

МИГРАЦИЯ ТРИПЛЕТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НАНОПОРАХ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

А.К. Аймуханов, Н.Х. Ибраев, Д.А. Афанасьев, Ж.К. Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г.Караганда

Приведены результаты исследования влияния температуры и магнитного поля на аннигиляцию мигрирующих триплетных возбуждений в наноразмерных порах анодированного алюминия. Показано, что в нанопорах молекулы ароматических углеводородов группируются в кластеры с квазикристаллической структурой и перколяционно связанные кластеры.

В настоящее время развитие нанотехнологий и связанных с ними различных направлений обострили интерес к процессам в гетерогенных структурированных нанодисперсных средах с характерным размером $\sim 1-10$ нм /1/. К ним относятся пористые матрицы, коллоидные растворы, мицеллы, пленки Ленгмюра-Блоджетт и др. Такие системы известны как системы с ограниченной геометрией (restricted geometry). В малых пространственных областях таких систем возможно формирование нетрадиционных кинетических режимов для молекулярных реакций /2-5/.

Реакция спин-селективной триплет-триплетной аннигиляции (ТТА), протекающая по обменно-резонансному механизму на расстояниях ~ 1 нм между реагентами /6/ может быть использована в качестве чувствительного инструмента для зондирования особенностей строения наноструктур и специфики контактирования партнеров по реакции в дисперсных системах нанометрового масштаба. В настоящей работе представлены результаты исследования аннигиляции триплетных возбуждений в наноразмерных нитевидных порах (1D-система).

В качестве матрицы с одномерной системой пор был выбран пористый оксид алюминия, который формируется в виде пленок при электрохимическом анодном окислении алюминия /7/. Получение пористого оксида алюминия проводили методом анодного окисления полированных алюминиевых пластин в растворах серной кислоты. Адсорбция фотоактивных центров – молекул 1,2-бензантрацена – осуществлялась из раствора этилового спирта. Для удаления следов растворителя образцы выдерживали в сушильном шкафу в течение нескольких часов при температуре 100 °С.

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 ($\lambda_{\text{ген}}=337$ нм $E=1\text{мкДж}$ $\tau=10$ 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 °С, а магнитного эффекта – $0,5\%$.

Величина магнитного эффекта оценивалась по относительному изменению интенсивности замедленной флуоресценции в магнитном поле и в отсутствие поля по формуле:

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

где I_{Π} и I_0 – интенсивности замедленной флуоресценции в поле и без поля, соответственно.

При фотовозбуждении образцов наблюдалась длительная люминесценция со спектром характерным для аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) 1,2-бензантрацена 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 экспоненциальный распад (рис. 1а).

В работах [8,9], где изучалась аннигиляция триплетных экситонов ароматических молекул в пленках Ленгмюра-Блоджетт, наблюдаемая неэкспоненциальная кинетика затухания замедленной флуоресценции хорошо описывалась комбинацией формально-кинетической [10] и перколяционной [11,12] 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 нанокластерах со структурой близкой к кристаллической.

Согласно [11,12] в перколяционно связанных кластерах константа скорости ТТА становится времязависящим параметром и реакция ТТА описывается выражением:

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

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

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

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.

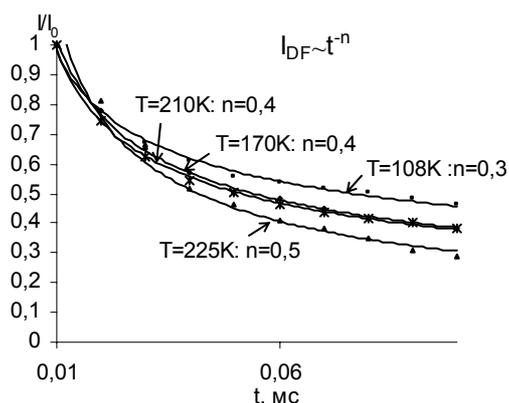
С учетом того, что интенсивность фосфоресценции пропорциональна плотности триплетных возбуждений, а интенсивность АЗФ пропорциональна квадрату концентрации триплетов, временная зависимость $k(t)$ может быть найдена из следующего соотношения:

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

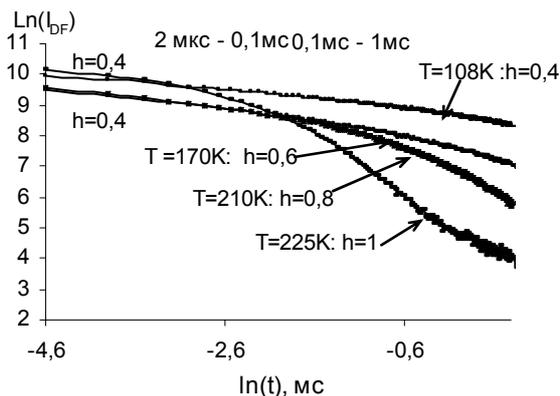
График $\ln(I_{DF}/I_{Ph}^2)$ от $\ln(t)$ должен быть линейным с наклоном $-h$. Зависимости $I_{DF}(t)$ от $I_{Ph}(t)$ могут быть получены непосредственно из эксперимента. В случае отсутствия сигнала фосфоресценции параметр h может быть определен из графика зависимости $\ln(I_{DF})$ от $\ln(t)$ в предположении,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

Полученные для 1,2-бензантрацена в порах оксида алюминия экспериментальные кривые затухания АЗФ показали, что на временах $t > 0,1$ мс кинетическая кривая достаточно хорошо описывается в рамках перколяционной модели (рис. 2 (б)). Графики $\ln(I_{DF})$ от $\ln(t)$ имеют наклон с параметром $h=0,4$ во всем временном интервале. Для температуры выше $T=170$ 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 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-бензантрацена 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.



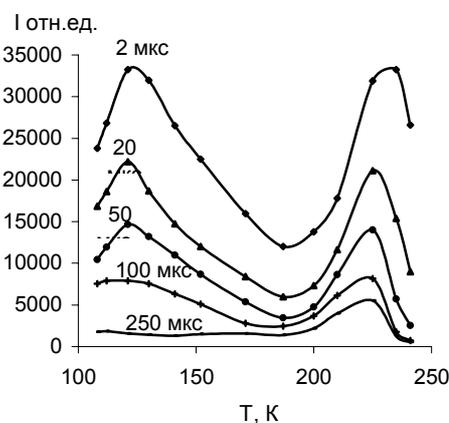
a)



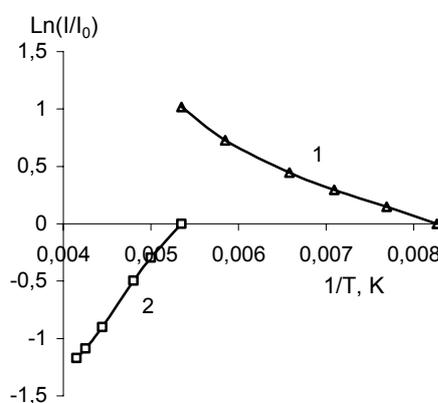
б)

Рис. 1. Начальные, 0,02-0,1 мс (а) и долговременные, 0,1-1,0 мс (б) участки кривой затухания АЗФ 1,2-бензантрацена в порах анодированного алюминия

На рисунке 2а представлены зависимости интенсивности АЗФ 1,2-бензантрацена 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.



a)



б)

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

В работах [12,13] было показано, что неоднородная структура тонких молекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт приводит к дисперсии триплетных уровней, что проявляется в температурной зависимости скорости миграции триплетного экситона. Появление двух максимумов в температурной зависимости свечения 1,2-бензантрацена 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 вышеприведенными 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:

$$I_{DF} = I_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (4)$$

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

На рисунке 2(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 /15,16/. Магниточувствительной стадией является превращение пары триплетов по синглетному каналу. Влияние магнитного поля на аннигиляцию мигрирующих экситонов и диффузионно перемещающихся триплетных молекул в кристаллах и жидкостях подробно исследованы и обсуждены в работах ряда авторов /17-21/. Менее изучены магнитные эффекты в нанодисперсных системах /22/.

На рисунке 3(а) показано влияние магнитного поля на интенсивность АЗФ 1,2-бензантрацена на разных временах регистрации при $T=100$ К. 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 отрицательного 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 (рис. 3б) показало, что наблюдаемый положительный магнитный эффект с увеличением времени регистрации начинает спадать. 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) показало, что с ростом величины магнитной индукции наблюдается монотонное уменьшение константы скорости аннигиляции. Полученная зависимость является типичной для жидких растворов /20,21/.

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.

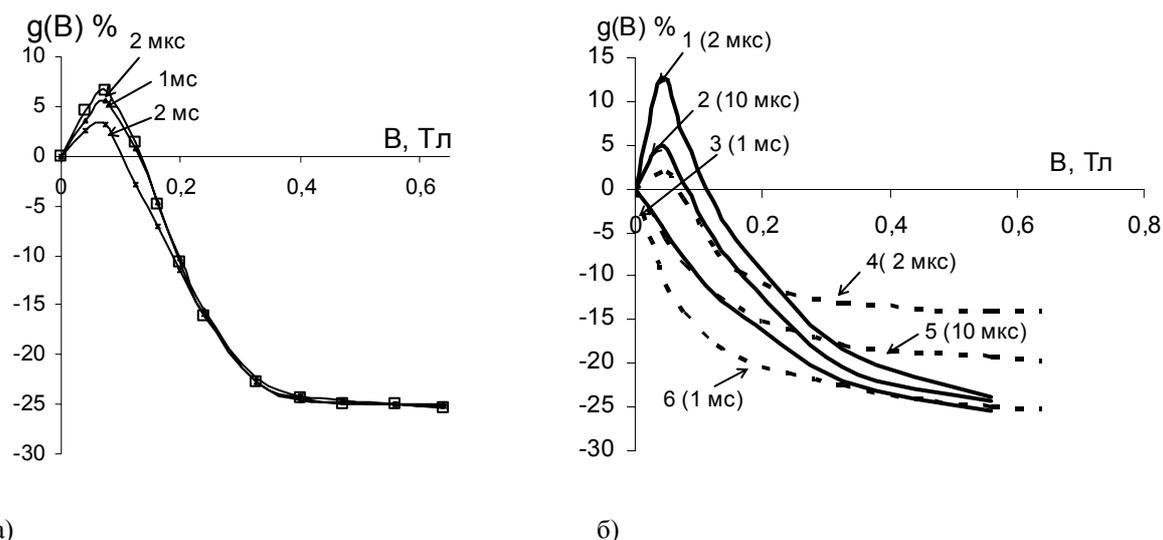


Рис. 3. Модуляция магнитным полем скорости ТТА 1,2-бензантрацена в порах анодированного алюминия при температуре $T=100\text{K}$ (а) и $T=120\text{K}$ (кривые 1-3); $T=230\text{K}$ (кривые 4-6) (б). Измерения амплитуды сигнала АЗФ проводились через разные времена от начала возбуждающего лазерного импульса

Внутренняя локальная неоднородность структуры кластеров приводит к дисперсии триплетных уровней. Причем энергетический разброс Т-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 ТТА 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 внутрикластерных 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.

Литература

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, №9. – С. 867-887.
2. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Nonlinear Luminescence Quenching in Restricted Geometries // J. Chem. Phys. 1992. -V. 96. -N12. -P. 4766-4768.
3. Mikhelashvili M.S., Mikhaeli A.M. Charge Transfer in Restricted Geometries: Binary Approximation // J.Chem. Phys. 1994. -V. 98. -N33. -P. 8114-8117.
4. Хайрутдинов Р.Ф., Рубцова Н.А. Границы применимости классических уравнений химической кинетики для описания процессов на поверхности наночастиц // Хим. физика. 1998. -Т. 17. -№6. 0С. 108-117.
5. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самогашения люминесценции в коллоидных системах // Коллоид. журнал. 1998.- Т. 60. - №3. - С. 380-388.
6. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. – 383 с.
7. Томашев Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 1968. - 157 с.

8. Ibrayev N.Kh., Latonin V.A. Dynamics of triplet excitation in Langmuir-Blodgett films of aromatic molecules // *J. of Lumines.*, -2000. – V. 87-89. - P. 760-763.
9. Ibrayev N.Kh., Latonin V.A. Decay kinetics of the delayed annihilation fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // *Solid State Phys.*-1999. - V. 41. N 4. - P. 736-739.
10. Pope M. and Swenberg C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals* ~Clarendon Press, Oxford; Oxford University Press, New York, 1982; Mir, Moscow, 1985.
11. 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.
12. Harmon L.A., Kopelman R. Triplet excitation transport kinetics in vapor- deposited naphthalene // *J.Phys.Chem.*, 1990. V. 94, P. 3454-3461.
13. Ибраев Н.Х. Влияние температуры на миграцию триплетного экситона в пленках Ленгмюра Блоджетт // *Оптика и спектроскопия*, 2002. – Т. 93, №2. - С. 258-260.
14. Ibrayev N.Kh., Makhanov K.M. Temperature and magnetic field influence on annihilation delayed fluorescence of aromatic molecules in Langmuir-Blodgett films // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, - 2002. - V. 384. - P. 25-31.
15. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // *Успехи физ. наук*. 1988. Т. 155, №1. С. 3–45.
16. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с
- 17 Johnson R.C., Merrifield R.E., Avakian P., Flippen R.B. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in molecular crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1967. –V.19. – №2. – P. 285–287.
- 18 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.
- 19 Suna A. Kinematics of exciton – exciton annihilation in molecular crystals // *Phys. Rev. B.* 1970. – V.1. – N4. – P. 1716–1739.
- 20 Faillkner L.R., Bard A.J. Magnetic field effects on anthracene triplet– triplet annihilation in fluid solutions // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. – V.91. – N23. – P. 6495–6497.
21. Atkins P.W., Evans G. T. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. – *Molecular Physics.* – 1975. – Vol. 29. – №3. P. 921–935.
22. 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 Оренбург. университета*, 2009. - №9 (103). – С. 125-131.

АНОДАЛЫҢҒАН АЛЮМИНИЙ НАНОПОРАЛАРЫНДА ТРИПЛЕТТІК ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚОЗУЛАРЫНЫҢ МИГРАЦИЯСЫ

А.К. Аймұқанов, Н.Х. Ибраев, Д.А. Афанасьев, Ж.К. Смагулов

Жұмыста анодалыңған алюминий пораларындағы миграциялайтын триплеттік козуының аннигиляциясына температураның және магниттік өрістің әсерінің зертеу нәтижелері келтірілген. Нанопораларда ароматикалық углеводородтар квазикристалды құрылымға және перколяциялық байланысты кластерға жиналатыны көрсетілді.

MIGRATION OF THE TRIPLET ELECTRONIC EXCITATION IN NANOPORES OF ANODIZED ALUMINIUM

A.K. Aimukhanov, N.Kh. Ibrayev, D.A. Afanasyev, Zh.Kh. Smagulov

The results of measurements of influence of temperature and magnetic field on annihilation hunted of triplet excitation in nanopores of anodized aluminium, are presented in this work. It is shown that in nanopores aromatic molecules aggregate in structure with quasi-crystalled form and percolated associated clusters.