б)

Рассмотрим результаты экспериментов по влиянию внешнего магнитного поля на свойства АЗФ молекул антрацена, адсорбированного на поверхности С-80.

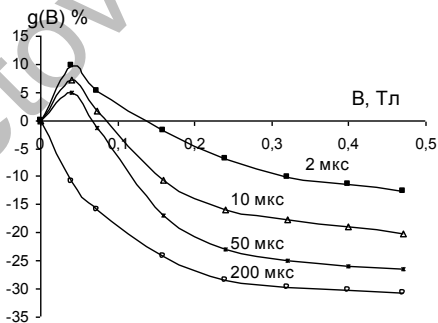
На рисунке 66 (а) показано влияние магнитного поля на интенсивность АЗФ антрацена на разных временах регистрации при $T=100$ К. Измерения амплитуды сигнала АЗФ проводились через разные времена от начала возбуждающего лазерного импульса. Полученная зависимость является характерной для кристаллов ароматических молекул. Из рисунка видно, что в области малых полей от 0 до 0,1 Тл наблюдается положительный магнитный эффект. Максимальное значение положительного эффекта составляет 14% для $\tau_{\text{изм}}=2$ мкс. С истечением времени величина эффекта уменьшается и для

$\tau_{\text{изм}}=100$ мкс составляет 5%. После $B=0,1$ Тл происходит изменение знака магнитного эффекта. С истечением времени величина отрицательного магнитного эффекта начинает увеличиваться. Максимальное значение отрицательного магнитного эффекта достигается при $B=0,5$ Тл и составляет 25%.

Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетов при $T=220$ К (рисунок 66 (б)) показало, что наблюдаемый положительный магнитный эффект с увеличением времени регистрации начинает спадать.



а)



б)

Рис. 66. Модуляция магнитным полем скорости ТТА антрацена в порах С-80 при температуре $T=100\text{K}$ (а) и $T=220\text{K}$ (б)

Измерения величины магнитного эффекта через $\tau_{\text{изм}}=200$ мкс от начала лазерного импульса показали, что положительного магнитного эффекта не наблюдается. Следует отметить, что при $\tau_{\text{изм.}}=2$ мкс для $T=220\text{K}$

максимальный положительный магнитный эффект составляет 9%.

Оценка магнитного эффекта на долговременной части кинетической кривой ($\tau_{изм}=200$ мкс) показала, что с ростом величины магнитной индукции наблюдается монотонное уменьшение константы скорости аннигиляции. Полученная зависимость является не типичной для молекулярных кристаллов.

Проведенные исследования показали, что при адсорбции в наноразмерные поры силохрома С-80 молекулы ароматических углеводородов группируются в кластеры с квазигомогенной структурой и перколяционно связанные кластеры. 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 характерной 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. При увеличении температуры характер внутрикластерных блужданий становится подобной диффузии частиц в растворах.

3.3 Взаимодействие триплетных экситонов в гетероструктурах на поверхности анодированного алюминия

В настоящем параграфе приведены результаты исследования Т-Т переноса энергии в порах анодированного алюминия от молекул эозина к молекулам антрацена.

В качестве нанокмполитов на основе матриц с одномерной системой пор и размерами более 20 нм был выбран пористый оксид алюминия, который формируется в виде пленок при электрохимическом окислении алюминия [121]. Длина пор соответствует толщине пленки, которая зависит от продолжительности электрохимического окисления и в нашем случае составляла порядка сотен микрометров [122]. Получение пористого оксида алюминия проводили методом анодного окисления полированных алюминиевых пластин в растворе серной кислоты.

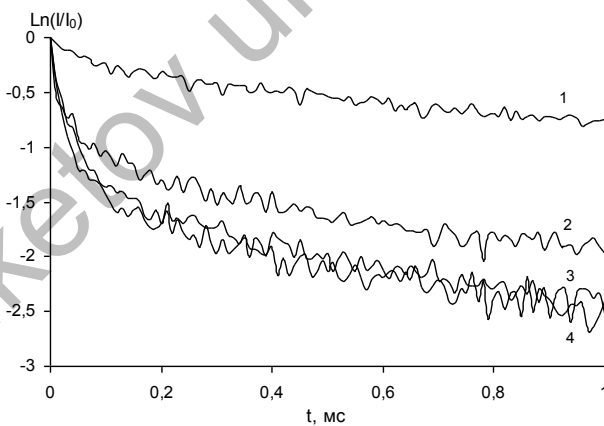
В качестве донора триплетной энергии были выбраны молекулы эозина ($E_{S1}=18600$ см⁻¹, $E_{T1}=14800$ см⁻¹), а акцептором служили молекулы антрацена ($E_{S1}=26700$ см⁻¹, $E_{T1}=14700$ см⁻¹) [143].

Сорбция молекул эозина поверхностью подложки из пористого алюминия осуществлялась из этанольного раствора эозина концентрации $C=10^{-3}$ моль/л. Концентрации молекул антрацена варьировались от 10^{-3} мол/нм² до 10^{-1} мол/нм². Для удаления следов растворителя подложку выдерживали в вакуумируемом сушильном шкафу в течение 10 часов

Измерения спектрально-кинетических характеристик образцов проводились на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Регистрирующая часть системы составляет фотоэлектронный умножитель Н7680 с электронным отпиранием затвора и счетная плата М8784 (Hamamatsu). Образцы помещались в вакуумируемый оптический криостат для проведения исследований в широком диапазоне температур. Фотовозбуждение образцов осуществлялось в полосе поглощения донора триплетной энергии излучением лазера LCS-DTL-374QT ($\lambda_{\text{возб}}=532$ нм, $E=60$ мкДж при $\tau=7$ нс). Время начала измерения от момента прихода лазерного импульса составляло 2 мкс. Для получения сигналов удовлетворительного уровня производилось не менее 2000 накоплений. Управление установкой, накопление сигналов и их дальнейшая обработка осуществлялась компьютером.

При возбуждении адсорбированного эозина ($C=1,2 \cdot 10^{-4}$ мол/нм²) наблюдается его ФОС ($\lambda_{\text{max}}=680$ нм) и ЗФ ($\lambda_{\text{max}}=560$ нм). Оба вида свечения затухают экспоненциально с временами жизни 2 мс и 1,9 мс для ФОС и ЗФ соответственно, что свидетельствует о термоактивационной природе ЗФ.

При нанесении на поверхность кремнезема с сорбированными молекулами эозина молекул антрацена наблюдается тушение люминесценции красителя. На рисунке 67 приведены кривые затухания фосфоресценции эозина при разных концентрациях антрацена на поверхности.



1 - $C=0$ мол/нм²; 2 - $C=10^{-3}$ мол/нм²; 3 - $C=2 \cdot 10^{-3}$ мол/нм²; 4 - $C=10^{-2}$ мол/нм².

Рис. 67. Кинетики затухания фосфоресценции эозина при разных концентрациях антрацена в порах анодированного алюминия

Увеличение концентрации антрацена в порах приводит к неэкспоненциальному виду кинетики затухания фосфоресценции. Как видно из рисунка 67, увеличение числа молекул акцептора в порах приводит к

сокращению длительности флуоресценции донора триплетной энергии. Время жизни, вычисленное из экспоненциальной части кинетики затухания, изменяется от $\tau = 2$ мс до $\tau = 1$ мс при изменении концентрации антрацена в порах от 10^{-3} мол/нм² до 10^{-2} мол/нм² (таблица 11).

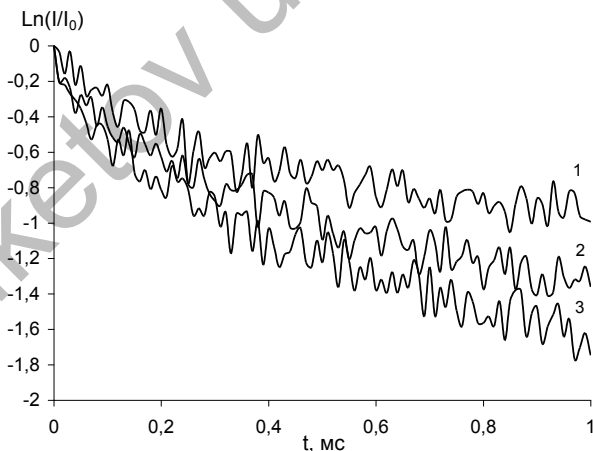
В присутствии молекул антрацена полная кинетика затухания ЗФ имеет неэкспоненциальный вид (рисунок 68). Причем неэкспоненциальность увеличивается с ростом концентрации антрацена. Из рисунка видно, что увеличение числа молекул антрацена приводит к сокращению длительности свечения ЗФ донора триплетной энергии. Время жизни триплетного состояния, вычисленная по экспоненциальной части кинетики ЗФ, изменяется от $\tau = 1,9$ мс до $\tau = 1$ мс при изменении концентрации акцептора от 10^{-3} мол/нм² до 10^{-2} мол/нм² (таблица 11).

В таблице 11 приведены параметры, описывающие свойства кинетики затухания свечения эозина при изменении концентрации акцептора.

При импульсном фотовозбуждении эозина излучением лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) в порах будут образованы триплетные молекулы эозина. В результате реакции Т-Т переноса энергии:



будут генерироваться триплетные молекулы антрацена, о чем свидетельствует появление сенсibilизованной АЗФ антрацена.



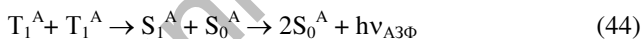
1 - $C=0$ мол/нм²; 2 - $C=10^{-3}$ моль/нм²; 3 - $C=5 \cdot 10^{-3}$ мол/нм²;
4 - $C=10^{-2}$ мол/нм².

Рис. 68. Кинетика затухания ЗФ эозина на поверхности анодированного алюминия при добавлении разных концентраций антрацена

Параметры кинетики затухания эозина

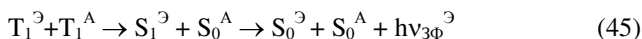
Концентрация акцептора, мол/нм ²	Фосфоресценция	Замедленная флуоресценция
	τ, мс	τ, мс
0	2	1,9
10 ⁻³	1,3	1,2
5*10 ⁻³	1,0	1,0
10 ⁻²	1,0	1,0

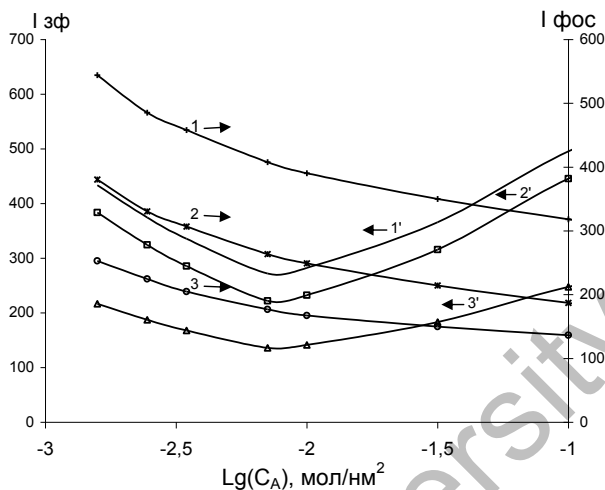
При прямом фотовозбуждении молекул антрацена излучением того же лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) заселение триплетного уровня не осуществлялось, о чем свидетельствовало отсутствие какого-либо длительного свечения в синей области спектра. Поэтому появление свечения, спектр которого совпадает со спектром флуоресценции антрацена, свидетельствует о заселении триплетных уровней акцептора в результате безызлучательного Т-Т переноса энергии от молекул эозина к молекулам антрацена. Наблюдаемое свечение антрацена возникает в результате собственной ТТА:



На рисунке 69 показаны зависимости интенсивностей ЗФ и ФОС эозина от концентрации антрацена. ФОС эозина с увеличением концентрации антрацена от 10⁻³ мол/нм² до 10⁻¹ мол/нм² тушится (кривые 1 – 3). Замедленная флуоресценция эозина в данном диапазоне концентраций антрацена ведет себя иначе. В диапазоне концентраций антрацена от 10⁻³ мол/нм² до 10⁻² мол/нм² интенсивность ЗФ падает, а с 10⁻² мол/нм² до 10⁻¹ мол/нм² наблюдается рост выхода свечения. С увеличением времени регистрации динамика роста уменьшается.

При низких концентрациях акцептора тушение ЗФ, как и ФОС, связано с Т-Т переносом энергии от триплетов эозина к молекулам антрацена в S₀-состоянии. Сенсибилизированные триплетные молекулы акцептора дезактивируют путем собственной ТТА. Увеличение концентрации акцепторных молекул в основном состоянии усиливает канал безызлучательной гибели триплетов донора за счет переноса энергии. Появление большого числа триплетных молекул акцептора увеличивает вероятность встречи триплетных возбуждений донора и акцептора и развитие реакции гетероаннигиляции:





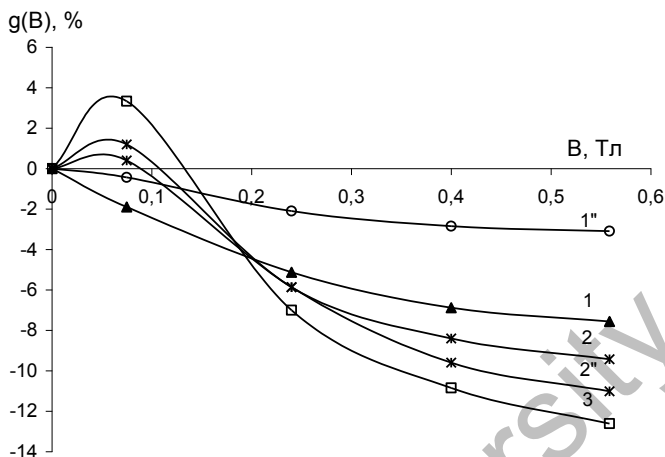
1,1' - 2 мкс; 2,2' - 10 мкс; 3,3' - 30 мкс.

Рис. 69. Влияние концентрации антрацена на интенсивность фосфоресценции (кривые 1-3) и ЗФ (кривые 1'-3') эозина в порах анодированного алюминия при разных временах регистрации

В ряде работ [29,155-157] экспериментально было показано, что при распаде триплетной пары смешанного типа по синглетному каналу происходит образование S_1 -состояний одного из партнеров, которое имеет наименьшую электронную энергию. Поэтому наблюдаемое увеличение интенсивности ЗФ эозина при концентрациях акцептора выше 10^{-2} мол/нм², связано с процессом гетероаннигиляции триплетных молекул эозина и молекул антрацена. Процесс гетеро-ТТА наиболее эффективен в начальные моменты времени, что приводит к нелинейности кинетических кривых затухания свечения эозина.

В работах [148,156,157] исследовано влияние магнитного поля на гетероаннигиляцию молекул ароматических углеводородов и красителей в растворах. Было установлено, что при гетероаннигиляции величина магнитного эффекта выше, чем в случае ТТА однотипных частиц.

На рисунке 70 показано влияние магнитного поля на интенсивность ЗФ эозина (кривая 1), сенсibilизованную АЗФ антрацена (кривая 2) и на АЗФ антрацена при прямом возбуждении. Измерения проводились при температуре образца $T=100$ К. Оценка магнитного эффекта проводилась по сигналу ЗФ через 2 мкс после лазерного импульса.



1 - 2 мкс; 1'' - 500 мкс; 2 - 2 мкс; 2'' - 500 мкс; 3 - 2 мкс.

Рис. 70. Влияние магнитного поля на ЗФ эозина (кривая 1,1''), сенсibilизованную АЗФ антрацена (кривая 2,2'') и АЗФ антрацена при прямом возбуждении (кривая 3) ($C_A=10^{-2}$ мол/нм²)

Из рисунка видно, что для антрацена в случае сенсibilизации и при прямом возбуждении в области малых полей от 0 до 0,1 Тл наблюдается положительный магнитный эффект. Максимальное значение положительного эффекта составляет 4%, а в случае сенсibilизации - порядка 1%. После $B=0,1$ Тл происходит изменение знака магнитного эффекта. С ростом $t_{\text{рег}}$ величина отрицательного магнитного эффекта начинает увеличиваться. Максимальное значение отрицательного магнитного эффекта достигается при $B=0,5$ Тл и составляет 13% при прямом возбуждении и 10% в случае сенсibilизации. Отличие величин магнитных эффектов для собственной ТТА антрацена при прямом и сенсibilизованном заселении его триплетных состояний объясняется разной начальной концентрацией триплетных частиц [144].

Влияние магнитного поля на гетероаннигиляционную ЗФ эозина (кривая 1) показало, что положительный магнитный эффект не наблюдается. Вид полученной кривой характерен для систем, не обладающих пространственной упорядоченностью. Максимальный отрицательный магнитный эффект составляет 6%.

Полученные данные по Т-Т переносу энергии, гетеро-ТТА и влиянию магнитного поля на длительную люминесценцию донора и акцептора энергии свидетельствуют о том, что в порах оксида алюминия молекулы эозина и антрацена находятся на расстояниях порядка нескольких нанометров, при которых осуществляется обменное взаимодействие между частицами. При этом

часть молекул антрацена образует кристаллические структуры, в которых происходит аннигиляция мигрирующих триплетных экситонов. Уменьшение константы скорости гетероаннигиляции с ростом напряженности магнитного поля свидетельствует о том, что изменение спинового состояния партнеров происходит в период между контактами. Это, видимо, связано со специфичностью морфологии кластеров, составленных из молекул эозина и антрацена

3.4 Гетероаннигиляция триплетных возбуждений эозина и антрацена, адсорбированных на поверхности кремнезема

Из общих соображений следует ожидать, что топология поверхности широкопористого кремнезема будет отличаться от топологии поверхности анодированного алюминия. Поэтому интересно было проследить возможность проявления этих отличий в кинетике обменных взаимодействий. В настоящем параграфе представлены результаты исследования гетероаннигиляции триплетных возбуждений ароматических молекул и молекул красителей в наноразмерных порах силохрома С-80.

Измерения спектральных и кинетических характеристик проводилось на установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Фотовозбуждение исследуемых образцов осуществлялось импульсным лазером LCS-DTL-374QT ($\lambda_{\text{возб}}=532$ нм, $E=20$ мкДж, $\tau=7$ нс). Величина магнитного эффекта оценивалась по относительному изменению интенсивности ЗФ в магнитном поле и в отсутствие поля.

При фотовозбуждении эозина на поверхности силохрома наблюдалась длительная люминесценция с характерным спектром эозина в конденсированных средах, состоящая из полосы ЗФ и ФОС.

Зависимости интенсивностей ЗФ и фосфоресценции эозина от концентрации антрацена показаны на рисунке 71. Интенсивность замедленной флуоресценции эозина от концентрации антрацена от 10^{-5} мол/нм² до 10^{-2} мол/нм² зависит нелинейно. В указанных пределах наблюдается рост, максимальное значение которого является врезависящим. С увеличением времени регистрации наблюдаемая динамика роста уменьшается. Максимальное значение для времен 10 мкс и 20 мкс приходится на концентрацию 10^{-3} мол/нм². Наблюдаемое увеличение интенсивности ЗФ эозина стимулировано процессом гетероаннигиляции триплетных молекул эозина и молекулам антрацена. Интенсивность фосфоресценции эозина с увеличением концентрации антрацена линейно уменьшается (рисунок 72).

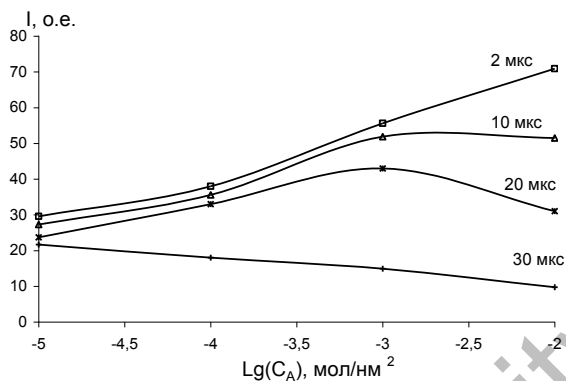


Рис. 71. Влияние концентрации антрацена на интенсивность ЗФ эозина на поверхности кремнезема

Рассмотрим влияние магнитного поля на гетероаннигиляцию молекул антрацена и молекул красителей. Известно, что магниточувствительной является стадия превращения пары триплетов по синглетному каналу.

На рисунке 72 показано влияние магнитного поля на интенсивность ЗФ эозина (кривая 1), сенсibilизованную ЗФ антрацена (кривая 2) на АЗФ антрацена при прямом возбуждении при $T=90$ К. Время измерения мгновенной амплитуды сигнала, по которой проводилась оценка магнитного эффекта, составляла 2 мкс от начала возбуждения.

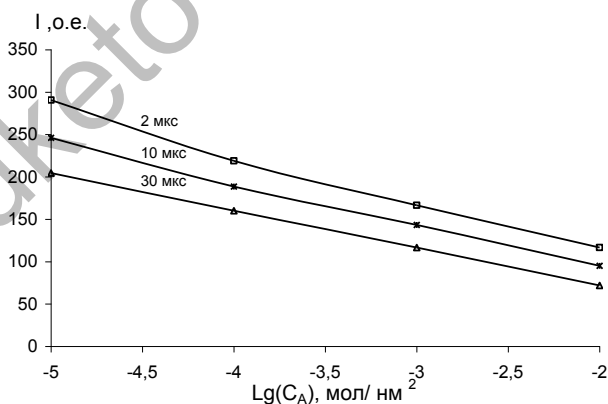


Рис. 72. Влияние концентрации антрацена на интенсивность фосфоресценции эозина на поверхности немодифицированного кремнезема

Количественное различие магнитного эффекта при прямом (кривая 3) и

сенсibilизованном (кривая 2) заселении триплетных состояний антрацена следует отнести к неодинаковой начальной концентрации триплетных экситонов. В случае ЗФ эозина (кривая 1) наблюдается монотонное уменьшение интенсивности свечения с ростом напряженности магнитного поля. Максимальный отрицательный магнитный эффект составляет 8%.

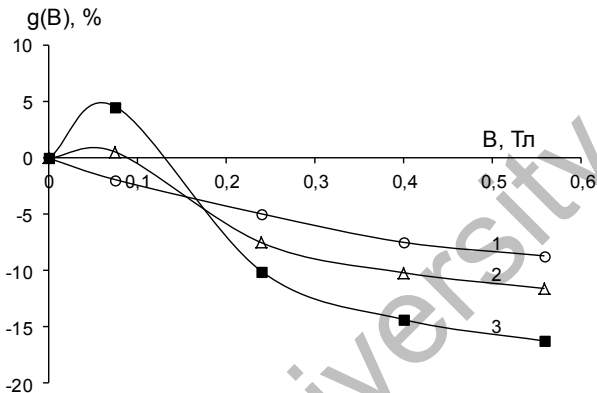


Рис. 73. Влияние магнитного поля на ЗФ эозина (кривая 1), сенсibilизованную АЗФ (кривая 2) и АЗФ антрацена при прямом возбуждении (кривая 3)

Если количественную оценку магнитного эффекта проводить на разных временах от начала возбуждения, то с увеличением времени задержки величина магнитного эффекта падает (рисунок 74).

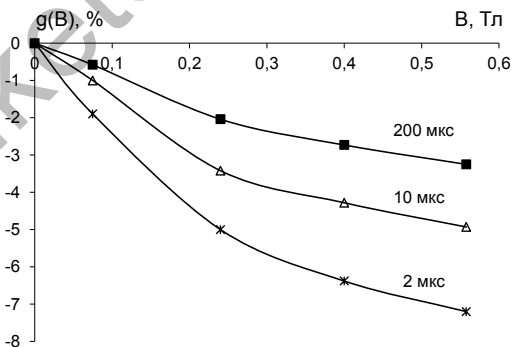


Рис. 74. Влияние магнитного поля на замедленную флуоресценцию эозина ($\lambda_{\text{рег}}=560$ нм) на разных временах регистрации

Проведенные исследования показывают, что в поверхностных порах кремнезема наблюдается обменно-резонансный T-T перенос энергии между адсорбатами озона и антрацена, в результате которого происходит генерация триплетных состояний антрацена. В начальные моменты времени после лазерного возбуждения, когда еще концентрация триплетных возбуждений реагентов достаточно велика, наблюдается аннигиляция триплетов донора и акцептора. Наряду с этим гибель триплетов антрацена осуществляется и в результате собственной аннигиляции.

Модуляция внешним магнитным полем константы скорости TTA антрацена на поверхности кремнезема показала, что наблюдаемая зависимость по форме близка к аналогичной зависимости в кристаллическом антраcene. Для гетероаннигиляционной ЗФ наблюдается магнитный эффект по модели Аткинса-Эванса. Временная зависимость магнитного эффекта, видимо, объясняется уменьшением вклада гетероаннигиляции в общий сигнал ЗФ озона и увеличением в нем доли термоактивационной ЗФ, на которую магнитное поле влияния не оказывает.

4 ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА СВОЙСТВА ДЛИТЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Молекулярный кислород играет важную роль во многих природных окислительных реакциях и технологических процессах. Установление механизма фотосенсибилизированных окислительных процессов с участием молекулярного кислорода представляет принципиальный интерес для фотохимии и фотобиологии. Столкновение молекулы кислорода с флуорофором в возбужденном состоянии приводит к безызлучательной передаче энергии. Степень тушения зависит от частоты столкновений, а следовательно, от концентрации и температуры кислородсодержащей среды.

Молекула кислорода таким образом, порождает целый ряд интересных фотофизических явлений, механизмы которых не до конца ясны. В этой связи изучение фотопроцессов с участием молекулярного кислорода сохраняет свою актуальность.

До настоящего времени практически отсутствуют экспериментальные работы по исследованию влияния молекулярного кислорода на люминесцентные свойства органических люминофоров в пленках Ленгмюра Блоджетт. В настоящей главе приведены результаты исследований влияния молекулярного кислорода на люминесценцию органических молекул различных классов находящихся в ЛБ пленках. Из-за особенностей структуры ЛБ пленок можно было ожидать, что они будут обладать высокой чувствительностью к предельно низким концентрациям кислорода.

В качестве люминесцентных зондов были выбраны молекулы красителей (ГЭБР) и ароматических углеводородов (1,2-БА). Для улучшения качества пленок использовались гетерогенные системы «люминофор–полиамфолит».

4.1 Взаимодействие молекулярного кислорода с возбужденными электронными состояниями органических молекул

Фотопроцессы с участием молекулярного кислорода были систематизированы и описаны в работах [1, 102-105]. В настоящее время экспериментально установлено, что молекулы кислорода оказывают эффективное тушащее действие на возбужденные синглетные (S_1) и триплетные (T_1) состояния молекул ароматических углеводородов и красителей. Тушение возбужденных состояний люминофора кислородом происходит по схемам (46) и (47):





где ${}^3\Sigma_g^-$ и ${}^1\Delta_g$ - основное (триплетное) и нижнее возбужденное (синглетное) состояния молекулы кислорода. В ходе процессов (46) и (47) образуются молекулы кислорода в синглетном (${}^1\Delta_g$) состоянии, некоторые из которых могут вступить в реакцию с Т-центрами, избежавшими дезактивации:



Здесь S_1 -первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся флуоресцентным. Процесс (50) способствует возврату части молекул из триплетного состояния в синглетное, поэтому мгновенная интенсивность замедленной флуоресценции в некоторых случаях увеличивается с ростом концентрации кислорода. При этом амплитуда сигнала максимальна в отличный от начального (сразу после окончания возбуждения) момент времени. В 1976 году Красновский впервые зафиксировал свечение синглетного ${}^1\Delta_g$ кислорода. В реакциях (48) и (49) молекула кислорода, являясь, как уже отмечалось, в основном состоянии триплетной, увеличивает константы скоростей соответствующих интеркомбинационных переходов, что также может приводить к росту интенсивности замедленной флуоресценции в случае ее термоактивационного типа, характерного для многих красителей [106, 107]. Так в работе [106] было показано, что переход S_0-T_1 в этилене становится разрешенным триплет-триплетным переходом в комплексе столкновения с кислородом. В работе [106] объяснены различные типы генерирования синглетного кислорода за счет диполь-дипольного переноса энергии. Индуцированные столкновением дипольные моменты $S-T$ переходов (запрещенные в изолированных молекулах) обусловлены, как считает автор, главным образом обменным взаимодействием; с учетом этого данный тип переноса энергии можно считать обменно-резонансным.

Таким образом, молекула кислорода порождает целый ряд интересных фотофизических явлений, механизмы которых не до конца ясны. В этой связи изучение фотопроцессов с участием молекулярного кислорода сохраняет свою актуальность.

В работе [108] исследована кинетика аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на молекулах одного и того же сорта, а также разнородных квазичастиц, блуждающих по фракталу и реагирующих друг с другом либо дистанционно, либо контактным образом. Учитывался коррелированный характер начального распределения квазичастиц-возбуждений, а именно наличие вокруг каждой из них «запрещенной зоны», возникающей из-за мультимолекулярных процессов, предшествующих рождению метастабильных возбужденных состояний. В качестве примера

таких реакций рассмотрены ТТА в пороговых перколяционных системах и кросс-аннигиляция Т-центров с мигрирующими по фракталу ${}^1\Delta_g$ – возбуждениями молекулярного кислорода.

В работе [106] рассмотрены теоретические представления о механизмах преодоления спиновых запретов в фотопроцессах с участием молекулы O_2 . Приведены электронные структуры различных квантовых состояний этой молекулы и комплексов столкновения кислорода с другими соединениями. Предложены схемы биохимической активации O_2 за счет $T-S$ переходов в ферментативных комплексах. Отмечено, что механизмы усиления специфических обменных взаимодействий в ферментативных комплексах имеют ряд общих черт с механизмами физической фотоактивации кислорода.

Исследование кинетических закономерностей процесса передачи энергии электронного возбуждения от органических молекул, адсорбированных на поверхности твердого диэлектрика, к молекулам кислорода, прибывающим в поверхностный слой из газовой фазы и покидающим эту область в результате десорбции рассмотрено в работе [109]. Основное внимание уделено реакции кросс-аннигиляции возбужденных состояний кислорода и сенсibilизатора, протекающей по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Для описания взаимодействия молекул O_2 с поверхностью используется модельный потенциал барьерного типа. Кинетический механизм десорбции электронно-возбужденных молекул кислорода анализируется на основе уравнения Смолуховского. Для сравнения используются результаты теории Крамерса в пределе сильного трения.

В работе [110] проведен сравнительный анализ кинетики фотореакций, протекающих в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт между внедренными молекулами люминофора и кислорода, сорбированного слоем детергента из газовой фазы. Рассматриваются модели диффузионного транспорта кислорода в слой амфифильных молекул из атмосферы и модель внутрислойной диффузии молекул O_2 . Исследовано влияние процессов десорбции молекул кислорода из монослоя поверхностно-активного вещества в газовую фазу на кинетику реакции между электронно-возбужденными молекулами O_2 и люминесцентными центрами в пленке.

В работе [111] рассмотрена 2-D кинетика диффузионно-контролируемой реакции кросс-аннигиляции триплет-возбужденных молекул красителей, адсорбированных в порах силохрома С-80, с синглетными возбуждениями молекул O_2 . Исследовано влияние структуры экранирующего покрытия из поливинилбутирала на форму импульса АЗФ адсорбированных молекул красителей.

4.2 Взаимодействие синглетного кислорода и триплетных возбуждений в пленках Ленгмюра-Блоджетт

Исследуемые образцы ЛБ пленок были приготовлены следующим образом. На поверхность подложки из нелюминесцирующего кварца осаждалась смешанная ЛБ пленка люминофора и полиамфолитного полимера. Использовалась бидистиллированная, деионизованная вода. Поверхностное натяжение воды составляло 72,8 дин/см при рН=5,6 и температуре 20°C. Люминофор и полиамфолит растворяли отдельно в хлороформе, смешивали в необходимых молярных соотношениях, а затем смесь наносили на водную поверхность. Перенос монослоев на подложку по Y-типу осуществлялся при давлении 28 дин/см и скорости погружения пластинки 0,02 мм/с. Число монослоев в ЛБ пленке было равно 20.

Измерения спектрально-кинетических характеристик исследуемых образцов проводились на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Импульсное фотовозбуждение ЛБ пленок ГЭБР осуществлялось излучением лазера АТС-350 ($\lambda_{\text{возб}}=532$ нм, $E=2$ мДж при $\tau_{\text{имп}}=300$ мкс). ЛБ пленки ГЭБР помещались в вакуумируемую кварцевую кювету, из которой откачивали воздух до остаточного давления $P=10^{-4}$ мм.рт.ст. Парциальное давление кислорода над поверхностью образцов изменялось с шагом 0,001 мм.рт.ст. от $0,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. до 0,08 мм.рт.ст. Измерения проводились при комнатной температуре.

На рисунке 75 показаны кинетические кривые затухания ЗФ и фосфоресценции ЛБ пленки ГЭБР при разных парциальных давлениях кислорода над поверхностью образца.

Кинетика ЗФ имеет неэкспоненциальный вид при самой низкой концентрации кислорода, а фосфоресценция затухает экспоненциально. С ростом концентрации кислорода появляется «неэкспоненциальность» на начальной части кинетики фосфоресценции

Рассмотрим влияние парциального давления кислорода на свойства длительной люминесценции ЛБ пленки ГЭБР. Время начала измерения кинетики затухания ЗФ от момента окончания лазерного импульса составляет 2 мкс (с задним фронтом 100 нс). Эффективность влияния кислорода на ЗФ ЛБ пленки ГЭБР оценивалась как по тушению интенсивности свечения, так и по сокращению ее длительности.

При впуске к рабочую камеру с образцом кислорода от $2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. до 0,08 мм.рт.ст., интенсивность ЗФ ЛБ пленки ГЭБР изменяется сложным образом (рисунок 76). Ход изменения интенсивности ЗФ зависит от времени регистрации сигнала после окончания возбуждающего импульса лазера. При измерении через 2 мкс от момента окончания лазерного импульса интенсивность ЗФ растет и достигает максимума при парциальном давлении кислорода 0,01 мм.рт.ст.

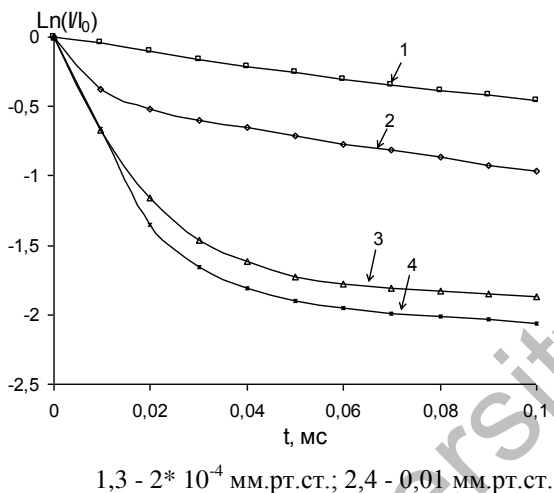


Рис. 75. Кинетики затухания ФОС (1,2) и ЗФ (3,4) ЛБ пленки ГЭБР при разных давлениях кислорода

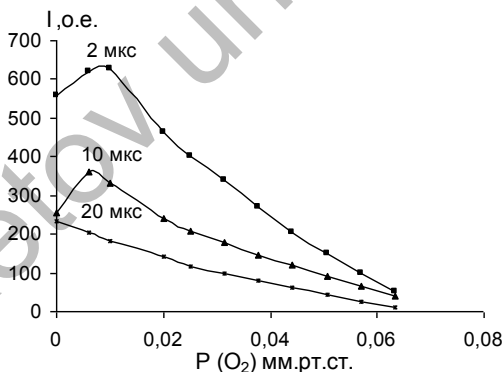


Рис. 76. Зависимость интенсивности ЗФ ЛБ пленки ГЭБР от давления кислорода на разных участках кинетической кривой. «Нулевое» значение $P(O_2)$ соответствует $P=10^{-4}$ мм.рт.ст.

При $t_{\text{пер.}}=10$ мкс интенсивность ЗФ красителя достигает насыщения при парциальном давлении кислорода равном 0,008 мм.рт.ст. С увеличением $t_{\text{пер}}$ стадия роста интенсивности свечения уменьшается и наблюдается только тушение ЗФ. При повторной дегазации кюветы с ЛБ пленкой ГЭБР до давления $P=2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. интенсивность ЗФ достигает прежнего значения, т.е. процесс имеет обратимый характер.

Интенсивность фосфоресценции ГЭБР в диапазоне давлений кислорода от $2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. до 0,07 мм.рт.ст. падает линейно с ростом концентрации O_2 (рисунок 77).

Тушение электронно-возбужденного триплетного состояния органических люминофоров кислородом происходит по схеме [104]:



где S_0 – основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора; ${}^3\Sigma_g^-$ – основное (триплетное) состояние молекулы O_2 . В ходе процесса (51) возникают электронно-возбужденные синглетные ${}^1\Delta_g$ – состояния молекул O_2 . Молекулы синглетного кислорода вступают в реакцию с T –центрами, которые еще не дезактивировали и не подвергались тушению триплетным кислородом:



В результате реакции (52) молекулы люминофора попадают в нижнее электронно-возбужденное синглетное состояние S_1 , которое является флуоресцентным и поэтому наблюдается увеличение интенсивности ЗФ люминофора.

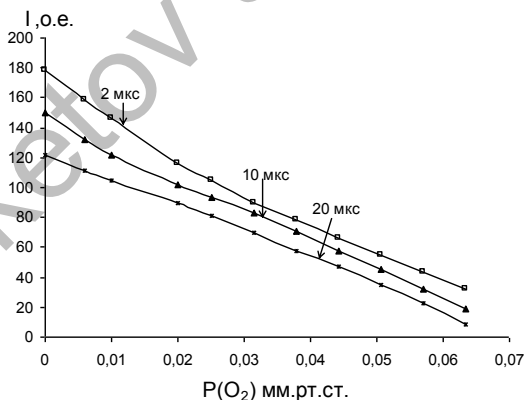


Рис. 77. Зависимость интенсивности ФОС ЛБ пленки ГЭБР от давления кислорода на разных участках кинетической кривой. «Нулевое» значение $P(O_2)$ соответствует $P=10^{-4}$ мм.рт.ст.

Полученные экспериментальные данные с ЛБ пленками ГЭБР и полиамфолита объясняются на основе реакций (51) и (52). Рост интенсивности

гетеро-аннигиляционной ЗФ с увеличением парциального давления O_2 над пленкой в кювете связан с протеканием реакции синглет-триплетной аннигиляции между Т-центрами ГЭБР и $^1\Delta_g$. Зависимость критического парциального давления, при которой наблюдается максимум интенсивности гетеро-АЗФ от времени регистрации сигнала, определяется с соотношением концентрации триплетов красителя и синглетных молекул кислорода. При больших временах регистрации значительная часть Т-центров красителя оказывается потушенной и число актов синглет-триплетной аннигиляции уменьшается.

В главе 1 отмечалось, что взаимодействие возбужденных триплетов люминофоров в ЛБ пленках с молекулами кислорода рассматривалось на основе нескольких моделей [109-111]. Их отличительной особенностью от формально-кинетического подхода является учет гетерофазности рассматриваемой системы «ЛБ пленка–молекула O_2 ». В работах [110,111] развита математическая модель кинетики фотореакций с участием молекулярного кислорода, протекающих на твердой подложке, с нанесенным на нее ЛБ-слоем. Модель основывается на представлениях о проникновении молекул кислорода в ЛБ-слой из атмосферы и латеральной диффузии внутри ЛБ слоя.

Проанализируем полученные результаты эксперимента с ЛБ пленкой ГЭБР в соответствии с этой моделью. На рисунке 78 показано схематичное представление ЛБ слоя с Т-центрами люминофора и диффузия молекул O_2 .

Согласно [110] интенсивность $I_{DF}(t)$ ЗФ красителя равна:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s n_T(t) K_\Sigma n_{ox} \int_0^t [\tilde{n}_T(\tau)/b] \cdot \exp\left(\frac{\tau-t}{\tau_\Delta}\right) W(0, t-\tau) d\tau, \quad (53)$$

где $W(0, t-\tau) = 2bG(0, t-\tau) = b[\pi D_\Delta(t-\tau)]^{-1/2}$ удвоенная функция Грина, которая представляет собой одномерное уравнение диффузии.

$$n_T(t) = n_{ox} K_\Sigma \int_0^t \frac{\tilde{n}_T(\tau)}{b} \exp\left(\frac{\tau-t}{\tau_\Delta}\right) 2bG(z, t-\tau) d\tau \quad (54)$$

Выражение (54) представляет решение уравнения формальной кинетики [109], которое описывает временную зависимость поверхностной концентрации триплетных центров люминофоров.

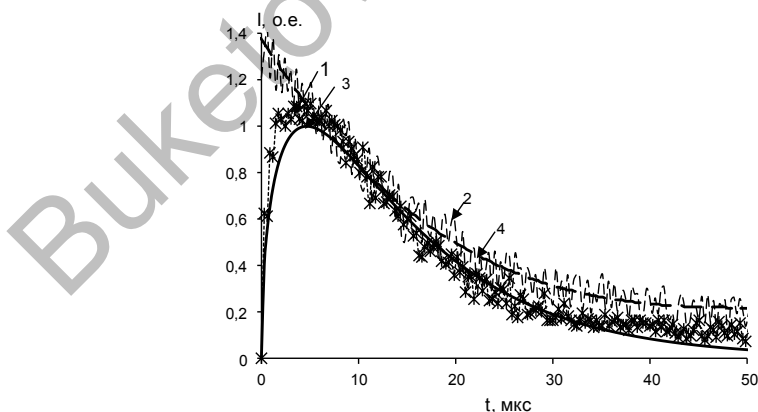
Входящие в формулы (53) и (54) постоянные параметры: τ и τ_Δ - времена жизни возбужденных Т- красителя и $^1\Delta_g$ состояний кислорода; D_Δ - коэффициент фронтальной диффузии молекул O_2 . n_{ox} - концентрация невозбужденных молекул кислорода в газовой фазе над поверхностью пленки; $\tilde{n}_T(\tau)$ - поверхностная концентрация триплетных молекул люминофора; K_Σ - константа скорости переноса энергии от Т-центра к молекуле кислорода в $^3\Sigma_g^-$

состояний; ϕ - квантовый выход флуоресценции красителя, p_s - статистический вес синглетного канала реакции гетероаннигиляции.



Рис. 78. Схема кислородопроницаемого гибридного ЛБ-монослоя полиамфолита и красителя

На рисунке 79 показаны экспериментальные кривые затухания ЗФ ЛБ пленки ГЭБР при разных давлениях кислорода (кривые 1,2).



$$1,3 - n_{ox} = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}; 2,4 - 1,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}.$$

Рис. 79. Сравнение экспериментальных кривых затухания ЗФ ЛБ пленок ГЭБР с теоретическими, полученными по [110]. Пояснения в тексте.

Теоретические кривые затухания были рассчитаны по формуле (54). Константа скорости $K_{\Sigma}=5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ было определено по уравнению Штерна-Фольмера из данных по тушению фосфоресценции (таблица 12).

Время жизни Т-состояния $\tau = 10^{-3} \text{ с}$ (данный эксперимент). Значение $\tau_{\Delta} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ было взято из [110]. Наилучшее совпадение наблюдалось при сравнении экспериментальных кривых и теоретических, вычисленных по модели, учитывающей только фронтальную атаку молекулами кислорода Т-центров люминофора.

Таблица 12
Влияние кислорода на свойства ФОС ГЭБР в ЛБ пленке

$P(O_2)$, мм.рт.ст.	τ , мс
$2 \cdot 10^{-4}$	2
0,006	1,3
0,01	1
0,03	0,6
0,07	0,4

Таким образом, полученные данные по влиянию молекулярного кислорода на свойства длительной люминесценции ГЭБР в ЛБ пленках свидетельствуют о протекании последовательных реакций тушения триплетов красителя молекулами $^3\Sigma_n^-$ и синглет-триплетной аннигиляции молекул $^1\Delta_g$ и Т-центров люминофора. При этом доминирующий вклад в тушение триплетов люминофора молекулами O_2 вносит стадия фронтального вертикального воздействия потока молекул кислорода на ЛБ слой.

4.3 Кинетика кислородоиндуцированных фотореакций в тонких пленках ароматических люминофоров

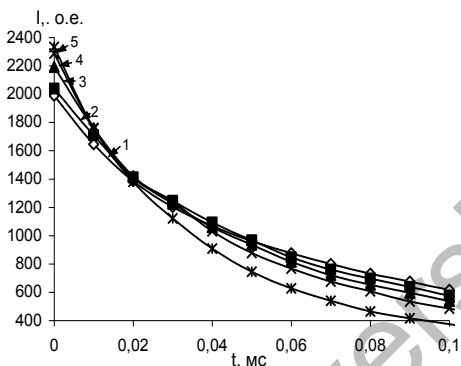
Кинетики затухания АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА при разных давлениях кислорода над образцом показаны на рисунке 80. Фотовозбуждение ЛБ пленок 1,2-БА осуществлялось излучением лазера ИЛГИ-503 ($\lambda_{\text{ген}} = 337 \text{ нм}$, $E = 20 \text{ мкДж}$ при $\tau = 10 \text{ нс}$).

Время начала измерения сигналов длительного свечения от момента окончания возбуждающего импульса составляет 2 мкс. С целью устранения температурного тушения свечения АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА измерения кинетики затухания проводились при $T = 180 \text{ К}$.

Эффективность влияния кислорода на АЗФ 1,2-БА оценивалась как по тушению интенсивности свечения, так и по сокращению ее длительности.

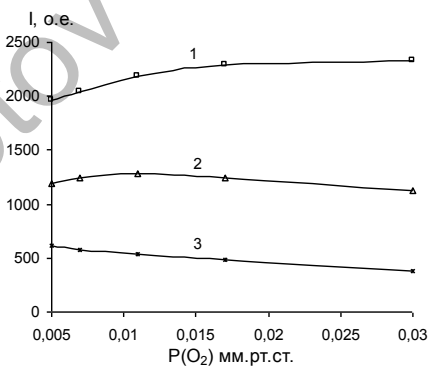
При впуске к рабочую камеру с образцом воздуха от 0,005 мм.рт.ст. до 0,03 мм.рт.ст., интенсивность АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА изменяется. Причем вид зависимости интенсивности АЗФ от концентрации O_2 зависит от времени

регистрации сигнала после окончания возбуждающего импульса (рисунок 81). При измерении через 2 мкс от момента окончания лазерного импульса интенсивность ЗФ растет и достигает насыщения при парциальном давлении кислорода 0,019 мм.рт.ст.



1 - 0,005; 2 - 0,007 3 - 0,011; 4 - 0,017; 5 - 0,03 мм.рт.ст.

Рис. 80. Кинетика затухания 1,2- БА при разных парциальных давлениях кислорода над поверхностью ЛБ пленки при $T=180\text{ K}$



1 - 2 мкс; 2 - 30 мкс; 3 - 1 мс.

Рис. 81. Зависимость интенсивности АЗФ 1,2-БА от концентрации кислорода при разных $t_{\text{пер}}$

При $t_{\text{пер}}=30\text{ мкс}$ интенсивность АЗФ 1,2-БА практически остается постоянной во всем интервале изменений парциального давления кислорода, а при $t_{\text{пер}}\geq 1\text{ мс}$ интенсивность свечения уменьшается.

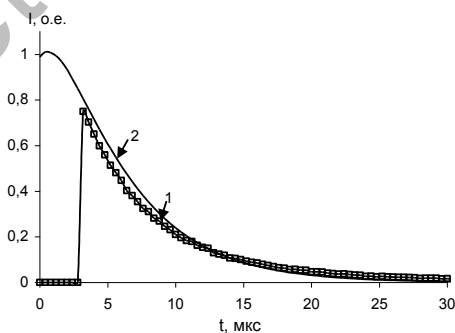
Время жизни триплетного состояния (τ_T), вычисленное из экспоненциальной части кинетических кривых, уменьшается с ростом концентрации O_2 . В то же время показатель степенной функции (n), описывающей начальную часть кинетической кривой, увеличивается (таблица 13).

Влияние молекулярного кислорода на свойства длительной люминесценции ароматических молекул в полимерных пленках изучалось в [105, 107, 155-157, 165-168]. Было показано, что усиление интенсивности АЗФ ароматических люминофоров под действием кислорода связано с процессом синглет-триплетной аннигиляции и зависит от величины энергетического расщепления между S_1 и T_1 -уровнями люминофора.

Таблица 13
Влияние кислорода на свойства АЗФ 1,2-БА в ЛБ пленке

$P(O_2)$, мм.рт.ст.	τ_T , мс	n
0,005	1,6	1,6
0,007	1,2	2
0,01	1	2,3
0,017	0,6	2,5
0,03	0,4	2,5

Анализ экспериментальных в рамках моделей фотореакций в ЛБ-слоях (рисунок 82) показал, что наибольший вклад в тушение триплетных центров ароматических молекул молекулами триплетного и синглетного кислорода вносит стадия фронтальной диффузии потока газа в ЛБ слой на поверхности твердой подложки.



$$n_{ox} = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}; K_{\Sigma} = 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}; \tau = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}; \tau_{\Delta} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ с}.$$

Рис. 82. Сравнение экспериментальной кривой затухания АЗФ ЛБ пленки 1,2-БА с теоретической, полученной по модели фронтальной диффузии [169-172]

Наблюдаемое увеличение интенсивности АЗФ 1,2-БА в ЛБ пленках с ростом концентрации O_2 связаны с развитием процесса:



4.4 Влияние молекулярного кислорода на дезактивацию триплетных состояний в структурированных средах

При разработке датчиков кислорода точность системы ограничена разрешением (случайные шумы) и отклонением от уравнения Штерна-Фольмера. Уравнение Штерна-Фольмера справедливо для низких парциальных давлений кислорода, при высоких давлениях тушение электронно-возбужденных триплетных состояний люминофора перестает быть линейным.

В настоящем параграфе приведены результаты сравнительных исследований влияния молекулярного кислорода на люминесценцию органических молекул в ЛБ пленках и молекул, внедренных в нанопоры анодированного алюминия и силуфола. Выбор анодированного алюминия и силуфола связан с тем, что молекулы-зонды в этих системах ничем не экранированы. Поэтому можно предположить, что вероятность столкновения молекул кислорода с молекулами красителя в этих системах будет сравнима с аналогичной вероятностью для ЛБ пленок. Люминесцирующим объектом была выбрана молекула ГЭБР.

Анодированный алюминий получали по методике, приведенной в работе [173-174]. На поверхность подложки наносился этанольный раствор красителя, после чего подложку высушивали в сушильном шкафу при $T=30C^0$. Затем поверхность подложки протирали этиловым спиртом для того, чтобы в подложке оставались лишь молекулы красителя, находящиеся в порах.

При импульсном фотовозбуждении вакуумированных ЛБ пленок ГЭБР наблюдались спектры флуоресценции и фосфоресценции (рисунок 83). Кинетика затухания фосфоресценции имела экспоненциальный вид, а время жизни составляло величину $\tau_{\text{фос}}=0,52$ мс.

На рисунке 84 показана зависимость интегральной интенсивности флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) ЛБ пленки красителя ГЭБР от давлений кислорода. Как видно из рисунка, в диапазоне парциальных давлений кислорода от $0,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. до $0,5$ мм. рт.ст., наблюдаемое тушение имеет линейный характер.

При этом фосфоресценция более чувствительна к изменению парциального давления кислорода, чем флуоресценция, что объясняется большим временем жизни T_1 состояния по сравнению с временем жизни S_1 состояния.

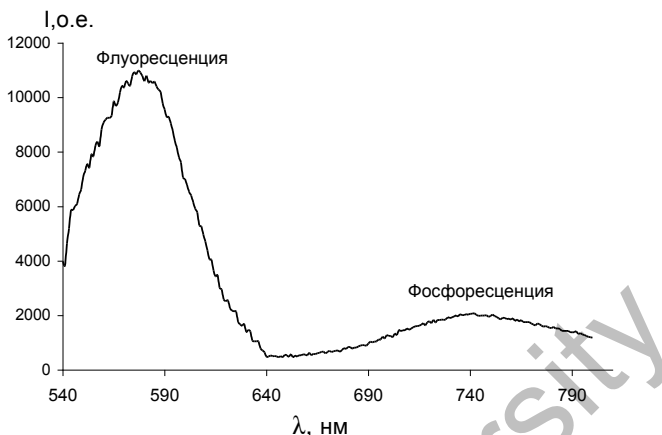


Рис. 83. Спектр флуоресценции и фосфоресценции ЛБ пленки ГЭБР

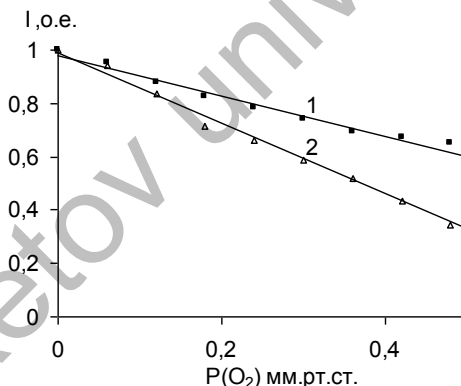
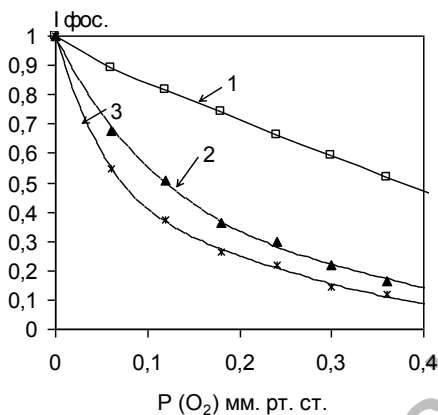


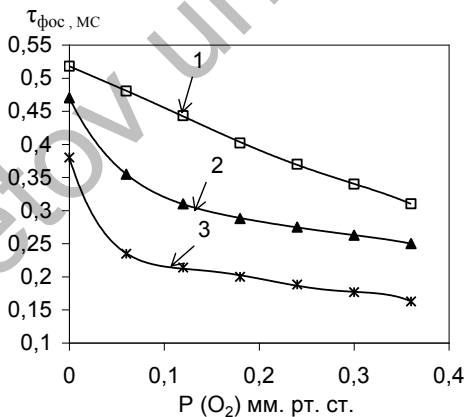
Рис. 84. Зависимость интенсивности флуоресценции (1) фосфоресценции (2) ЛБ пленки ГЭБР от давления кислорода. Нулевое значение давления равно $0,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст.

Для сравнения были проведены эксперименты по влиянию парциального давления кислорода на свойства фосфоресценции молекул ГЭБР в нанопорах анодированного алюминия и силуфола. Условия эксперимента те же, что и в случае ЛБ пленки. Полученные данные показывают (рисунки 85, 86), что тушение в указанных системах описывается более сложной зависимостью по сравнению с ЛБ пленками.



1 - ЛБ пленка; 2 - анодированный алюминий; 3 – силуфол. Нулевое значение давления равно $0,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст.

Рис. 85. Зависимость интенсивности фосфоресценции ГЭБР от давления кислорода над образцом



1 - ЛБ пленка; 2 - анодированный алюминий; 3 - силуфол. Нулевое значение давления равно $0,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст.

Рис. 86. Зависимость времени жизни фосфоресценции ГЭБР от давления кислорода над образцом

Линейный закон тушения люминесценции органических люминофоров кислородом удобен при конструировании оптических датчиков кислорода, т.к. в этом случае уменьшается погрешность измерения концентрации кислорода во

всем измеряемом диапазоне. В системах, где тушение носит нелинейный характер, не исключено, что погрешность будет носить динамический характер.

Зависимость интенсивности люминесценции от парциального давления кислорода P_{O_2} выражается уравнением Штерна-Фольмера:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + kP_{O_2} \quad (56)$$

где: I_0 - интенсивность флуоресценции при нулевом (минимальном в эксперименте) давлении кислорода; I - интенсивность флуоресценции при давлении P_{O_2} ; k - постоянная Штерна-Фольмера, которая зависит главным образом от химического состава флуорофора.

Из уравнения Штерна-Фольмера следует, что наибольшая чувствительность красителя достигается при низких концентрациях кислорода. Действительно, фотометрическое отношение сигнал/шум примерно пропорционально квадратному корню из интенсивности сигнала.

Таким образом, проведенные исследования показали, что тушение кислородом люминесценции ЛБ пленок красителей описывается уравнением Штерна-Фольмера в диапазоне парциальных давлений кислорода от $0,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. до 0,6 мм.рт.ст. В этом аспекте ЛБ пленки органических люминофоров могут быть перспективными объектами при создании люминесцентных сенсоров на кислород.

В нанопорах анодированного алюминия и силуфола тушение описывается более сложной зависимостью. Последнее может быть обусловлено тем, что в случае использования этих подложек для кислорода затруднен доступ к молекулам красителя, находящихся в нанопорах. Можно предположить, что вероятность взаимодействия между реагентами (молекулой красителя и кислородом) зависит от свойств поверхности образца, фрактальный характер которой определяет наличие зависимости константы скорости диффузии кислорода от геометрии поры, что и приводит к наблюдаемой в эксперименте нелинейности тушения люминесценции.

5 ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОСТИ СИСТЕМЫ НА ГЕНЕРАЦИЮ И ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НАНОСТРУКТУРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Органические полупроводники привлекают повышенное внимание исследователей. Это обусловлено относительно невысокой стоимостью, а также существенным упрощением технологических процессов по сравнению с традиционными кристаллическими материалами. На основе органических полупроводников разрабатываются эффективные устройства и приборы для применений в оптике и квантовой электронике, биологии и медицине [175-176].

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к органическим полупроводникам в связи сравнительной простотой технологий производства и низкой их стоимостью. Весьма важно, что использование органических молекул разной конфигурации открывает широкие возможности для модифицирования как электрофизических, так и оптических свойств материала.

Среди всего многообразия органических полупроводников можно выделить металлофталоцианины, которые представляют собой обширный класс макрогетероциклических соединений. В последние годы опубликовано много работ по физике и химии фталоцианина и его металлокомплексов. Это связано с тем что эти соединения химически и термически стабильны, большинство из них легко образуют упорядоченные тонкие пленки и обладают фотопроводимостью, а также высокой каталитической активностью. Благодаря широким возможностям их практического применения, фталоцианины используют при создании различных устройств молекулярной электроники. Высокая подвижность носителей заряда и эффективность преобразования световой энергии позволяют рассматривать металлофталоцианины в качестве перспективных материалов для фотоэлектрических преобразователей [177-178].

В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния размерности системы на фотоиндуцированные процессы генерации и транспорта заряда в наноструктурах металлофталоцианинов.

5.1 Синтез и структурные особенности одномерных наноструктур фталоцианинов

Одномерные (1D) наноструктуры, такие как наностержни, наноленты, нанотрубки и т.д., проявляют эффекты квантового ограничения в двух измерениях. Огромный интерес проявляется к органическим одномерным наноструктурам, состоящих из небольших функциональных молекул, благодаря потенциальному применению в наноразмерных устройствах. Данные структуры формируются из отдельных молекул благодаря слабым молекулярным взаимодействиям, таким как водородные связи, Ван-дер-Ваальсовское и π - π взаимодействия. Вследствие данных взаимодействий возможно создание более

высококачественных 1D наноструктур из органических молекул, в отличие от неорганических аналогов [178].

В данном параграфе представлены результаты исследования морфологии поверхности твердой пленки, полученной методом термического напыления в вакууме и 1D наноструктур фталоцианина и его металлокомплексов высокой плотности и направленности, синтез которых был произведен с использованием методики физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD).

Самыми распространенными методами нанесения фталоцианинов на подложку являются метод термического осаждения в вакууме [179-180], плазменное напыление порошков [179-181] и создание тонких пленок методом Лэнгмюр-Блоджет [182-184]. Известно, что фталоцианин и его металлокомплексы способны формировать три полиморфные фазы: метастабильную низкотемпературную α -фазу, высокотемпературную β -фазу и η -фазу [185]. Дж. Фон Сушич в 1935г. впервые ввел обозначения метастабильной α - и стабильной β -фаз. При напылении порошков в вакууме на подложку, имеющую комнатную температуру, молекулы фталоцианина формируют поликристаллическую пленку (рисунок 87). Такая пленка имеет структуру метастабильной α -фазы [186].

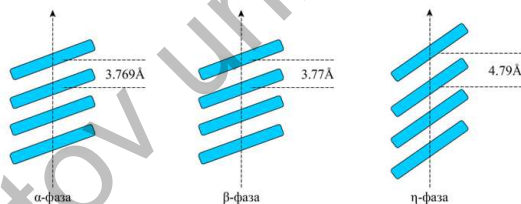


Рис. 87. Типы упаковки молекул фталоцианинов

Нагрев подложки в процессе напыления влияет на характер структуризации молекул. Таким образом, изменяется расстояние между плоскостями молекул фталоцианина, что приводит к образованию β -фазы. Также известно, что переход из метастабильной α -фазы в стабильную β -фазу может происходить при температуре выше 300°C. Получение пленок, имеющих полиморфную η -фазу возможно при осаждении молекул методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы [187]. Так как фталоцианины способны к сублимации при относительно низкой температуре (440°C – 480°C) тонкие пленки на поверхности подложек были получены двумя методами.

В первом случае твердые пленки фталоцианина и его металлокомплексов наносились на поверхность подложки с покрытием ИТО методом термического испарения в вакууме с помощью установки CY-1700x-sps-2 (Zhengzhou CY Scientific Instruments Co., Ltd). Порошки фталоцианинов помещались в

танталовый эффузионный испаритель, после чего объем камеры напыления вакуумировался. Остаточное давление в рабочем объеме во время работы не превышало 10^{-5} Па. Температура эффузионного испарителя контролировалась термопарой К-типа (хромель-алюмель) и составляла 440-460°C. Поворотный привод использовался для получения однородной толщины во время испарения. Измерение толщины и скорости осаждения пленок во время процесса напыления осуществлялись с помощью пьезоэлектрического кварцевого резонатора. Время осаждения пленок варьировалось в пределах от 1 до 2 часов. Для повышения кристалличности пленок скорость испарения молекул фталоцианина составляла не более 1 нм/с. С понижением скорости напыления возрастает качество пленок, так как у молекул фталоцианинов имеется больше времени, чтобы прийти в состояние термодинамического равновесия, перед тем, как они будут плотно зафиксированы следующим слоем молекул [188-190].

Второй способ заключается в выращивание нанолент на поверхности подложки с покрытием ИТО методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) (рисунок 88). Небольшое количество фталоцианина помещалось в керамический тигель и располагалось внутри кварцевой трубки в зоне нагрева.

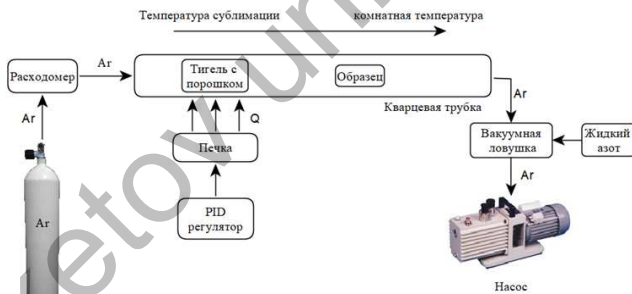


Рис. 88. Блок-схема экспериментальной установки для физического осаждения из паровой фазы

Подложки с покрытием ИТО располагали внутри кварцевой трубки в зоне роста. При этом, подложки размещались таким образом, чтобы молекулы фталоцианина из паровой фазы осаждались на поверхности подложек. Далее, рабочий объем трубки заполнялся аргоном. Для циркуляции инертного газа в установке рабочий объем вакуумировался с помощью форвакуумного насоса. Скорость потока аргона в реакционной зоне составила $150 \text{ см}^3/\text{мин}$. Затем, рабочая зона нагревалась до температуры 440-470°C. Контроль температуры рабочей зоны осуществлялся при помощи ПИД-регулятора с термопарой К-типа (хромель-алюмель). Время осаждения нанолент составляло 4,5 часа.

На рисунке ниже (рисунок 89) представлен термопрофиль установки во время синтеза нанолент из паровой фазы при температуре в реакционной зоне, равной 450°C. В таблице 14 приведены параметры работы установки при получении различных образцов.

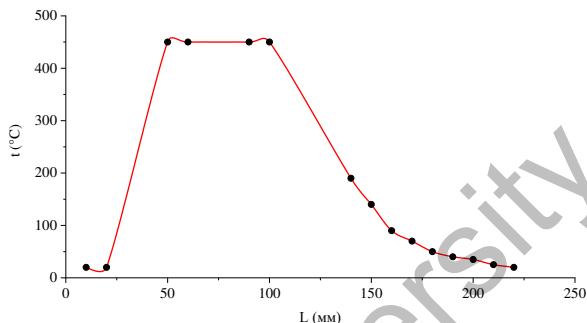


Рис. 89. Термопрофиль установки для физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы

Таблица 14

Параметры работы установки для физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы

Испаряемый материал	Температура в реакционной зоне	Время роста	Толщина пленки
CuPc	465°C	4.5 часа	122±5 нм
CoPc	465°C	4.5 часа	127±5 нм
ZnPc	480°C	4.5 часа	125±5 нм
H ₂ Pc	440°C	4.5 часа	132±5 нм

Измерение морфологии поверхности наноструктур проводились на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400. Снимок морфологии поверхности твердой пленки безметалльного фталоцианина приведен в масштабе 500 нм на рисунке 90.

Анализ АСМ снимков показывает, что при термическом напылении в вакууме молекулы на поверхности подложки формируют поликристаллическую пленку, состоящую из наноразмерных структур. Морфология пленки состоит из плотно упакованных молекул фталоцианина. На АСМ изображении отчетливо наблюдаются скопления кристаллитов и зерен. Оценка размеров зерен на поверхности твердой пленки показывает средние значения от 40 до 50 ± 2 нм. Средняя шероховатость всех полученных образцов варьируется от 7 до 10 нм.

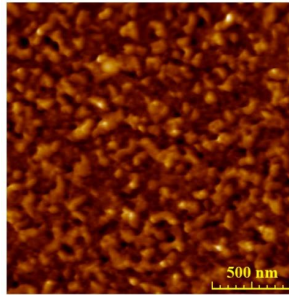
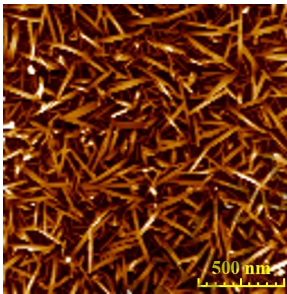
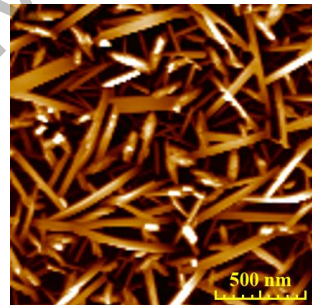


Рис. 90. АСМ изображение твердой пленки H₂Pc, полученной методом термического напыления в вакууме

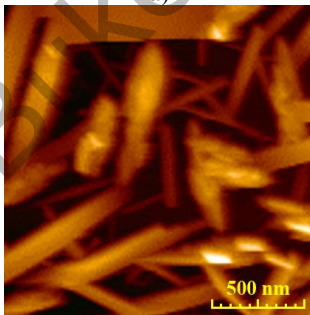
На рисунке 91 в масштабе 500 нм на 500 нм представлены АСМ изображения нанолент фталоцианина H₂Pc, полученные методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) в зависимости от температуры подложки.



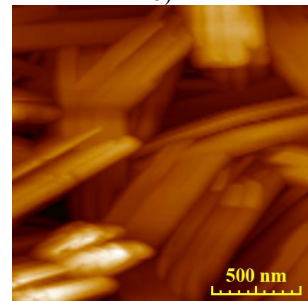
а)



б)



в)



г)

Рис. 91. Морфология поверхности нанолент H₂Pc, выращенных на стеклянной подложке, в зависимости от температуры подложки в процессе осаждения: а) 60-70°C; б) 100-110°C; в) 140-150°C; г) 190-200°C

В таблице 15 приведены размеры полученных наноструктур фталоцианина и его металлокомплексов фталоцианина на основе центрального атома Cu, Co и Zn на основе обработанных снимков АСМ.

Таблица 15
Зависимость размерности одномерных наноструктур от температуры подложки во время синтеза из паровой фазы

Температура подложки во время синтеза	Средний диаметр нанолент, нм			
	H ₂ Pc	CoPc	ZnPc	CuPc
60-70°C	8±2	5±1	4±1	4,5±1
100-110°C	32±2	36±2	40±2	39±2
140-150°C	46±2	54±2	59±2	62±2
190-200°C	107±5	99±5	103±5	96±5

При низкой температуре подложки ($\approx 60-70^\circ\text{C}$) формируется поликристаллическая пленка, состоящая из наноразмерных лент, как показано на рисунке 91, а. Средний размер ленты составляет приблизительно 5 ± 2 нм. Некоторые из этих нанолент сливаются в более крупные структуры (10-15 нм) и образуют агрегаты, выступающие с поверхности.

С увеличением температуры подложки в процессе осаждения ($\approx 100-110^\circ\text{C}$), морфология пленки заметно меняется (рисунок 91, б). Здесь можно наблюдать плотную упаковку кристаллитов фталоцианина с некоторыми зернами и структурами, выступающими за пределы поверхности. Морфология пленки состоит из более крупных кристаллитов по сравнению с морфологией пленки наноразмерных лент, наблюдаемых при более низкой температуре подложки. Средний диаметр лент варьируется в диапазоне от 25 до 45 нм.

Дальнейшее увеличения температуры подложки ($\approx 140-150^\circ\text{C}$), приводит к тому, что размер кристаллитов и их форма резко меняется. Морфология пленки (рисунок 91, в) состоит из гораздо более крупных и плоских кристаллитов, растущих параллельно поверхности подложки. Средний размер структур превышает 1,0 мкм в длину и почти 60 нм в диаметре. Наиболее крупные агрегаты наблюдаются на краю стеклянной подложки (рисунок 91, г), находящейся в непосредственной близости к зоне нагрева ($\approx 190-200^\circ\text{C}$). Подобные наноструктуры также наблюдались авторами [191-192] ранее при использовании разных экспериментальных установок с использованием различных режимов осаждения.

Модель роста наноструктур, состоящих из органических молекул фталоцианина, представлена на рисунке 92. Осаждение и последующая кристаллизация молекул на поверхности подложки из однородной паровой фазы является процессом, зависящим от перенасыщения [193]. Величина перенасыщения зависит от ряда условий, таких как, количество молекул в паровой фазе, температура подложки, а также степень ее шероховатости, наличие дефектов и примесей, способствующих образованию центров роста

наноструктур. Механизм роста нанолент можно рассматривать как быстрое образование структур в центрах роста вследствие воздействия перенасыщенной паровой фазы путем резкого уменьшения температуры после зоны нагрева. Сильное π - π взаимодействие приводит к тому, что последующее осаждение молекул и дальнейший рост нанолент вдоль молекулярной оси происходит путем самоорганизации молекул.

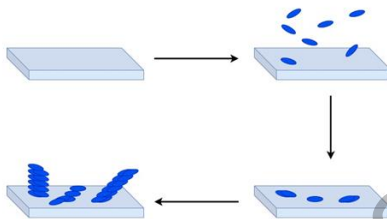


Рис. 92. Процесс формирования одномерных наноструктур фталоцианина из паровой фазы.

5.2 Оптические свойства наноструктур фталоцианинов

На рисунке 93 приведены спектры поглощения вакуумно-осажденной пленки фталоцианина и его металлокомплексов и наноструктур, полученных методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы. В таблице 16 приведены характеристики спектров поглощения исследуемых пленок. В спектрах поглощения имеются две очень интенсивные полосы в области 300–400 нм (полоса S_{0e} или В-диапазон), которая соответствует смешанным π - π^* и n - π переходам $a_{2u} \rightarrow ^2e_g$ и $b_{2u} \rightarrow ^2e_g$, и полоса поглощения в области 650–700 нм (Q-диапазон), которая соответствует π - π^* переходу $a_{1u} \rightarrow ^2e_g$ [194]. В таблице 16 приведены основные оптические характеристики полученных образцов для В- и Q-диапазонов. Как видно из рисунка 93 (а), полоса поглощения вакуумно-осажденной пленки $ZnPc$ в области В-диапазона имеет максимум на длине волны $\lambda=343$ нм. В Q-диапазоне также наблюдается две полосы с максимумами на длинах волн $\lambda=633$ нм и $\lambda=691$ нм. В свою очередь, для твердых пленок на основе $CoPc$, $CuPc$ и H_2Pc в области S_{0e} наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения на 21 нм и 7 нм соответственно, а также смещение максимумов в Q-диапазоне. Характерное расщепление поглощения наноструктур в Q-диапазоне на два пика связано с Давыдовским расщеплением [195–198]. Также стоит отметить, что максимальный рост оптической плотности твердой пленки фталоцианина цинка увеличивается примерно в 2 раза.

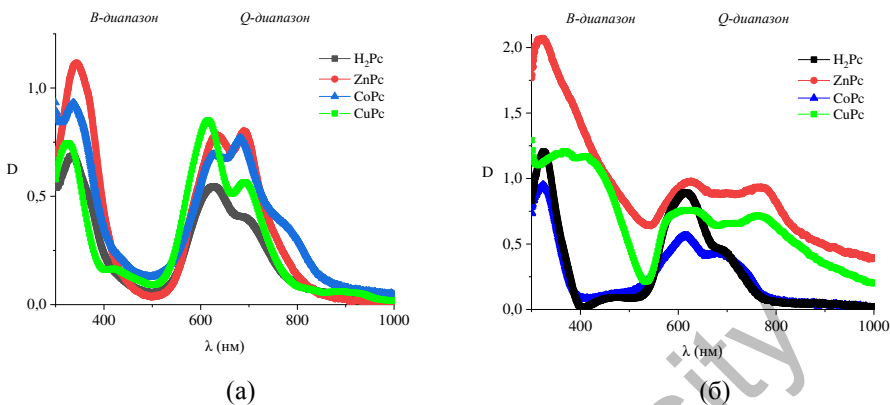


Рис. 93. Спектры поглощения твердых пленок фталоцианина и его металлокомплексов, полученных методом термического испарения (а) и наноструктур, полученных методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (б)

В полученных спектрах поглощения нанолент фталоцианина и его металлокомплексов (рисунке 93, б) наблюдается увеличение оптической плотности в В- и Q-диапазонах. Значение оптической плотности для фталоцианина цинка (ZnPc) увеличено более чем в 2 раза по сравнению с нанолентами CoPc и H₂Pc. В коротковолновой области отмечается незначительное смещение максимумов поглощения. Во всех без исключения исследуемый образцах нанолент наблюдается увеличение значения полуширины примерно в 1,5 раза. Из рисунка 93 (б) и таблицы 16 видно, что максимумы поглощения нанолент фталоцианина цинка в видимой области спектра имеют значительный батохромный сдвиг в длинноволновую область. Также отмечается значительное уширение полос поглощения в коротковолновой и длинноволновой областях спектра.

Таким образом, анализ спектров поглощения позволяет сделать вывод о том, что в твердых тонких пленках, полученными методом вакуумного-термического напыления, молекулы плотно упакованы, в результате чего их оптические свойства осложняются межмолекулярными взаимодействиями. Все фотопроцессы в этом случае протекают в супрамолекулярных системах: молекулярных и агрегированных формах.

Следовательно, наблюдаемые уширения полос и сдвиг максимумов в Q и В-диапазонах в спектрах поглощения наноструктур фталоцианина и его металлокомплексов связаны с тем, что молекулы в зависимости от угла между плоскостями молекул в исследуемой структуре могут образовывать одну из трех возможных кристаллических фаз: η-CuPc, α-CuPc, β-CuPc [199-200]. Таким образом в пленке, полученной методом термического испарения молекулы фталоцианина группируются в метастабильную α-фазу, в случае в нанолент

молекулы образуют полиморфную η -фазу во время процесса синтеза данных наноструктур методом градиентно-температурного осаждения из паровой фазы.

Таблица 16

Оптические характеристики твердых пленок фталоцианина, полученных методом термического испарения в вакууме

Образец	В-диапазон			Q-диапазон		
	Максимум, нм	D	Полуширина, нм	Максимум, нм	D	Полуширина, нм
Вакуумно-осажденная пленка H_2Pc	$\lambda=332$	D=0,68	87	$\lambda_1=625,$ $\lambda_2=698$	$D_1=0,55$ $D_2=0,40$	152
Вакуумно-осажденная пленка $ZnPc$	$\lambda=343$	D=1,12	89	$\lambda_1=633,$ $\lambda_2=691$	$D_1=0,78$ $D_2=0,81$	170
Вакуумно-осажденная пленка $CoPc$	$\lambda=336$	D=0,92	86	$\lambda_1=623,$ $\lambda_2=678$	$D_1=0,69$ $D_2=0,76$	180
Вакуумно-осажденная пленка $CuPc$	$\lambda=323$	D=0,74	65	$\lambda_1=615,$ $\lambda_2=691$	$D_1=0,84$ $D_2=0,55$	160
Наноленты H_2Pc	$\lambda=326$	D=1,2	61	$\lambda_1=616,$ $\lambda_2=689$	$D_1=0,89$ $D_2=0,45$	136
Наноленты $ZnPc$	$\lambda=320$	D=2,07	122	$\lambda_1=624,$ $\lambda_2=771$	$D_1=0,97$ $D_2=0,94$	230
Наноленты $CoPc$	$\lambda=324$	D=0,93	56	$\lambda_1=612,$ $\lambda_2=685$	$D_1=0,56$ $D_2=0,42$	190
Наноленты $CuPc$	$\lambda_1=369$ $\lambda_2=414$	D ₁ =0,93 D ₂ =0,91	174	$\lambda_1=617,$ $\lambda_2=764$	$D_1=0,66$ $D_2=0,63$	275

5.3 Генерация и транспорт носителей заряда в наноструктурах фталоцианинов

Для проведения фотоэлектрических измерений, таких как вольтамперные характеристики и спектры импедансометрии, были подготовлены образцы фотовольтаических ячеек, состоящие из нескольких слоев: 1 – стеклянная подложка; 2 – прозрачный проводящий слой поликристаллического ИТО (анод); 3 – фотоактивный слой на основе фталоцианина; 4 – алюминиевый электрод (катод). На рисунке 94 представлена структура полученных фотовольтаических ячеек.



Рис. 94. Структура фотовольтаической ячейки

После получения пленок на поверхность образцов методом термического напыления в вакууме 10^{-5} Па наносился алюминиевый электрод со скоростью 1 нм/с и толщиной 150 нм. Стеклоподложка с проводящим слоем ITO используется в качестве анода. Алюминий использован в качестве катода, так как работа выхода электронов для него составляет $-4,2$ эВ, что хорошо согласуется с энергией НСМО для фталоцианинов. На рисунке 95 приведена диаграмма энергетических уровней исследуемых образцов.

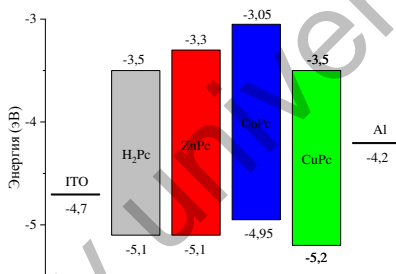


Рис. 95. Диаграмма энергетических уровней

Из диаграммы энергетических уровней видно, что значения ширины запрещенной зоны и положение уровней энергии ВЗМО и НСМО фталоцианинов различаются незначительно. Ширина запрещенной зоны варьируется в диапазоне 1,6-1,9 эВ. Смещение уровней энергий НСМО во фталоцианинах зависит от центрального атома металла.

На рисунке 96 (а) представлена ВАХ образцов, полученных методом термического напыления. В таблице 17 приведены параметры фотоэлектрические характеристики полученных образцов.

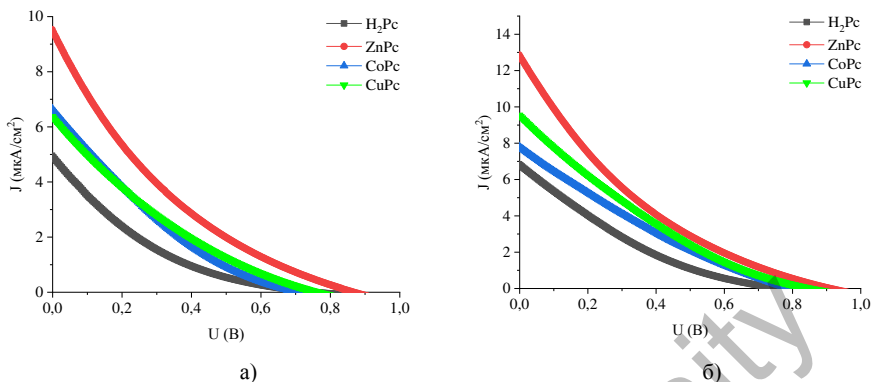


Рис. 96. Сравнение вольтамперных характеристик твердых пленок (а) и нанолент (б)

Из анализа рисунка 96 (а) и таблицы 17 видно, что ВАХ являются нелинейными. Фоточувствительная ячейка, на основе безметалльного фталоцианина (H₂Pc) обладает наиболее низкими значениями электрических характеристик. Эффективность генерации носителей заряда в твердой пленке H₂Pc, полученной методом термического напыления мала в силу слабого уширения полос поглощения в В- и Q-диапазонах (рисунок 96, а). На это указывает низкое значение плотности тока короткого замыкания ВАХ ячеек. Вольтамперные характеристики ячеек на основе фталоцианина меди (CuPc) и фталоцианина кобальта (CoPc) обладают схожими параметрами. Значение максимальной плотности тока и максимального напряжения (CuPc) незначительно больше. В свою очередь, фотоячейка, на основе фталоцианина цинка (ZnPc) отличается улучшенными характеристиками. Анализ ВАХ на рисунке 96 (а) и таблицы 17 показывает, что значения J_{max} и J_{sc} возрастают практически в 2 раза, по сравнению фотоячейкой на основе безметалльного фталоцианина. Данный факт обуславливается увеличением значения оптической плотности и уширением полос поглощения в коротковолновой и видимой областях спектра.

Вольтамперные характеристики и фотовольтаические показатели нанолент на основе фталоцианина и его металлокомплексов представлены на рисунке 96 (б) и в таблице 17.

Вольтамперные характеристики нанолент CuPc и CoPc (рисунке 96, б) обладают схожими параметрами. Фотоячейки имеют значения плотностей тока короткого замыкания (J_{sc}) 7,7 и 9,3 мкА/см² для CoPc и CuPc соответственно. Уширение спектров поглощения в совокупности со смещением максимумов для CuPc и CoPc приводит к увеличению генерации носителей заряда под воздействием света. Из характера кривых ВАХ видно, что плотность тока в данных образцах значительно выше в 1,5 раза, чем в фотоячейке на основе

безметалльного фталоцианина (H_2Pc). Кроме того, при сравнении фотоэчеек наблюдается незначительное изменение напряжения холостого хода (U_{oc}).

Таблица 17

Фотоэлектрические характеристики полученных образцов

Образец	U_{oc} (В)	J_{sc} (мкА/см ²)	U_{max} (В)	J_{max} (мкА/см ²)	FF
Вакуумно-осажденная пленка H_2Pc	0,75	4,9	0,27	1,8	0,13
Вакуумно-осажденная пленка $ZnPc$	0,85	9,4	0,32	3,6	0,15
Вакуумно-осажденная пленка $CoPc$	0,70	6,6	0,29	2,7	0,17
Вакуумно-осажденная пленка $CuPc$	0,76	6,3	0,31	2,6	0,17
Наноленты H_2Pc	0,75	6,7	0,30	2,8	0,17
Наноленты $ZnPc$	0,97	12,9	0,34	4,8	0,13
Наноленты $CoPc$	0,79	7,7	0,35	3,5	0,2

Анализирую данные таблицы 17 и ВАХ на рисунке 96, (б) показано, что напряжения холостого хода (U_{oc}) для всех полученных образцов нанолент имеют значения в пределах 0,75-0,97В. При этом, высокие значения фактора заполнения (FF) и плотности тока короткого замыкания (J_{sc}) для нанолент, по сравнению с твердой пленкой, позволяют судить о повышенной степени упорядоченности молекул фотоактивного слоя. Так, в случае с фотоэчейкой на основе нанолент $ZnPc$ значение плотности тока короткого замыкания (J_{sc}) возросла более чем в 2 раза, по сравнению с фотоэчейкой на основе нанолент H_2Pc . Данное увеличение значения плотности тока связано с более широким спектром поглощения в УФ и видимой областях спектра.

Фотоэчейки на основе нанолент показали наибольшую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую по сравнению с ячейками на основе пленок, полученных методом термического напыления. В нанолентах из-за уширения полос поглощения в Q и В диапазонах увеличивается количество носителей заряда. В результате того, что молекулы выстраиваются в ламельную структуру, увеличивается взаимодействие в элементарной ячейке. В этом случае уширения полос поглощения в Q и В диапазонах проявляется сильнее по сравнению с пленкой, полученной методом термического напыления. Вследствие этого, под действием солнечного излучения генерируется большее количество носителей заряда. Таким образом повышается значение плотности тока (J_{max} и J_{sc}), а также повышается квазиуровень Ферми, определяющий значение напряжения холостого хода ячейки (U_{oc}).

Исследования механизмов транспорта и рекомбинации носителей заряда твердой пленки, а также нанолент фталоцианина и его металлокомплексов проводились методом импедансной спектроскопии. Импеданс спектры СЭ в координатах Найквиста на основе твердых пленок представлены на рисунке 97.

В таблице 18 представлены основные электротранспортные свойства СЭ рассчитанные с помощью программного пакета EIS-analyzer, где (R_w) – эквивалентное сопротивление пленки; (R_{rec}) – сопротивление, характеризующее рекомбинацию локализованных электронов с дырками; (k_{eff}) – эффективная скорость рекомбинации носителей заряда; (τ_{eff}) – эффективное время жизни носителей заряда; (D_{eff}) – эффективная длина свободного пробега носителей заряда.

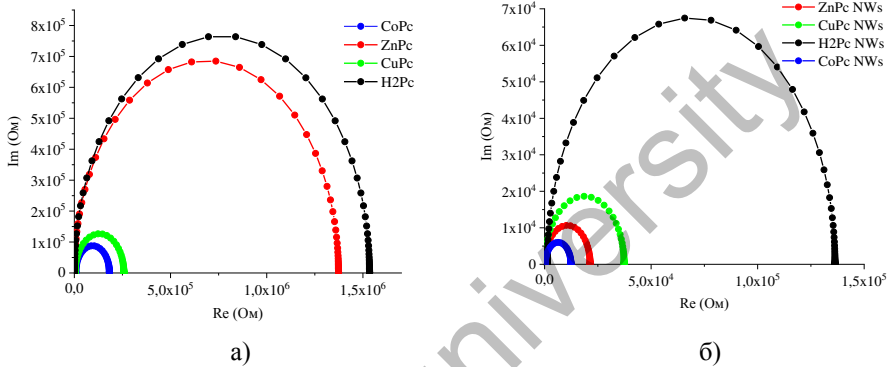


Рис. 97. Годограф импеданса СЭ твердых пленок фталоцианина (а) и нанолент (б)

Из полученных данных импедансометрии следует, что СЭ на основе H_2Pc имеет наиболее низкую проводимость пленки, которая определяется значением эквивалентного сопротивления R_w . Также отмечается низкое значение эффективной длины свободного пробега носителей заряда D_{eff} . Данный факт приводит к тому, что в СЭ снижается эффективность транспортных свойств. Также об этом свидетельствует низкое значение плотности тока (рисунок 97 (а), таблица 18). В пленках на основе $CoPc$ и $CuPc$ наблюдается уменьшение сопротивления пленки R_w в 5 и 8 раз соответственно.

На основании результатов импедансометрии были проведены оценка и последующий анализ динамики транспорта в нанолентах фталоцианина и его металлокомплексах. Как видно из таблицы 18, во всех без исключения образцах нанолент значения эквивалентного сопротивления пленки (R_w) ниже, чем в образцах пленок, полученных методом термического напыления. Эффективное время жизни носителей заряда (τ_{eff}) в нанолентах также меньше, чем в ячейках на основе твердых пленок. Анализ результатов, полученных на основании фитинга спектров импеданса указывает на то, что наноленты обладают менее высокой плотностью поверхностных дефектов (ловушек) по сравнению с термически напыленными пленками за счет повышенной структуризации молекул. В СЭ на основе нанолент эффективная длина свободного пробега (D_{eff}) увеличена на порядок, что в совокупности с уширением полос поглощение

приводит к росту плотности тока. Значение подвижностей носителей заряда (μ) в образцах нанолент и твердых пленках практически одинаково.

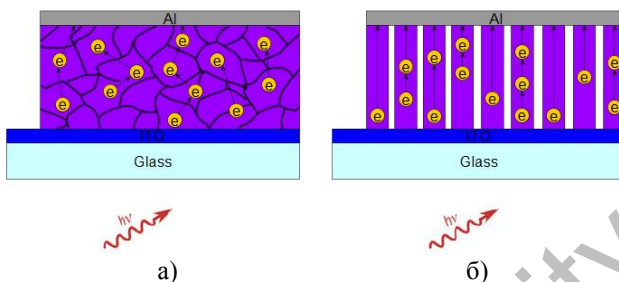
Таблица 18
Электротранспортные свойства полученных образцов СЭ на основе твердых пленок и нанолент

Образец	D_{eff} , ($cm^2 \cdot c^{-1}$)	k_{eff} , (c^{-1})	τ_{eff} , (мс)	R_{rec} , (Ом)	R_w , (Ом)	C , (Ф)	μ , (cm^2/Vc)	L , (см)
Вакуумно-осажденная пленка CoPc	$9,5 \cdot 10^{-8}$	25,11	39,82	$1,75 \cdot 10^5$	6996,2	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$12,3 \cdot 10^{-6}$
Вакуумно-осажденная пленка H ₂ Pc	$9,87 \cdot 10^{-8}$	14,45	69,2	$1,5 \cdot 10^6$	31623	$7,8 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$12,0 \cdot 10^{-6}$
Вакуумно-осажденная пленка ZnPc	$1,26 \cdot 10^{-5}$	12,02	83,2	$1,37 \cdot 10^6$	173,4	$8,9 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$11,5 \cdot 10^{-6}$
Вакуумно-осажденная пленка CuPc	$7,16 \cdot 10^{-7}$	63,09	15,85	$2,53 \cdot 10^5$	4063,7	$1 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$13,5 \cdot 10^{-6}$
Наноленты CoPc	$1,73 \cdot 10^{-6}$	331,13	3,0	12016	370,1	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$12,7 \cdot 10^{-6}$
Наноленты H ₂ Pc	$1,26 \cdot 10^{-7}$	70,5	14,2	$1,35 \cdot 10^5$	13178	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$13,2 \cdot 10^{-6}$
Наноленты ZnPc	$1,13 \cdot 10^{-5}$	229	4,36	21325	62,2	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$12,0 \cdot 10^{-6}$
Наноленты CuPc	$1,32 \cdot 10^{-5}$	150,7	6,63	37289	63,2	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$12,2 \cdot 10^{-6}$

Ячейка на основе нанолент ZnPc показала наименьшее значение сопротивления пленки (R_w) и наиболее низкое значение эффективного времени жизни (τ_{eff}) по сравнению с остальными образцами нанолент. Данные значения транспортных характеристик коррелируют с данными, полученными при исследовании спектров поглощения и вольтамперных характеристик.

На рисунке 98 представлены схемы движения носителей заряда в твердых пленках, полученных методом термического испарения в вакууме (а) и в нанолентах, полученных методом осаждения из паровой фазы (б). Твердая пленка, полученная методом термического напыления (рисунок 98, а) аморфна, не имеет четкой структуры. Наличие аморфной структуры пленки уменьшает эффективную длину свободного пробега носителей заряда (D_{eff}), препятствуя их движению в пленке. Также увеличивается эффективное время жизни (τ_{eff}). На это также указывает низкое значение фактора заполнения и тока короткого замыкания ВАХ ячеек (рисунок 98, таблица 18). В нанолентах молекулы структурируются вдоль молекулярной оси и образуют ламельную структуру

(рисунок 98, б). Носитель заряда способен двигаться вдоль наноленты, тем самым повышая значение D_{eff} .



а) – пленка, полученная методом вакуумного термического осаждения; б) – наноленты

Рис. 98. Модельное представление движения носителей заряда

Таким образом, данные ВАХ и импедансометрии показали, что в нанолентах фталоцианина и его металлокомплексов улучшены электротранспортные свойства. Результаты анализа спектров импеданса показывают, что в СЭ на основе нанолент улучшена проводимость пленки, которая определяется значением R_w . Как видно из таблицы 18, во всех образцах нанолент наблюдается эффективная длина свободного пробега носителей заряда (D_{eff}) выше, по сравнению с СЭ на основе пленок, полученных методом термического напыления. Наблюдаемый эффект связан с повышением структуризации молекул фталоцианинов, образующих ламельную структуру. Меньшее значение R_w в ячейках с нанолентами также предполагает, что наноленты способствуют лучшему переносу носителей заряда к электроду. Также, эффективное время жизни носителей заряда в нанолентах (τ_{eff}) меньше. Параметр τ_{eff} определяемый методом импедансной спектроскопии, учитывает время нахождения носителей заряда в ловушках. Меньшее значение τ_{eff} указывает меньшую плотность локализованных состояний в нанолентах. Наблюдаемая положительная динамика в процессах переноса носителей заряда, существенно усиливают плотность тока ячеек на основе нанолент по сравнению с СЭ на основе твердых пленок, полученных методом термического напыления.

5.4 Магнитные спиновые эффекты в наноструктурах фталоцианина и его металлокомплексов

Исследование влияния магнитного поля на фототок в наноструктурах фталоцианина проводилось при освещении образцов ксеноновой лампой стандарта АМ1,5. Измерения влияния магнитного поля на ВАХ органической фоточувствительной ячейки проводилось при помощи потенциостата-гальваностата P20X в режиме линейной развертки. Схема установки приведена на рисунке 99. Образец помещается между полюсами постоянного электромагнита. Поверхность ячейки освещалась с помощью ксеноновой лампы мощностью 100 мВт/см².

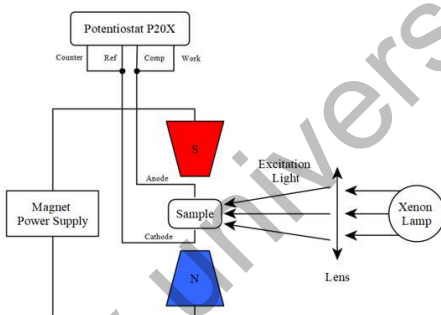


Рис. 99. Схема экспериментальной установки измерения ВАХ во внешнем магнитном поле

Магнитное поле было направлено по касательной к поверхности подложки. Оценка магнитного эффекта осуществлялась по измерениям фототока при освещении под воздействием магнитного поля разных величин.

Для исследования влияния магнитного поля на параметры ВАХ образцы помещались между полюсами электромагнита. Эффект влияния магнитного поля (MFE) определялся по изменению значения тока короткого замыкания солнечной ячейки при изменении величины магнитного поля от 0 до 0.6 Т. MFE рассчитывался согласно работе [183]:

$$MFE = \frac{I_B - I_0}{I_0} \cdot 100\%, \quad (57)$$

где I_B – ток короткого замыкания в магнитном поле; I_0 – ток короткого замыкания без воздействия магнитного поля.

На рисунке 100 приведены зависимости эффекта влияния магнитного поля ячейки от значения индукции внешнего магнитного поля. Из рисунка

видно, что эффект влияния магнитного поля при максимальном значении индукции поля на ток короткого замыкания для пленки, полученной методом термического напыления проявляется меньше, чем на пленки, на основе нанолент фталоцианина.

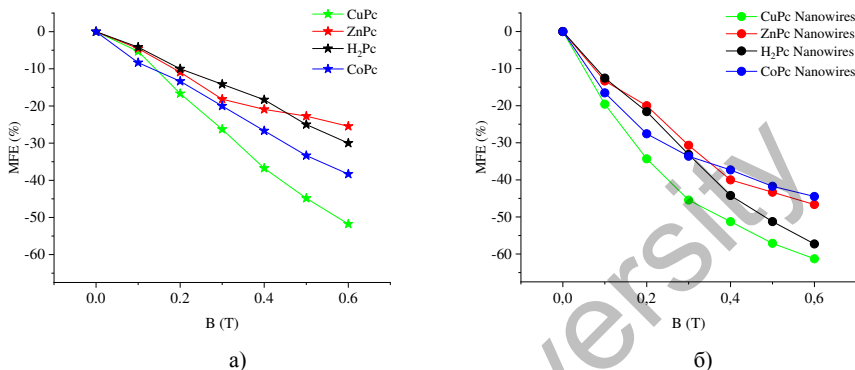


Рис. 100. Эффект влияния магнитного поля (MFE) на твердую пленку (а) и наноленты (б)

Из-за дефектности структуры и решетки в элементарной ячейке молекулярного кристалла присутствуют локальные электронные состояния – ловушки. Носитель заряда, захваченный в такую ловушку, через некоторое время способен освободиться и вновь участвовать в процессе электропроводности [201]. Согласно [202] основными носителями заряда в металлофталоцианинах являются положительно заряженные поляроны. При отсутствии внешнего магнитного поля, ловушкой могут быть захвачены два полярона, при условии, что они имеют разные спиновые компоненты. В таком случае, на месте ловушки будет образован биполярон – временное промежуточное квазистационарное состояние [203]. После распада биполярона, полярон способен осуществить прыжок на соседнюю ловушку. В результате прыжков на близлежащие ловушки с образованием биполяронов, возникает процесса переноса заряда в исследуемой системе.

Поскольку необходимая ориентация спинов присутствует не во всех близко расположенных поляронах в ловушках, то мигрирующему полярону нужно посетить несколько таких ловушек пока не отыщется пара с нужной ориентацией спинов (рисунок 7, а). Внешнее магнитное поле оказывает влияние на спиновое состояние поляронов [204]. При наложении внешнего магнитного поля, спины двух положительно заряженных поляронов ориентируются в одном направлении. В этом случае канал образования биполярона блокируется. Данный механизм называется «спиновая блокировка» (рисунок 101, б) [205]. В результате чего наблюдается уменьшение тока короткого замыкания ячейки.

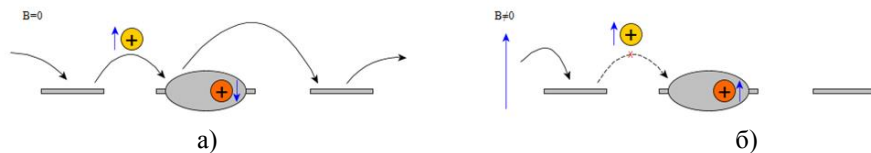


Рисунок 101 – Процесс образования биполярона

Вероятность образования биполяронов зависит от константы скорости перестолкновения ранее не взаимодействовавших поляронов. В свою очередь, константа скорости перестолкновения зависит от размерности системы в которой находятся реагенты. С уменьшением размерности системы, константа скорости перестолкновения будет увеличиваться, в результате чего увеличится вероятность образования биполяронов. Поскольку модуляция внешним магнитным полем уменьшает вероятность образования биполяронов, то с уменьшением размерности системы, за счет высокой вероятности перестолкновения поляронов на ловушках, сильнее проявляется эффект «спиновой блокировки» при модулировании внешним магнитным полем. В этом случае, магнитный эффект в нанолентах будет проявляться сильнее по сравнению с пленкой, полученной методом термического испарения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты:

1. Исследованы свойства смешанных монослоев амфифильного полиамфолита poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) и амфифильных молекул различных классов органических люминофоров. Определены условия получения стабильных монослоев на границе раздела вода-воздух. По технологии Ленгмюра-Блоджетт разработана методика получения твердых гибридных пленок полиамфолитного полимера и люминофоров.

2. Изучена концентрационная зависимость спектров поглощения и флуоресценции ЛБ пленок гептадецилового эфира эозина и бенгальской розы. Положение полос поглощения и их форма определяются наличием мономерных и димерных центров. Наилучшей излучательной способностью обладают пленки с содержанием люминофора 10 моль%. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к тушению свечения. Для пленок бенгальской розы в спектрах флуоресценции наряду со свечением мономеров наблюдается люминесценция агрегатов.

3. Исследованы свойства длительной люминесценции ЛБ пленок гептадецилового эфира эозина и бенгальской розы. Измерены спектры и кинетика затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции пленок. Установлено, что кинетика затухания замедленной флуоресценции описывается комбинацией формально-кинетической модели ТТА и модели случайных блужданий. Наряду с этим распад триплетных состояний осуществляется и в результате процесса триплет-синглетной ИКК $T_1 \rightarrow S_1$.

4. Показано, что дезактивация триплетных состояний ароматических молекул в смешанных ЛБ пленках на основе молекул люминофоров и макромолекул амфифильного полиамфолита осуществляется в результате аннигиляции триплетных возбуждений. Анализ свойств длительной люминесценции пленок показал, что начальная часть кинетической кривой затухания АЗФ отображает аннигиляцию триплетных экситонов в однородных кластерах, а долговременная - блуждания энергии в локально неоднородных структурах. Эффективность миграции экситонов определяется неоднородным уширением T-уровней.

5. Исследовано влияние магнитного поля на свойства АЗФ смешанных ЛБ пленок ароматических молекул и полиамфолита. Установлено, что магнитный эффект начальной части кинетической кривой характерен для органических кристаллов, а магнитный эффект на долговременной части кинетики затухания при возрастании эффективности миграции экситонов описывается моделью Аткинса-Эванса для неупорядоченных систем. Обнаружено, что величина магнитного эффекта в однослойной 2D-структуре выше, чем в многослойной.

6. Исследован триплет-триплетный перенос энергии электронного возбуждения в наноразмерных пленках ЛБ. Полученные экспериментальные

данные свидетельствуют о протекании межслойного Т-Т переноса энергии от молекул ароматических углеводородов к молекулам красителя, находящихся в разных слоях ЛБ пленки. Установленная зависимость тушения люминесценции донора от расстояния между слоями донора и акцептора показывает, что передача энергии осуществляется на расстояниях значительно больших, чем это следует из обменно-резонансной природы Т-Т переноса энергии. Эффективность переноса триплетной энергии от ЛБ пленки донора к ЛБ пленке акцептора определяется неоднородным уширением триплетных уровней донора энергии.

7. Исследована аннигиляция триплетных возбуждений в наноразмерных нитевидных порах на поверхности анодированного алюминия и кремнезема. По влиянию температуры и магнитного поля на кинетику ТТА установлено, что молекулы ароматических углеводородов группируются в кластеры с квазикристаллической структурой и перколяционно связанные кластеры. Внутренняя локальная неоднородность структуры кластеров приводит к дисперсии триплетных уровней. Причем энергетический разброс Т-уровней в перколяционном кластере значительно выше, чем в «кристаллическом».

8. Изучено влияние молекулярного кислорода на длительную люминесценцию органических люминофоров в ЛБ пленках и пористых средах. Установлено, что доминирующий вклад в тушение триплетов люминофора молекулами O_2 вносит стадия фронтального вертикального воздействия потока молекул кислорода на ЛБ слой. Проведены исследования влияния молекулярного кислорода на люминесценцию органических молекул, внедренных в нанопоры анодированного алюминия и силуфола. Показано, что в отличие от пористой поверхности тушение кислородом люминесценции ЛБ пленок красителей имеют линейные Штерн-Фольмеровские зависимости в диапазоне парциальных давлений кислорода от $0,2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. до 0,6 мм.рт.ст.

9. Проведенные исследования показали, что уширения В и Q полос и батохромный сдвиг максимумов в спектрах поглощения наноструктур фталоцианинов связаны с тем, что молекулы фталоцианинов в зависимости от угла между плоскостями молекул в исследуемой структуре могут образовывать кристаллических фазы: η -CuPc, α -CuPc, β -CuPc. Размерность наноструктур оказывает влияние на генерацию и транспорт носителей заряда и на эффект «спиновой блокировки» в наноструктурах. Полученные результаты могут быть использованы при разработке базовых элементов спинтроники.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мак-Глинн С., Адзуми Т.А., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. -М., Мир, 1972.- С. 448.
2. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. - М.: Мир, 1968.- С. 671.
3. Барлтруп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. - М.: Мир, 1978.- С. 446.
4. Багдасарьян Х.С. Двух квантовая фотохимия. - М.: Наука, 1976.- С. 128.
5. Медведев Э.С., Ошеров В.И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. - М.: Наука, 1983.- С. 280.
6. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. -Л.: Наука, 1977. 311 с.
7. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. -М.: Наука, 1978, 384 С.
8. Агранович В.М., Марадულიн А.А. и др. Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах // под ред. Аграновича В.М. и Хохштрассера Р.М. -М.: Наука, 1987, 494 с.
9. Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах. // УФН., 1984. Т.143. №4. С. 553-600.
10. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. - М.: Мир, 1985. Т. 1. - 543 с.
11. Фракталы в физике. Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике // Под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. - М.: Мир, С. 1988. –670.
12. Копельман Р. Перенос энергии в смешанных молекулярных кристаллах. Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах // Под ред. Аграновича В.М. и Хохштрассера Р.М. М.: Наука, 1987. С. 61-91.
13. Newhouse E.I., Kopelman R. Fractal- like triplet- triplet annihilation kinetics in naphthalene- doped poly(methylmethacrylate) // Chem. Phys. Lett., 1988. V. 143, № 1, P. 106-110.
14. Hoshen J., Kopelman R. Percolation and cluster distribution // Chem. Phys., 1988. V.81, № 7, P. 2817.
15. Берберан- Сантос М.Н., Бодунов Е.Н., Мартинио М.Г. Кинетика люминесценции пористых сред эффективная фрактальная размерность и глубина проникновения хромофоров // Опт. и спек, 1999, Т.87, № 1, С.74-77.
16. Richert R., Bassler H. Dispersive triplet excitation transport in organic glasses // J. Chem. Phys., 1986. V.84, №. 6, P. 3567-3572.
17. By Richert R., Ries B. and Bassler H. Time – dependent non equilibrium exciton diffusion in organic glass // Phil. Mag. Lett., 1984. V. 49, №. 3, L.25 – 30.
18. Harmon L.A., Kopelman R. Triplet excitation transport kinetics in vapor-deposited naphthalene. // J.Phys.Chem. -1990. - Vol. 94. - P. 3454-3461.
19. 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.
20. Жевандров Н.Д. Оптическая анизотропия и миграция энергии в молекулярных кристаллах. -М., 1987, 168 с.
21. Багнич С.А. Миграция триплетных возбуждений сложных молекул в неупорядоченных средах и системах с ограниченной геометрией // Физ. тв. тела, 2000, Т. 42, № 10, С. 1729-1756.
22. Шлезингер М., Клафтер Дж. Фракталы в физике.// Труды VI Межд. симпозиума по фракталам в физике. МЦТФ. Триест. -М.: Мир. 1988. С.553-560.
23. Копельман Р. Перенос энергии в смешанных молекулярных кристаллах. Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах.- Под ред. Аграновича В.М. и Хохштрассера Р.М. -М.:Наука, 1987. - С. 61-91.
24. Avnir D. The Geometry Factor in Photoprocesses on Irregular Fractal, Surfaces. Static Consideration. //J. Am. Chem. Soc. -1987, Vol.109, № 10. -P.2931-2938.
25. Романовский Ю.В., Куликов С.Г., Персонов Р.И. Начальная стадия кинетики затухания замедленной флуоресценции сложных молекул в твердых растворах. Оценки параметров ТТА // Физ. тв. тела, 1992 Т. 34 №4-С. 1188-1192.
26. Ермилов Е.А., Марковский О.Л., Гулис И.М. Индуктивно резонансная ТТА в твердых растворах // ЖПС. -1997.- Т64. №5 С.-629-632.
27. Дерябин М.И., Куликова О.И. Закон затухания замедленной аннигиляционной флуоресценции в твердых растворах органических соединений // Вестник СевКавГУ. Физ. хим. №1 (8) 2004. С.-123-126.
28. Солодунов В.В. Спектры и кинетика замедленной флуоресценции ароматических молекул в н.-парафиновых матрицах: Автореф. дис. канд. физ.мат. наук.- Ставрополь, 1983.
29. Кучеренко М.Г. Исследование процессов аннигиляции метастабильных электронных возбуждений в многокомпонентных молекулярных системах: автореф. ... канд. физ.мат. наук.- 01.04.05. – М.: МГУ, 1987. – 21 с.
30. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах // Оренбург, ОГУ.-1997.- 386 С.
31. Кучеренко М.Г., Мельник М.П. Люминесценция статически аннигилирующих центров с неоднородным распределением. // ЖПС. - 1990. - Т. 53, № 3. - С. 380-386.
32. Ramamutry V. Photochemysry in Organized and Constrained Media // New York: VCH Publishers. Inc., 1991. P.429.
33. Almgem M. Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous System // Eds. Gratzel M. Kalyanasunfaram K. New York: Marcel Dekker. 1991. P.63
34. Tachiya M. Kinetics of Non Homogenous Processes // Eds. Freeman G. R. New York: Wiley. 1987. P.575.
35. Ediger M. D., Fayer M.D. Solar Energy Mater. // Macromolecules. 1983. V. 68. P.13.
36. Mobius D. Kinetics of Non Homogenous Processes // Eds. Freeman G. R. New York: Wiley. 1987 P.533.

37. Klafter J., Drake J.M. *Molecular Dynamics in Restricted geometries* // New York: Wiley. 1989.
38. Khatrutdinov R.F. Levin P.P., Costa S.M.B. *Microcalorimetric Determination of Adsorption Enthalpies* // *Langmuir*. 1996. V.12.P.714.
39. Khatrutdinov R.F. Rubtzova N.A., Costa S.M.B. *Interaction of zinc tetrasulfonated phthalocyanine with cytochrome*. // *J. Luminescence*. 1996. V.68.P. 299.
40. Steigewald M.L., Brus L.E. *Role of Photoinduced Charge Carrier Separation Distance in Heterogeneous Photocatalysis: Oxidative Degradation of CH₃OH Vapor in Contact with PtTiO₂ and Cofumed TiO₂-Fe₂O₃* // *Acc. Chem. Res.* 1990. V.23.P.183.
41. Khramov M.I., Parmon V.N. *Photostimulated vectorial electron transfer across the bilayer membrane of lipid vesicles in a system with CdS nanoparticles as photosensitizer and 1,4--bis(1,2,6-triphenyl-4-pyridyl)benzene as a reversible two-electron carrier*// *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1993. V. 71. P. 279.
42. Alivisatos A.P. *Temperature induced size selective synthesis of hybrid Cds/pepsin nanocrystals and their photoluminescence investigation* // *J. Phys.Chem.* 1996. V. 100. P. 13226.
43. Hotchandani S., Kamat P.V. *Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide-zinc oxide system* // *Chem. Phys. Lett.* 1992 V. 191. P.320.
44. Serpone N., Khatrutdinov R.F. *Preparation and characterization of semiconductor nanoparticles* // *Nanocrystalline Semiconductors Materials/ Eds. Kamat V., Meisel D. Amsterdam: Elsevier, 1996. Ch. 12*
45. Хайрутдинов Р.Ф., Рубцова Н.А. *Границы применимости классических уравнений химической кинетики для описания процессов на поверхности наночастиц* // *Хим.физ.* 1998. Т. 17 № 6. С. 108-117.
46. Berberan-Santos M.N., Bodunov E.N., Martinho J.M.G. *Size effects in triplet-triplet annihilation. I. Standard and statistical approaches* // *Оптика и спектроскопия.* – 2005. – Т.99– № 6 – P. 955–959.
47. Bodunov E.N., Berberan-Santos M.N., Martinho J.M.G. *Size effects in triplet-triplet annihilation. II. Monte-Carlo Simulations* // *Opt. and Spectr.*, 2006, V. 100, № 4, P. 539–545.
48. Ермолаев В.Л. *Сенсибилизированная фосфоресценция ароматических соединений* // *Изв. Ан СССР. Сер. физ.* 1956. Т. 20. №5. С. 10-14.
49. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. *Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений: Новосибирск – 1997 – С.76–95, 101–152.*
50. Артюхов В.Я., Майер Г.В., Риб Н.Р. *Квантово-химическое исследование триплет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения в бихромоформных молекулярных системах* // *Оптика и спектроскопия.* – 1997. – Т.83. – №5. – С.743 – 748.
51. Артюхов В.Я., Майер Г.В. *Теория переноса энергии электронного возбуждения в сложных молекулярных системах*// *Известия вузов. Физика.* – 2000. – №10–С. 24 – 29.

52. Артюхов В.Я., Майер Г.В. Теоретическое исследование влияния ориентации и растворителя на перенос энергии в бихромоформных системах// Оптика и спектроскопия. – 2001. – Т.90. – №5. – С.743 – 747.
53. Артюхов В.Я., Майер Г.В. Квантово – химическая теория переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных системах// Журнал физ. хим. – 2001. –Т.75. – №6. – С.1143–1150.
54. Артюхов В.Я., Майер Г.В. Новая теория переноса электронной энергии в молекулярных системах // Международная конференция по люминесценции, посвященная 110-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова. Тезисы докладов. – Москва, 2001 – С. 100.
55. Артюхов В.Я., Майер Г.В. Электронные состояния и фотопроцессы в бихромоформных системах// Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т.69. – №2. – С.172 – 180.
56. Ефремов Н.А, Куликов С.Г., Персонов Р.И., Романовский Ю.В. Анизотропия бимолекулярных взаимодействиях и кинетика замедленной флуоресценции твердых растворов // Физ. тв. тела.– 1992 Т.–34 №2.– С.-103-111.
57. Salikhov K. M. Time-resolved EPR spectroscopy of nonequilibrium spin systems produced during spin-dependent photophysical and photochemical processes in condensed media // Appl. Magn. Reson. 2004 26, P.135-144.
58. Corvaja, L. Franco, K.M. Salikhov, V.K. Voronkova The first observation of the excited triplet states electron spin polarization caused by the mutual annihilation of triplet states // Appl. Magn. Reson. 2005 28, P.181-193.
59. Голубин Н.А., Дерябин М.И., Куликова О.И. Кинетика накопления и определение числа триплетных молекул акцептора энергии в замороженных растворах // Известия вузов. 1998. № 1. С. 52 – 55.
60. Бегер В.Н., Колесников Ю.Л., Секачев А.В. Особенности концентрационного тушения флуоресценции молекул красителей, адсорбированных неоднородной поверхностью диоксида кремния // Оптика и спектроскопия.– 1995.– Т.78.– № 2.– С. 249 – 253.
61. Козенков В.М., Юдин С.Г., Катышев Е.Г., Палто С.П., Лазарева В.Т., Барачевский В.А. Фотоиндуцированная оптическая анизотропия в мультислойных лангмюровских пленках. // Письма в ЖТФ, 1986, Т. 12, С. 1265-1268.
62. Ibrayev N. Kh., Latonin V.A. Decay kinetics of the delayed annihilation fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // Phys. Solid State, 1999, V. 41, №4, P.664-667.
63. Ibraev N. Kh., Latonin V.A. Dynamic of triplet excitations in Langmuir-Blodgett films of aromatic molecules // J. of Lum., 2000, V.87-89, P.760-763.
64. Ибраев Н.Х., Латонин В.А. Кинетика затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции ароматических молекул в пленках Ленгмюра-Блоджетт // Физ. тв. тела, 1999, Т. 41, вып. 4, С. 736-739.
65. Гулис И.М., Ермилов Е.А., Сахарук С.А. Тушение фосфоресценции и замедленная флуоресценция при триплет-триплетной аннигиляции по индуктивно-резонансному механизму // ЖПС., 1997, Т. 64, № 3, С. 342-347.

66. Авдеев А.В., Ерина М.В., Куликова О.И. Особенности тушения флуоресценции карбазола молекулами бензофенона в толуоле при 77 К // ЖПС., 2006, Т. 73, № 4, С. 554-556
67. Draxler S., Lippitsch M., Aussenegg F.R. Long-range excitation energy transfer in Langmuir-Blodgett multilayer systems // Chem. Phys. Lett., 1989, V. 159, №2-3, P.231-234
68. Nakashima N., Yashinara K. Time-resolved measurements of electron and energy transfer of rhodamine B monolayer on the surface of organic crystals // J. Chem. Phys., 1980, V. 73, №8.
69. Tamai N., Yamazaki T., Yamazaki I. Picosecond dynamics of excitation-energy relaxation of dye molecules in Langmuir-Blodgett monolayers // Can. J. Phys., 1990, Vol. 68.
70. Tamai N., Yamazaki T. Two-dimensional excitation energy transfer between chromophoric carbazole and anthracene in Langmuir-Blodgett monolayer films // J. Phys. Chem., 1987, V. 91.
71. Nakashima N., Yashinara K. Electronic excitation transfer in organized molecular assemblies // J. Phys. Chem., 1990, V. 94, P. 561-525.
72. Siencki K. Forward and reverse energy transfer in Langmuir-Blodgett multilayers // J. Phys. Chem., 1990, V. 94, №5, P. 1944-1948
73. Leszvek K. Hybrid Monte-Carlo simulations of fluorescent anisotropy decay in disordered two-compound systems in the presence of forward and back energy transfer // Chem. Phys. Lett., 2008, V. 457, № 1-3, P. 259-262
74. Blonski S., Sienicki K. Energy transfer and migration in Langmuir-Blodgett films: Monte Carlo simulation // J. Chem. Phys., 1991, V. 95, P. 7353-7357
75. Nakahara H., Uchimi H., Fukuda K., Tamai N., Yamazaki I. J-aggregate formation of long-chain merocyanine dye in various mixed monolayers and its exciton behaviours in Langmuir-Blodgett films // Thin Solid Films, 1989, V. 178, P. 549-553.
76. Pevenage D., Van der Auweraer, and De Schryver F.C. Determination of the Photoinduced Electron Transfer Rate Constant in Langmuir-Blodgett Films by Time-Resolved Fluorescence // Langmuir, 1999, V. 15, 1999, P. 4641-4647.
77. Ермилов Е.А., Гулис И.М. Динамические и стационарные характеристики нелинейной люминесценции в молекулярных слоях с переносом энергии электронного возбуждения // ЖПС, 1999, Т.66, № 2, С.190-196.
78. Kaputskaya J.A., Ermilov E.A. The influence of FRET on spectral and kinetic characteristics of phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence of acriflavine in a polyvinylalcohol matrix // J. Luminescence, 2006, V. 231, № 1, P. 75-87.
79. Hill J., Heriot S.Y., Worsfold O., Richardson T.H., Fox A.M. Controlled Forster energy transfer in emissive polymer Langmuir-Blodgett structures // Phys. Rev., 2004, V. 69, № 41303, P. 1-4.
80. Krishanu Ray, T.N. Mirsa. Energy transfer between carbazole and anthracene moieties organized in Langmuir-Blodgett films // J. of Physics and Chemistry of solids, 1999, № 60, P. 401-405.

81. Zapunidi S.A., Krylova Yu.V., Paraschuk D.Yu. Analytical model for photoluminescence quenching via Forster resonant energy transfer in a conjugated polymer doped by energy acceptors // *Phys. Rev.*, 2009, V. 79, № 205208, P. 1-10.
82. Кучеренко М.Г., Степанов В.Н., Чмерева Т.М. Асимптотическая стадия кинетики экситонных процессов в полимерных цепях с регулярной и нарушенной структурой // *Вестник ОГУ №9 2004 С. 127-138.*
83. Бодунов Е.Н., Verberan-Santos M.N. Кинетика тушения при диффузно-ускоренном диполь-дипольном переносе энергии для реалистической модели конденсированной среды // *Оптика и спектроскопия.*– 2008.– Т. 104.– № 4.– С. 601-605.
84. Ibraev N. Kh. Effect of temperature on triplet exciton migration in Langmuir-Blodgett films // *Opt. and Spectr.*, 2002, Vol. 93, №. 2, P. 242-243.
85. Ибраев Н.Х. Сенсibilизованная антраценом замедленная флуоресценция родамина С // *Изв. вузов. Физ.*, 2008, Т. 51, №7, С.60-63.
86. Ибраев Н.Х., А.М. Жунусбеков. Кинетика длительной люминесценции эозина в пленках Ленгмюра Блджетт // *Оптика и спектроскопия.* – 2002.– Т.92.– №2. – С.207-210.
87. П.Г. Пронкин, А.С. Татиколов Перенос энергии электронного возбуждения между молекулами карбоцианиновых красителей в комплексе с ДНК//*Хим. Выс. Энергии 2009 Т.43 №6 С.527-535.*
88. Siegel S., Eisenthal K. Photoionization and biphotonic processes of nucleic // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42, No 10. P. 2494.
89. Рыльков В.В. Холмогоров В.Е., Теренин А.Н. Обнаружение методом ЭПР двухфотонного характера фотосенсibilизированного фотораспада йодистого метила // *Докл. АН СССР.* 1965. Т. 165. № 3. С. 356.
90. Broklenhurst B., Gibbons W.A., Lang F.T., Porter G., Savavdatti M.I. Resonance-enhanced multiphoton ionization mass spectrometric analysis of lignin using laser pyrolysis with entrainment into a supersonic jet // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. B62, № 11. P. 1793.
91. Алфимов М.В., Батеха И.Г., Смирнов В.А. Триплетное состояние толуола, методом ЭПР при облучении быстрыми электронами. // *Докл. АН СССР.* 1969. Т. 185. № 3. С. 626.
92. Liu R.S.H., Kellog R.E. Properties of Excited States // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91, No 2. P. 250.
93. Smirnov V.A., Nazarov V.B., Gerko V.I., Alfimov M.V. Triplet-Triplet Energy Transfer from Aromatic to Saturated Compounds // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 34, No 3. P. 500.
94. Смирнов В.А., Назаров В.Б., Герко В.И., Алфимов М.В. Особенности фосфоресценции комплекса "нафталин d8-β-циклодекстрин" при 77 К // *Оптика и спектроскопия.* 1975. Т.39, № 2. С. 296.
95. Raymonda J.W., Sijmpson W.T. Mode selectivity observed in the dissociations of excited normal alkanes along carbon-carbon bonds // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47, № 3. P. 430.

96. Теренин А.Н., Ермолаев В.Л. Исследование влияния растворителя на характер температурной зависимости сенсibilизированной фосфоресценции в поликристаллических растворах. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 5. С. 47.
97. Ермолаев В.Л. Элементарные фотопроцессы в молекулах // Успехи физ. наук. 1963. Т. 805. № 1. С. 3
98. Guerov M.G., Tisinger J., Shulman R.G. High precision isotopic analysis of nanogram quantities of plutonium // J. Chem. Phys. 1967. V. 47, No 10. P. 4077
99. Кучеренко М.Г., Т.М. Чмерева Экситонная передача энергии между адсорбатами // Физ. тв. тела, 2008 Т.50 вып 3 С. 512-518.
100. Hideki M., Akira O. and Shinro M. Kansai. High-Resolution Photochemical Reaction Using Triplet-Sensitizer Probes // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 838E © 2005 Materials Research Society O14.6.1
101. Subhadip Raychaudhuri, Yonathan Shapirb, Shaul Mukamelc, Exciton annihilation on dendrimeric trees // J. of Luminescence 111 (2005) P.343-347.
102. Бытеева И.М., Саржевская М.В., Гуринович Г.П., К вопросу о механизме образования возбужденных молекул в реакциях разложения перекиси водорода // ДАН БССР. -1986. -Т. 30. № 12. -С. 1097-1098.
103. Джагаров Б.М., Сагун Е.И., Ганжа В.А., Гуринович Г.П. Механизмы тушения триплетного состояния хлорофилла и родственных органических соединений// Химическая физика. -1987. -Т. 6. -С. 919-928.
104. Гуринович Г.П. Кислород, его люминесценция и влияние на люминесценцию органических молекул// Изв. АН СССР, Сер. физ. – 1982.-Т. 46, -№ 2. -С. 362-366.
105. Брюханов В.В., Лауринас В.Ч. Аннигиляционные процессы в действие с кислородом в мицелярных растворах ароматических углеводородов // ЖПС 1992. Т.56, №1. С.291-297.
106. Минаев Б.Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода Успехи химии 2007 76(11) С. 1059-1083.
107. Минаев Б.Ф., Брюханов В.В., Кецле Г.А., Лауринас В.Ч., Мулдаметов З.М., Смагулов Ж.К., Регир К.Ф. О механизме взаимодействия молекулярного кислорода с возбужденными состояниями люминофоров в растворе, полимерах и на поверхности //ЖПС 1989. Т.50, №2. С.291-297.
108. Kucherenko M.G. The Role of Spatial Correlations in Diffusion-controlled Luminescent Reactions // Chem. Phys. 1994. V.179. P. 279-286.
109. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерёва Т.М. Модель переноса энергии электронного возбуждения с участием молекулярного кислорода на поверхности твердого сорбента // Хим. физ. 2006. Т.25 №8 С.95-102.
110. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерёва Т.М. Кинетика кислород-зависящих фотореакции в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт Вестник ОГУ №3, 2002 С.159-165.
111. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Игнатъев А.А. Кросс-аннигиляционная люминесценция молекулярных зондов на поверхности адсорбента экранированного кислородопроницаемой пленкой //Вестник ОГУ 2006. №5. С.17-21.

112. Rullens F., Divillers M., Laschewsky A. New Regular, Amphiphilic Poly(ampholyte): Synthesis and Characterization // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2004. - V. 205. - P. 1155-1166.
113. Kudaibergenov S., Ibraeva Zh., Bimendina L., Hahn M., Jaeger W., Laschewsky A., Yeroshina S., Ibraev N. Solutions, Complexes, Langmuir-Blodgett Films, and Gels of Synthetic Polyampholytes // *Abstr. of European Polymer Congress*. – Moscow, 2005. - P.186-187.
114. Абрамзон А.А., Зайченко Л.Б., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. - Ленинград: Химия, 1988. - 200 с.
115. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. - М.:Химия, 1984. – 336 с.
116. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005.–176 с.
117. Летута С.Н., Никиян А.Н., Давыдова О.К. Взаимодействие родаминовых красителей с ДНК // *Вестник ОГУ*. -2001. - № 4. – С. 62-65.
118. Bernacchi S., Mély Y. Exciton interaction in molecular beacons: a sensitive sensor for short range modifications of the nucleic acid structure // *Nucleic Acids Res*. – 2001. – V. 29, N 13. – P. 62-67.
119. Молотковский Ю.Г. Флуоресцентные липидные зонды на основе родаминовых красителей // *Биоорганическая химия*. – 1991. – Т. 17, №17. – С. 800-807.
120. Беловолова Л.В., Масляницын И.А., Савранский В.В., Шигорин В.Д., Нелинейно-оптические свойства пленок Ленгмюра—Блоджетт родаминовых красителей // *Квант. Электроника*. – 1996. – Т. 23, № 6. – С. 553-556.
121. Томашев Н.Д., Тюкина М.Н. и Ф.П. Заливалов Толстослойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов. М. Машиностроение, 1968.- 157 с.
122. Лукашин А. В. Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой Автореф. диссер. док. хим. наук: Москва – 2009.
123. Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж., Куприянов Н.С., Алексева В.И., Маринина Л.Е., Саввина Л.П. Спектрально-люминесцентные свойства и структура ленгмюровских пленок родаминовых красителей // *Оптика и спектроскопия*, 1999, Т. 86, № 3, С.438-442.
124. Ibrayev N. Kh., Alekseeva V.I., Marinina L.E., Savvina L.P. The effect of chromophore-chromophore interaction on the spectral luminescent properties of oxazine dye dimers // *Rus. Jour. of Phys. Chem.*, 2008, V.82, № 5, P. 860-863.
125. Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Политиофены // *Усп. хим.*, 2000, Т. 69, № 10, С. 963-980.
126. Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E. Obtaining and properties of Langmuir-Blodgett films of amphiphilic polyampholyte, activated by rhodamine dyes // *Proceedings of SPIE*. - 2006.- V. 6263.- P. 62630E-62630F.
127. Ерошина С.А., Ибраев Н.Х., Кудайбергенов С.Е., Чернова К.В. Получение и спектроскопические свойства нанокомпозитных пленок Ленгмюра-Блоджетт

родаминовых красителей // Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан.-2006.- №1.-С. 17-25.

128. Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. Органические красители для оптических дисков постоянной памяти // Успехи химии. - 1992. - Т. 61, №1. - С. 102-122.

129. Dhanabalan A., Dos Santos D.S., Mendonca C.R., Misoguti L., Balogh D.T., Giacometti J.A., Zilio S.C., Oliveira O.N. Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett Films of Disperse Red-19 Isophorone Polyurethane and Cadmium Stearate // Langmuir. - 1999. – V. 15. - P. 4560-4564.

130. Boshard Ch., Otomo A., Stegeman G.I., Kapfer M., Flersheimer M., Günter P. Surface-emitted green light generated in Langmuir-Blodgett film waveguides // Appl. Phys. Lett. - 1994. - V. 64, N 16. - P. 2076-2078.

131. Roberts Y.Y., Kolcroft S., Richardson J., Colbrook R. Non-linear physical properties of Langmuir-Blodgett films: their possible applications // J. Chim. Phys. Et Phys Chim Biol. - 1988. - V. 85, N 11-12. - P. 1093-1097.

132. Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchida S. High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes // J. Am. Chem. Soc. – 2004. –V. 126, N 39. – P. 12218 -12219.

133. Ng S. C., Zhou X. C., Chen Z. K., Miao P., Chan H. S. O., Li S. F. Y., Fu P. Quartz Crystal Microbalance Sensor Deposited with Langmuir-Blodgett Films of Functionalized Polythiophenes and Application to Heavy Metal Ions Analysis // Langmuir. - 1998. - V. 14, N 7. - P. 1748-1752.

134. Newman C.R., Frisbie C.D., Filho D.A., Brédas J.-L., Ewbank P.C., Mann K.R. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors // Chem. Mater. – 2004. - V. 16, N 23. – P. 4436-4451.

135. Das S., Chowdhury A., Pal A.J. Alternating-Current and Direct-Current Responses of Light-Emitting Devices Based on Decacyclene Langmuir-Blodgett Films // Physic status solid (a). -2001. – V. 185, N. 2. – P. 383 – 389

136. Сатыбалдина Д.Ж. Молекулярная архитектура и оптические свойства лангмюровских пленок органических люминофоров: автореф. ... канд. физ.-мат. наук; 01.04.07. – Караганда: КарГУ, 2000. – 22 с.

137. Ibrayev N.Kh., Satybalдина D.Zh., Zhunusbekov A.M. Migration of the Electronic Excitation Energy in Langmuir-Blodgett Films of Xanthene Dyes // International Journal of Modern Physics B. - 2001. - V. 15, N 28-30. - P. 3948-3951.

138. Parker C.A., Hatchard C.G. Delayed fluorescence of pyrene in ethanol // Trans.Farad.Soc.,1963. V. 59, P. 284-295.

139. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир.1972. 510 с.

140. Parker C.A. Transient effects in triplet-triplet annihilation.// Trans. Farad. Soc., 1964. V. 60, P. 1998-2008.

141. Ibrayev N.Kh., Aimukhanov A.K., Seliverstova E.V. Investigation photoprocesses in nanohybrid films of polyampholyte polymer and amphiphilic eosin //Eurasian Physical Technical Journal. Vol. 5, № 1 (9), 2008. P. 40 – 45.

142. Аймуханов А. К., Ибраев Н. Х., Смагулов Ж. К. Получение и спектрально-кинетические свойства наногибридных пленок гептадецилового

эфира бенгальской розы и полиамфолитного полимера. Вестник КарГУ. Серия химия. 2010. – №2(58). – С.112 - 117.

143. Birks T.B. Photophysics of aromatic molecules. Sidney-London, 1970, 645 p.

144. Латонин В.А. Исследование аннигиляции триплетных экситонов в пленках автореф. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07.- Караганда: КарГУ, 2000. – 28с.

145. Yeroshina S.A., Ibrayev N. Kh., Zhanul A.M. Aimukhanov A.K. Investigation of energy migration on triplet levels in thin films of organic molecules Electronic Processes in Organic Materials: conference abstracts (ICEPOM-6). – Kyiv, 2006. – P.30

146. Atkins P.W., Evans G. T. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. – Molecular Physics. – 1975. – Vol. 29. – №3. P. 921–935.

147. Merrifield R.E. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons // J. Chem. Phys. 1968. – V.48. – №9. – P. 4318–4319.

148. Мельников Г.В. Влияние магнитного поля на триплет-триплетную аннигиляцию молекул ароматических углеводородов и красителей в растворах автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05.- М: МГУ, 1983. – 20 с.

149. Минаев Б.Ф. Механизм триплет-триплетной аннигиляции //Изв. Вузов, сер.физ. -1978.-№9.-С. 12-18.

150. Suna A. Kinematics of Exciton- Exciton Annihilation in Molecular Crystals// Phys.Rev.B. - 1970. V. 1, №4, p.1716-1739.

151. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. - М.: физ. факультет МГУ, 2000. - 164 с.

152. И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, - 592 с.

153. Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Уткина Е.А. Основы наноэлектроники. Ч. 3 – Мн.: БГУИР, 2004. - 91 с.

154. Блинов Л.М. Физические свойства и применение лэнгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // Усп. хим., 1983, Т. 52, вып. 8, С. 1263-1300.

155. Ибраев Н.Х. Люминесценция и динамика электронных возбуждений в молекулярных конденсированных средах: автореф. ... док. физ.мат. наук: 01.04.05.- Алматы: Физико-технический институт, 1998. – 31 с.

156. Кецле Г.А. Спин-селективные фотопроцессы в растворах органических люминофоров: автореф. ... док. физ.мат. наук :01.04.05.- М: МГУ, 1990. – 30с.

157. Брюханов В.В. Проявление динамики обменно-резонансных взаимодействий в трансформации энергии возбуждения органолюминофоров в конденсированных средах: автореф. ... док. физ.мат. наук: 01.04.05. -Минск, Институт физики АН РБ, 1994.– 27 с.

158. Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х., Селиверстова Е. В. Межслойный перенос триплетной энергии в пленках Ленгмюра-Блоджетт Вестник КарГУ. Серия физика. 2008. – №3(51). – С.20 - 24.

159. Aimukhanov A. K., Ibrayev N.Kh. Seliverstova, E.V.Triplet-triplet energy transfer in Langmuir – Blodgett films Rus.Jour. of Phys.Chem. A, 2010.–V.84, No. 11. – P. 2115 – 2118.

160. Ibrayev N. Kh., Aimukhanov A. K., Seliverstova E. V. Interlayer Triplet–triplet energy transfer in nanosized molecular layers // High Energy Chemistry, V. 43, № 7, P. 577-581.
161. Селиверстова Е. В., Аймуханов А. К., Ибраев Н. Х. Влияние температуры на эффективность межслойного переноса триплетной энергии в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Оптика – 2009: сборник трудов.-СПб: Фундаментальные проблемы оптики. – 2009. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ ИТМО, 2009. – С. 49-52.
162. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Усп. хим. – 2009. – Т. 78, №9. – С. 867-887.
163. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Nonlinear Luminescence Quenching in Restricted Geometries // J. Chem. Phys. 1992. -V. 96. -№12. -P. 4766-4768.
164. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Charge Transfer in Restricted Geometries: Binary Approximation // J.Chem. Phys. 1994. -V. 98. -N33. -P. 8114-8117.
165. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самотушения люминесценции в коллоидных системах // Коллоид журнал. 1998.- Т. 60. - №3. - С. 380-388.
166. Аймуханов А. К., Ибраев Н. Х., Афанасьев Д. А., Смагулов Ж. К. Миграция триплетных электронных возбуждений в нанопорах анодированного алюминия. Вестник КазНУ. Серия физическая. 2010. – №2 (33). – С. 71-77.
167. Аймуханов А.К.,Ибраев Н.Х., Афанасьев Д.А., Смагулов Ж.К. Влияние температуры и магнитного поля на взаимодействие электронных возбуждений в нанопорах анодированного алюминия Известия ВУЗОВ. Физика.– Томск, 2011.– Т.54.– №1/2.- С. 296 – 300.
168. Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х., Афанасьев Д.А., Смагулов Ж.К.Особенности миграции триплетных экситонов в органических наноструктурах на пористой поверхности Наноматериалы и наноструктуры.– М., 2010.– Т.1.– №3.- С. 36 – 42.
169. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В. Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания // Вестник ОГУ, 2009. - №9 (103). – С. 125-131.
170. Айлер Р.К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. –М. Мир, 1982. Т.1,2 – 1128 С.
171. Смагулов Ж.К. Исследование фотоники молекул люминофоров в полимерах и на поверхности твердого тела: автореф. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.05. – М.: МГУ, 1988. – 20 с.
172. Aimukhanov A. K., Ibrayev N. Kh., Kucherenko M. G., Chmreva T. M. Kinetics of Photoreactions with Participation of Molecular Oxygen in Langmuir–Blodgett Films Optics and Spectroscopy, 2013, Vol. 114, No. 4, pp. 570–576.
173. Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х., Лауринас В.Ч., Смагулов Ж.К. Тушение кислородом люминесценции бенгальской розы в структурированных средах Известия НАН РК. Серия физико-математическая. 2010.– №3 (271). – С. 95 – 99.

174. Аймуханов А.К. Кинетика спин-селективных фотопроцессов в системах с ограниченной геометрией: автореф. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.07. – Астана: ЕНУ им. Гумилева, 2010. – 20 с.
175. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, and J. C. Hummelen, “Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 5, pp. 374–380, 2001.
176. Aimukhanov A. K., Seliverstova E., Ibraev N. Kh., Serikov T. Role of energy transfer in conversion of light to the electrical energy *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2014. – Vol. 589, pp. 202–208.
177. C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, “Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics,” *Advanced Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 99–117, 2002
178. H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Electronics and Photonics*. American Scientific Publishers, Jan. 2008.
179. Hashizume M. and Kunitake T., Preparation and functionalization of self-supporting (polymer/metal oxide) composite ultrathin films. // *RIKEN Review*, 2001, No.38, pp.36-39.
180. Пахомов Г. Л., Гапонова Д. М., Лукьянов Д. М., Леонов Е. С., Люминесценция в тонких пленках фталоцианина. // *ФТТ*, 2005, т.41, стр.164-1676.
181. Почтенный А. Е., Сагайдак Д. И., Федорук Г. Г., Мисевич А. В., Адсорбционно-резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу. // *ФТТ*, 1998, т.40, №4, стр.773-775.
182. Почтенный А. Е., Мисевич А. В., Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок свинца. // *Письма в ЖТФ*, 2003, т.29, стр.56-61
183. Gulirek A. G., Basova T., Luneau D., Lebrun C., Kol'tsov E., Hassan A. K., and Ahsen V., Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of Mesomorphic Octakis(hexylthio)-Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Sandwich Complexes. // *Inorganic Chemistry*, 2006, vol.45, pp.1667-1676.
184. Dimitrakopoulos C. D., Mascaro D. J., Organic thin- film transistors: A review of recent advances. // *IBM J. RES. & DEV.*, 2001, vol.45, №1, pp.11-27.
185. S. Yim, S. Heutz, and T. S. Jones. Model for the $\alpha \rightarrow \beta 1$ phase transition in phthalocyanine thin films. *Journal of Applied Physics* 91, 3632 (2002)
186. Keeratithiwakorn P., Songkeaw P., Onlaor K. & Tunhoo B. (2017). Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process. *Materials Today: Proceedings*. Vol. 4. 6194 – 6199.
187. Shafa, Muhammad, Wang, Zhiming, Naz, Muhammad Yasin, Akbar, Sadaf, Farooq, Muhammad Umar, Ghaffar, Abdul. Morphology and photoresponse of crystalline antimony film grown on mica by physical vapor deposition. *Materials science-Poland*, 34(3), 591 - 596. 2016
188. Wright J. D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // *Progr. Surf. Sci.* 31 (1989) 1-60
189. Zavgorodniy A., Aimukhanov A., Zeinidenov A., Vavilova G. The Influence of the Magnetic Field on the Current-Voltage Characteristics of CuPc Nanowires. *Materials Science Forum*. – 2019. – Vol. 970. – pp. 75-81

190. Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Ilyassov B.R., Zavgorodniy A.V. The research of photo-electro-physical properties of cobalt phthalocyanine film. *Eurasian Physical Technical Journal.* – 2019. – Vol.16. – No.2(32). – P.16-20.
191. F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest, “Morphology control and material mixing by high-temperature organic vapor-phase deposition and its application to thin-film solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 1, p. 014906, 2005.
192. M. Rusu, J. Gasiorowski, S. Wiesner, N. Meyer, M. Heuken, K. Fostiropoulos, and M. C. Lux-Steiner, “Fine tailored interpenetrating donor-acceptor morphology by OVPD for organic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7160–7166, 2008.
193. K. SreeHarsha, *Principles of physical vapor deposition of thin films.* Elsevier Science, Jan. 2006.
194. M.-Sh. Liao, S. Scheiner. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *J. Chem. Phys.* 114, 9780, 2001, pp. 1-13.
195. Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х., Зейниденов А.К. Фотовольтаические свойства гетероперехода на основе фталоцианина меди и антрацена *Известия ВУЗОВ. Физика.*– Томск, 2013.– Т.56.– №1/2.- С. 86 – 88.
196. Zeinidenov A.K., Zavgorodniy A.V. The influence of system dimension on the generation and charge carrier transfer in copper phthalocyanine nanostructures. *J. Photon.Energy*–2020. – No 1(10), – 015501
197. A.K. Aimukhanov, A.K. Zeinidenov, A.V. Zavgorodniy, T.N. Kopylova, R.M. Gadirov Effect of Copper Phthalocyanin Nanostructures on the Photovoltaic Characteristics of a Polymer Solar Cell // *Russian Physics Journal.* – 2020, – V. 63. – C. 79-85
198. El-Nahass M. M., Bahabri F.S. & Al-Harbi R. (2001). Optical Properties of Copper Phthalocyanine(CuPc)Thin Films. *Egypt. J. Sol.*, Vol. 24, 1, pp. 11-19.
199. Zou T., Wang X., Ju H., Zhao L., Guo T., Wu W., Wang H., Controllable molecular packing motif and overlap type in organic nanomaterials for advanced optical properties. *Crystals*, 8 (1), 22, 2018, pp. 1-12.
200. Keeratithiwakorn P., Songkeaw P., Onlaor K. & Tunhoo B. (2017). Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process. *Materials Today: Proceedings.* Vol. 4, pp.6194 – 6199.
201. H. Bassler, A. Kohler. *Charge Transport in Organic Semiconductors.* *Top Curr Chem.* 312, 2012, pp. 1–66
202. Lixiang C., Yanlian L., Qiaoming Z., Zuhong X., Negative magnetoconductance effects in amorphous copper phthalocyanine thin film: trap-assisted bipolaron formation. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, pp. 1-6.
203. Janssen P., Cox M., Wouters S.H.W., Kemerink M., Wienk M.M. & Koopmans B., Tuning organic magnetoresistance in polymer-fullerene blends by controlling spin reaction pathways, *Nature Communications*, 2013, pp. 1-8.
204. W. Wagemans, B.Koopmans. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Status Solidi B* 248, No. 5, 1029–1041, 2011, pp. 1-13.

205. Bobbert P. A., Nguyen T. D., F. W. A. van Oost, Koopmans B., and Wohlgenann M. Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance. PRL 99, 2007, 216801.

Buketov university

АЙМУХАНОВ АЙТБЕК КАЛИЕВИЧ

ИБРАЕВ НИЯЗБЕК ХАМЗАУЛЫ

**СПИН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ
В СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ**

Монография

Усл. печ. л 9,75. Тираж 500. Заказ № 311.

Подписано в печать 25.12.2020 г.

Формат бумаги 60x84 1/16.

Отпечатано в ТОО «Типография Арко».

Сатпаева, 15.