

## Ф И З И К А

УДК 538.958

DOI: 10.31429/vestnik-17-1-1-57-61

**КИНЕТИКА ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ  
И СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ****Дерябин М. И., Ерина М. В.****KINETICS OF DELAYED FLUORESCENCE AND SENSITIZED PHOSPHORESCENCE  
OF IMPURITY MOLECULAR CRYSTALS**

M. I. Deryabin, M. V. Erina

North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia  
e-mail: shishlina@mail.ru

*Abstract.* The kinetic equations for the system of a localized triplet exciton of the base and an impurity molecule in the triplet state are compiled using a labeled state graph of the bimolecular system. The condition is considered when an impurity molecule does not absorb light in the excitation band of a molecular crystal. The triplet level of impurity molecules is populated by transferring energy to them by base excitons localized near the impurity. The intrinsic lifetime of nonlocalized excitons is much shorter than the lifetime of localized excitons. It is shown that, when these conditions are satisfied for excitations of the base and impurity, the attenuation of heteroannihilation delayed fluorescence is exponential. The characteristic time of its decay is the reciprocal of the sum of the rate constants of heteroannihilation of triplet excitations and the self-deactivation of triplet excitations of impurity molecules and localized triplet excitons. An expression is obtained that allows one to estimate the contribution of various pairs to the decay kinetics of the phosphorescence of impurity molecules from experimental curves. The analysis of the results of an experimental study of the kinetics of delayed fluorescence and sensitized phosphorescence of molecular diphenyl crystals with an admixture of fluorantene, presented in the bibliography, which satisfy the indicated conditions, is carried out. Good agreement between our calculations and the known experimental results obtained in systems satisfying the indicated conditions is shown.

*Keywords:* localized and free excitons, lifetime, impurity centers, delayed fluorescence, sensitized phosphorescence.

**Введение**

Органические среды рассматриваются в качестве перспективных при разработке новых материалов для различных функциональных элементов, преобразующих световую энергию в электрическую и наоборот [1, 2]. Во многих случаях такое преобразование энергии протекает с участием органических молекул в возбужденном триплетном состоянии [3]. При этом существенный вклад в трансформацию энергии триплетных возбуждений вносят триплет-триплетная аннигиляция и триплет-триплетный перенос энергии [4]. О закономерностях их протекания судят по свойствам аннигиляционной замедленной флуоресценции и сенсibilизированной фосфоресценции соответственно. Этим

объясняется возрастающий интерес к исследованиям данных процессов и обусловленных ими явлений. Важное место в таких исследованиях занимают кинетические методы, а именно изучение закономерностей кинетики затухания замедленной флуоресценции и сенсibilизированной фосфоресценции. При сопоставлении результатов экспериментальных исследований с теоретическими расчетами, использующими известные в литературе модели, часто наблюдается существенное расхождение между ними. В [4] показано, что это может быть связано с тем, что модели аннигиляции триплетных возбуждений и триплет-триплетного переноса энергии отличаются для случаев, когда данные процессы протекают в молекулярных ансамблях и когда они

Дерябин Михаил Иванович, д-р физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры общей и теоретической физики Северо-Кавказского федерального университета; e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru.

Ерина Марина Васильевна, канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры общей и теоретической физики Северо-Кавказского федерального университета; e-mail: shishlina@mail.ru.

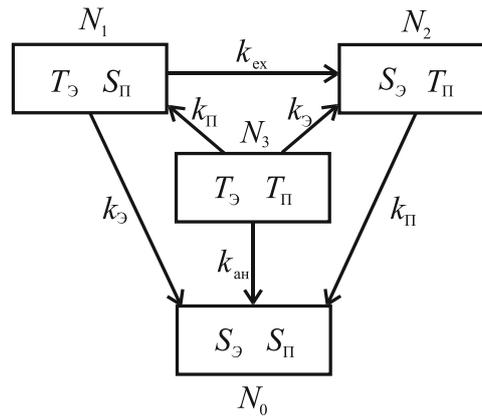


Рис. 1. Размеченный граф состояний донорно-акцепторной пары локализованный экситон и примесная молекула

протекают в изолированных не взаимодействующих друг с другом молекулярных парах. Использование размеченного графа состояний бимолекулярной системы в исследованиях кинетики затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции [5] и сенсibilизированной фосфоресценции [6] примесных молекул в жестких матрицах показало адекватность построенных математических моделей экспериментальным результатам.

В настоящей работе использован размеченный граф состояний пары локализованный триплетный экситон основы и примесная молекула при теоретическом исследовании закономерностей затухания сенсibilизированной фосфоресценции и гетероаннигиляционной замедленной флуоресценции примесного молекулярного кристалла.

## 1. Результаты и их обсуждение

Рассматриваются вещества со следующими свойствами. Примесные молекулы не поглощают свет в области возбуждения кристалла. Заселение триплетного уровня примесных молекул происходит посредством передачи им энергии экситонами основы, локализованными около примеси. Этот процесс включает три стадии: диффузию экситона, локализацию экситона около примеси и передачу энергии примесной молекуле. Собственное время жизни нелокализованных триплетных экситонов основы намного меньше времени жизни локализованных. После прекращения возбуждения пара локализованный экситон и молекула примеси может находиться в одном из 4-х состояний:

– невозбужденная молекула примеси и локализованный триплетный экситон, число таких пар  $N_1$ ;

– экситон, передавший энергию примеси (основное состояние молекулы кристалла, на которой был локализован экситон), и молекула примеси в триплетном состоянии, таких пар  $N_2$ ;

– локализованный триплетный экситон и молекула примеси в триплетном состоянии, число пар  $N_3$ ;

– «невозбужденный» локализованный экситон (молекула кристалла в основном состоянии) и молекула примеси в основном состоянии, число пар  $N_0$ .

Размеченный граф состояний такой системы представлен на рис. 1.

Здесь символы  $T$  и  $S$  относятся к возбужденному триплетному и основному состояниям соответственно, индексы Э и П указывают на соответствующее состояние экситона и примеси,  $k_{П}$  — константа скорости внутримолекулярной дезактивации возбуждения примеси,  $k_{Э}$  — константа скорости дезактивации триплетного экситона,  $k_{ex}$  — константа скорости передачи энергии триплетным экситоном примеси,  $k_{ан}$  — константа скорости триплет-триплетной гетероаннигиляции.

Молекулы примеси в возбужденном триплетном состоянии входят в пары  $N_2$  и  $N_3$ . Следовательно, квантовая интенсивность сенсibilизированной фосфоресценции после прекращения возбуждения равна

$$I_{CF}(t) = k_T^{rad} [N_2(t) + N_3(t)], \quad (1.1)$$

где  $k_T^{rad}$  константа скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений мо-

лекул примеси. Квантовая интенсивность гетероаннигиляционной замедленной флуоресценции равна

$$I_{\text{АЗФ}}(t) = k_{\text{ан}} N_3(t). \quad (1.2)$$

Здесь предполагается, что все пары  $N_3$  участвуют в процессе аннигиляции, для всех пар  $k_{\text{ан}}$  одинакова и в результате одного акта аннигиляции образуется один фотон флуоресценции примеси.

Процесс изменения  $N_2(t)$  и  $N_3(t)$  после прекращения возбуждения может быть представлен следующей системой кинетических уравнений (математической моделью):

$$\frac{dN_1}{dt} = k_{\text{П}} N_3 - k_{\text{Э}} N_1 - k_{\text{ex}} N_1, \quad (1.3)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_{\text{ex}} N_1 + k_{\text{Э}} N_3 - k_{\text{П}} N_2, \quad (1.4)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -(k_{\text{П}} + k_{\text{Э}} + k_{\text{ан}}) N_3, \quad (1.5)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = k_{\text{Э}} N_1 + k_{\text{П}} N_2 + k_{\text{ан}} N_3. \quad (1.6)$$

В начальный момент после прекращения возбуждения основы ( $t = 0$ )

$$N_1(t)|_{t=0} = N_1^0, \quad N_2(t)|_{t=0} = N_2^0,$$

$$N_3(t)|_{t=0} = N_3^0, \quad N_0(t)|_{t=0} = N_0^0.$$

Из (1.5) находим зависимость  $N_3(t)$

$$N_3(t) = N_3^0 \exp[-(k_{\text{П}} + k_{\text{Э}} + k_{\text{ан}}) t]. \quad (1.7)$$

Согласно (1.2) и (1.7) для интенсивности замедленной флуоресценции имеем

$$I_{\text{АЗФ}} = I_{\text{АЗФ}}^0 \exp(-t/\tau_{\text{АЗФ}}), \quad (1.8)$$

$$I_{\text{АЗФ}}^0 = k_{\text{ан}} N_3^0, \quad (1.9)$$

$$\tau_{\text{АЗФ}} = 1/(k_{\text{П}} + k_{\text{Э}} + k_{\text{ан}}). \quad (1.10)$$

Таким образом, при удовлетворении вышеуказанным требованиям к возбуждениям основы и примеси, затухание гетероаннигиляционной замедленной флуоресценции подчиняется экспоненциальной зависимости с характерным временем затухания (1.10).

Решение (1.3)–(1.5) относительно  $N_2(t)$  имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} N_2(t) = & k_{\text{ex}} k_{\text{П}} N_3^0 \times \\ & \times \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-k_{\text{П}} t)}{k_{\text{ан}} (\alpha - k_{\text{П}})} + \\ & + (k_{\text{ex}} k_{\text{П}} N_3^0 + k_{\text{ex}} k_{\text{ан}} N_1^0) \times \\ & \times \frac{\exp(-k_{\text{П}} t) - \exp(-\gamma t)}{\beta k_{\text{ан}}} + \\ & + \frac{k_{\text{Э}} N_3^0 [\exp(-k_{\text{П}} t) - \exp(-\alpha t)]}{k_{\text{Э}} + k_{\text{ан}}} + \\ & + N_2^0 \exp(-k_{\text{П}} t), \quad (1.11) \end{aligned}$$

где  $\alpha = k_{\text{Э}} + k_{\text{ex}} + k_{\text{ан}}$ ,  $\beta = k_{\text{Э}} + k_{\text{ex}} - k_{\text{П}}$ ,  $\gamma = k_{\text{Э}} + k_{\text{ex}}$ .

Подстановкой (1.7) и (1.11) в (1.1) получим зависимость  $I_{\text{СФ}}(t)$ . Столь громоздкое выражение для  $N_2(t)$  объясняется тем, что в изменении числа этих пар участвуют другие пары  $N_1$  и  $N_3$ .

Проведен анализ результатов экспериментального изучения кинетики замедленной флуоресценции и сенсibilизированной фосфоресценции молекулярных кристаллов дифенила с примесью флуорантена, представленных в [7]. Кристаллы дифенила с примесью флуорантена и условия проведения эксперимента авторами [7] соответствуют условиям, для которых составлена математическая модель (1.3)–(1.6). Однако при теоретическом описании экспериментальных кривых авторы не учитывали вклад величин  $k_{\text{Э}} N_3$  в изменение  $N_2$  и  $N_3$ ,  $k_{\text{Э}} N_1$  в изменение  $N_1$  и  $N_0$ , что, на наш взгляд, является причиной существенного отклонения экспериментальных значений от теоретически рассчитанной кривой затухания сенсibilизированной фосфоресценции примесных молекул.

На рис. 2 представлена кривая затухания гетероаннигиляционной замедленной флуоресценции флуорантена в полулогарифмическом масштабе. Здесь же изображены кривые затухания обычной и сенсibilизированной фосфоресценции флуорантена.

Затухание замедленной флуоресценции близко к экспоненциальной зависимости с характерным временем  $\tau_{\text{АЗФ}} = 0,133$  с. Откуда находим  $k_{\text{П}} + k_{\text{Э}} + k_{\text{ан}} = 7,46$  с<sup>-1</sup>. Затухание обычной фосфоресценции флуорантена при возбуждении в его полосу поглощения происходит по экспоненте с характерным временем  $\tau_{\text{П}} = 0,35$  с, что соответствует  $k_{\text{П}} = 2,86$  с<sup>-1</sup>.

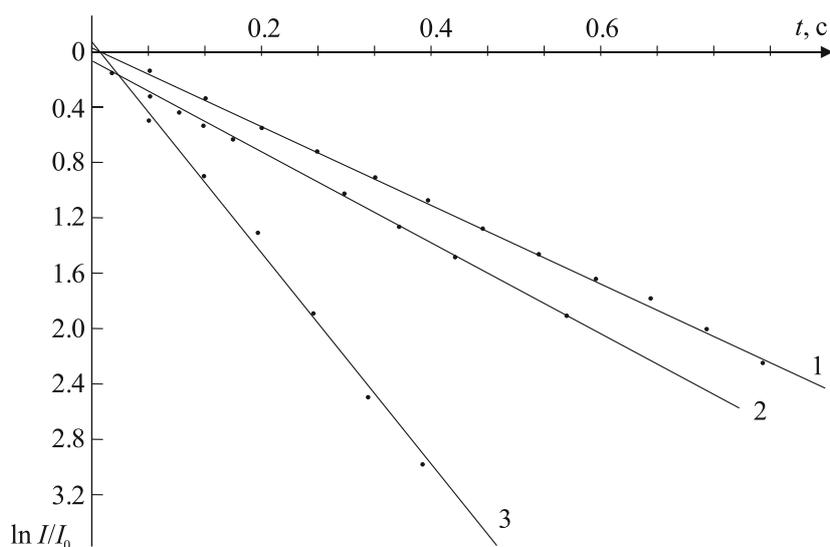


Рис. 2. Кривые затухания обычной (1), сенсibilизированной (2) фосфоресценции и замедленной флуоресценции (3) флуорантена в дифениле, построенные по экспериментальным данным работы [7]

Используя эти значения можно определить  $k_{\text{Э}} + k_{\text{ан}} = 4,60 \text{ с}^{-1}$ . В затухании сенсibilизированной фосфоресценции, представленном в [7], можно выделить две компоненты. В течение 0,03 с ее интенсивность уменьшается на 60 % и затем затухает по экспоненциальному закону с характерным временем 0,31 с. Как следует из (1.11), при указанных выше значениях  $k_{\text{П}}$  и  $k_{\text{ан}}$  сенсibilизированная фосфоресценция флуорантена не может затухать так быстро, как это наблюдается на начальной стадии. Это позволяет предположить, что быстро затухающее свечение, которое авторы [7] относят к сенсibilизированной фосфоресценции, ей не принадлежит. Поэтому на рис. 2 (кривая 2) это свечение не учитывается. Как видно из рис. 2, затухание сенсibilизированной фосфоресценции близко к экспоненциальному с характерным временем  $\tau_{\text{СФ}} = 0,31 \text{ с}$ , что немного меньше времени затухания обычной фосфоресценции  $\tau_{\text{П}}$ . Это указывает на то, что основной вклад в сенсibilизированную фосфоресценцию флуорантена вносит излучение пар  $N_2$ .

### Заключение

Таким образом, использование размеченного графа состояний бимолекулярной системы локализованный триплетный экситон и молекула примеси в исследованиях кинетики гетероаннигиляционной замедленной флуоресценции и сенсibilизированной фосфоресценции позволяет оценить вклад различных

процессов в трансформацию энергии триплетных возбуждений примесных молекулярных кристаллов.

### Литература

1. Витухновский А.Г. Органическая фотоника: успехи и разочарования // Успехи физических наук. 2013. Т. 183. № 6. С. 653–657.
2. Майер Г.В., Копылова Т.Н. Органические материалы для оптических технологий // Известия высших учебных заведений. Физика. 2003. № 8. С. 5–13.
3. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
4. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 448 с.
5. Жданова Н.В., Добровольская И.А., Дерябин М.И. Оценка факторов, влияющих на относительную интенсивность компонент дублета спектра замедленной флуоресценции коронана в н-октане при 77 К // Журнал прикладной спектроскопии. 2011. Т. 78. № 6. С. 972–976.
6. Жданова Н.В., Дерябин М.И. Моделирование кинетики затухания фосфоресценции молекул донора матрично-изолированных донорно-акцепторных пар // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 9. С. 1780–1783.
7. Аверюшкин А.С., Витухновский А.Г., Жевандров Н.Д. Кинетика сенсibilизированной фосфоресценции и замедленной флуоресценции примесных молекулярных кристаллов // Известия АН СССР. Серия физическая. 1983. Т. 47. № 7. С. 1339–1343.

### References

1. Vitukhnovskiy A.G. Organic photonics: achievements and setbacks. *Physics-USpekhi*, 2013. vol. 56, no 6, pp. 623–627.
2. Mayer G.V., Kopylova T.N. Organic Materials for Optical Technologies. *Russian Physics Journal*, 2003, vol. 46, pp. 749–757.
3. McGlynn S.P., Azumi T., Kinoshita M. *Molecular spectroscopy of the triplet state*. Prentice-Hall, 1969.
4. Barltrop J.A., Coyle J.D. *Excited states in organic chemistry*. Wiley, 1975.
5. Zhdanova N.V., Dobrovolskaya I.A., Deryabin M.I. Estimate of factors affecting the relative intensity of components of the doublet in the delayed fluorescence spectrum of coronene in n-octane at 77 K. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, vol. 78, pp. 913–917.
6. Zhdanova N.V., Deryabin M.I. Simulation of the phosphorescence decay kinetics of donor molecules of matrix-isolated donor – acceptor pairs. *Physics of Solid State*, 2015, vol. 57, pp. 1827–1830.
7. Averyushkin A.S., Vitukhnovskii A.G., Zhevan-drov, N.D. Kinetics of sensitized fluorescence and delayed fluorescence of impure molecular crystals. *Bulletin of the Academy of Sciences of the U.S.S.R. Physical series*, 1982, vol. 47, pp. 85–89.

---

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2020

© Дерабин М. И., Ерина М. В., 2020

Статья поступила 28 февраля 2020 г.