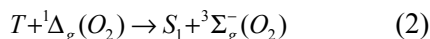
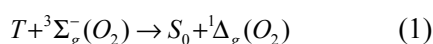


## КРОСС-АННИГИЛЯЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТА ЭКРАНИРОВАННОГО КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОЙ ПЛЕНКОЙ

Рассмотрена 2D-кинетика диффузионно-контролируемой реакции кросс-аннигиляции триплет-возбужденных адсорбированных молекул красителей с синглетными возбуждениями  $O_2$  и влияние на этот процесс десорбции молекул кислорода, затрудненной наличием экранирующего слоя с дренажными транспортными каналами. При построении модели процесса предполагалось, что прохождение молекулы по одномерному каналу осуществляется в потенциальном поле сорбционной ямы подложки. Исследовано влияние структуры экранирующего покрытия на форму импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции адсорбатов.

В пористых системах роль диффузионного переносчика энергии электронного возбуждения, от одних иммобилизованных молекулярных центров, к другим, выполняет молекулярный кислород [1-4]. После фотовозбуждения молекул органических красителей, адсорбированных молекулярным слоем на подложке (рис. 1), осуществляется конверсия части из них в метастабильное триплетное (T) возбужденное состояние. Схема изучаемой в данной работе кислородных реакций выглядит следующим образом



В ходе процесса (1) возникают электронно-возбужденные синглетные  ${}^1\Delta_g$  – состояния молекул  $O_2$ , некоторые из которых вступают в реакцию с T-центрами (2), избежавшими дезактивации и не принявшими участие в процессе рождения синглетного кислорода (1).

Важным элементом кинетики рассматриваемого процесса является этап выхода  ${}^1\Delta_g$  – молекул  $O_2$  из приповерхностной зоны в газовую фазу [5-6]. Он осуществляется в результате преодоления кислородом потенциального барьера на межфазной границе, и поэтому, как было показано в [7-8], непосредственно связан с параметрами формы потенциала поверхности. В данной работе рассматривается многослойная планарная структура (рис. 1), когда окрашенная кислородопроницаемая пленка на подложке (монослой) экранирована от газовой фазы тонким покрытием, сквозь которое молекулы  $O_2$  могут проникать в адсорбирующий слой лишь через дренажные

каналы (лунки) – тонкие цилиндрические поры, нормально ориентированные (вдоль оси Z) к плоскости слоя.

При некоррелированном расположении лунок на поверхности экрана его влияние на кинетику процесса десорбции (а значит и реакций (1)-(2) в целом) можно представить ранее разработанными вариантами теории [7-9], перенормировав (уменьшив) эффективный коэффициент  $D_z$  для одномерной диффузии вдоль оси Z молекул кислорода в  ${}^1\Delta_g$  – состоянии. В модели [7-8] радиальная функция распределения  $g_\Delta(r, t)$  молекул  ${}^1\Delta_g(O_2)$  в монослое, относительно центра генерации  ${}^1\Delta_g$  – возбуждения, представляется интегралом

$$g_\Delta(r, t) = \int_0^t \rho_\Delta(r | t, \tau) W(t - \tau) \left( \frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau \quad (3)$$

Функция  $W(t - \tau)$  в (3) – вероятность отсутствия десорбции молекулы  $O_2$  к моменту

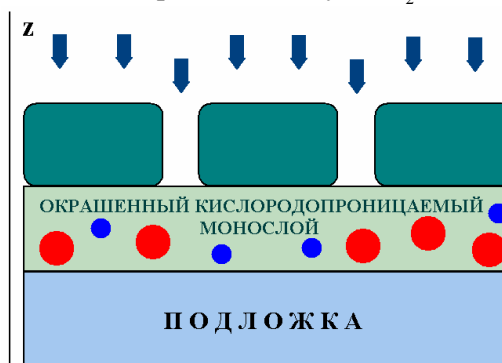


Рисунок 1. Схема многослойной кислородопроницаемой планарной структуры на твердой подложке. Иммобилизованные триплетные центры (красные кружки) адсорбированы в монослое. Молекулы кислорода (синие кружки) попадают в монослой из атмосферы через цилиндрические каналы в экранирующем покрытии и находятся в состоянии латерального броуновского движения

времени  $t$ , если генерация  ${}^1\Delta_g$  – возбуждения произошла в момент  $\tau$ . Величина  $W(t-\tau)$  позволяет учесть одномерный диффузионный отток молекул синглетного кислорода в газовую фазу однородно по поверхности. Функция  $W(t-\tau)$  является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (3) соответствует учету дополнительного расходного канала, роль которого выполняет однородная вдоль поверхности десорбция.

При этом, как было показано ранее [7-9], осуществляется корректный учет особенностей взаимного расположения Т-центров на поверхности и специфики квазидвумерного блуждания молекул подвижного агента (кислорода) в монослое. Через временную производную

$$\left(\frac{dn_{\Delta}}{dt}\right)^+ = \left[ K_{\Sigma}^{(3)} + \frac{4\pi D_{\Sigma}^{(2)} k b}{\ln(D_{\Sigma}^{(2)} t / r_0^2)} \right] n_{\text{ox}}^{(3)} \tilde{n}_T(t) \quad (4)$$

в (3) обозначена скорость генерации средней по поверхности плотности  $n_{\Delta}$  для  ${}^1\Delta_g$  ( $\text{O}_2$ )-возбуждений. Верхние индексы в скобках указывают на пространственную размерность  $d$  соответствующих величин. Таким образом,  $K_{\Sigma}^{(3)}$  – бимолекулярная (объемная) константа скорости тушения Т-центров кислородом из газовой фазы;  $\kappa$  – коэффициент растворимости молекул  $\text{O}_2$  в  ${}^3\Sigma_g^-$  – состоянии внутри ЛБ-слоя;  $r_0$  – эффективный радиус для «горизонтального» тушения Т-центров.  $\tau_T, \tau_{\Delta}$  – времена жизни возбужденных Т- и  ${}^1\Delta_g$  – состояний;  $n_{\text{ox}}$  – концентрация невозбужденных молекул  $\text{O}_2$  в газовой фазе ( $n_{\text{ox}} \gg n_{\Delta}$ ); функция  $K_{\Sigma}^{(2)}(t) = 4\pi D_{\Sigma}^{(2)} / \ln[D_{\Sigma}^{(2)} t / r_0^2]$  удельная скорость бимолекулярной реакции кислородного тушения Т-центров по Смолуховскому для 2d случая. [7]. Аналогичным выражением задается удельная скорость латеральной кросс-аннигиляции возбуждений:  $K_{\Delta}^{(2)}(t) = 4\pi D_{\Delta}^{(2)} / \ln[D_{\Delta}^{(2)} t / r_0^2]$ .

Функция  $\rho_{\Delta}(r, t-\tau)$  в (3) – плотность вероятности обнаружения  ${}^1\Delta_g$  ( $\text{O}_2$ )-возбуждения в момент  $t$  на расстоянии  $r$  от точки его рождения в момент  $\tau$ , при условии достоверного нахождения молекулы  $\text{O}_2$  в области  $b$ -слоя. Она удовлетворяет кинетическому уравнению на плоскости с транспортным оператором диффузионного типа и реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [1, 5].

В случае наличия экрана с пропускными каналами, и их коррелированного распределения по поверхности, учет десорбции, вообще говоря, необходимо производить на стадии записи уравнения для плотности вероятности  $\rho_{\Delta}(r, t-\tau)$ . При этом, помимо кросс-аннигиляционного слагаемого в этом уравнении появляются десорбционные потоки  $j(t-\tau)$ , избирательно действующие по латеральной координате  $r$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\Delta}(r, t; \tau) = & D_{\Delta}^{(2)} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \rho_{\Delta}(r, t; \tau) - \\ & - \frac{1}{\tau_{\Delta}} \rho_{\Delta}(r, t; \tau) - K_{\Delta}^{(2)}(t-\tau) \tilde{n}_T(t) \rho_{\Delta}(r, t; \tau) \theta(r-R) - \\ & - \tilde{\nu} S_C (r_C / R_C)^2 j(t-\tau) \rho_{\Delta}(r, t; \tau) - \\ & - \tilde{\nu} S_C [1 - (r_C / R_C)^2] j(t-\tau) \rho_{\Delta}(r, t; \tau) \theta(r-R_C) \quad (5) \\ & \rho_{\Delta}(r, t=\tau) = \delta(r) / (2\pi r), \quad \rho_{\Delta}(r \rightarrow \infty, t; \tau) = 0. \end{aligned}$$

Функция  $\theta(r-R)$  в (5) – ступенчатая функция Хевисайда, которая учитывает, что вследствие аннигиляции синглет-возбужденных состояний молекул красителя, Т-центры будут располагаться в матрице на расстоянии не меньшем ферстеровского радиуса  $R=R_{SS} \sim 40-60$  А дистанционной S-S-аннигиляции. Аналогичную роль играет в (5) и функция  $\theta(r-R_C)$ , отражающая коррелированное распределение каналов в экранирующем слое. Предпоследнее и последнее слагаемые в (5) – функции стока (десорбции) возбуждений через дренажные каналы. Первое из них отвечает ситуации, когда центр генерации дельта-возбуждения попадает в область лунки радиуса  $r_C$ , и есть прямая возможность ухода молекулы через проем в экране сечением  $S_C$ . Поверхностная плотность лунок  $-\tilde{\nu}$ . Второе слагаемое в (5) учитывает противоположный вариант: стартовая точка для дельта-кислорода располагается в зоне, свободной от лунок. Тогда, как «рыба подо льдом», мигрирующая молекула кислорода пересекает корреляционную зону радиуса  $R_C$ , прежде чем окажется напротив ближайшего входа в канал.

При необходимости (см., например, [10]), на основе плотности  $\rho_{\Delta}(r, t; \tau)$  может быть сформирована функция  $n_{\Delta}(t)$  средней концентрации синглетного кислорода в слое

$$n_{\Delta}(t) = n_{\Sigma} \int_0^t \int_0^r \rho_{\Delta}(r, t; \tau) K_{\Sigma}^{(2)}(\tau) \tilde{n}_T(\tau) d\tau 2\pi r dr. \quad (6)$$

Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции  $I_{DF}(t)$  красителя определяется в общем случае через интеграл от парной функции  $g_{\Delta}(r,t)$  распределения дельта-кислорода по поверхности следующей формулой [1, 5]:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s K_{\Delta} \tilde{n}_T(t) \int_0^{\infty} g_{\Delta}(r,t) 2\pi r dr. \quad (7)$$

Что касается построения аналитического решения кинетического уравнения (5), то без принятия дополнительных приближений осуществить его сложно. В квазилинейном приближении [7] кинетика убыли средней поверхностной плотности Т-центров определяется выражением

$$\tilde{n}_T(t) = \tilde{n}_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_T} - n_{ox} b \int_{\theta}^t \frac{4\pi D_{\Sigma}^{(2)}}{\ln(D_{\Sigma}^{(2)} \tau' / r_0^2)} d\tau' \right]. \quad (8)$$

$\theta = 2r_0^2 / D_{\Delta}^{(2)}$  – начальный временной параметр, задающий отсчет двумерной диффузионной кинетики.

Приближенное решение для плотности  $\rho_{\Delta}(r, t, \tau)$  может быть получено посредством использования «полярной» функции Грина  $G_S(r, r_0 | t - \tau)$ , со стартовой точкой в начале координат и опосредованном учете «мертвых» корреляционных зон в (5) введением характерных времен запаздывания  $\tau_T$  и  $\tau_C$ , причем  $\tau_T = R^2 / (6D_{\Delta}^{(2)})$ ,  $\tau_C = R_C^2 / (6D_{\Delta}^{(2)})$ .

$$\rho_{\Delta}(r | t, \tau) = G_S(r, r_0 | t - \tau) W(t - \tau) \times \exp \left[ \frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}} - \theta(t - \tau - \tau_T) \int_{\tau + \tau_T}^t \frac{4\pi D_{\Delta}^{(2)}}{\ln(D_{\Delta}^{(2)} \tau' / r_0^2)} \tilde{n}_T(t - \tau + \tau') d\tau' \right] \quad (9)$$

$$G_S(r, r_0 | t) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)} t} \exp \left( -\frac{r^2 + r_0^2}{4D_{\Delta}^{(2)} t} \right) I_0 \left( \frac{r r_0}{2D_{\Delta}^{(2)} t} \right) \quad (10)$$

Здесь  $G_S(r, r_0 | t - \tau)$  – «полярная» функция Грина для уравнения диффузии на плоскости;  $D_{\Delta}^{(2)}$  – соответствующий коэффициент диффузии  ${}^1\Delta_g(O_2)$  – возбуждений в монослое;  $I_0(x)$  – функция Бесселя мнимого аргумента.

Для расчета десорбционного потока вдоль нормали к поверхности используется модифицированный метод Крамера [11-12], учитывающий нестационарность диффузионного потока через барьер. В рамках этого метода вероятность обнаружения частицы «под экраном» – т. е. внутри слоя толщиной  $b$  в момент времени  $t$  определяется формулой:

$$W(t - \tau) = \exp \left[ -\tilde{\nu} S_C (r_C / R_C)^2 \int_0^{t-\tau} j(b, \xi; t') dt' \right] \times \exp \left[ -\tilde{\nu} S_C [1 - (r_C / R_C)^2] \theta(t - \tau - \tau_C) \int_{\tau + \tau_C}^t j(b, \xi; t') dt' \right], \quad (11)$$

где  $j(b, \xi, t - \tau) = -D_z \left[ \frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z, \xi, t - \tau) \right]_b$  –

одномерный поток частиц из потенциальной ямы,  $g(z, \xi, t)$  – функция Грина уравнения Смолуховского для потенциала  $V(z)$ . Другой способ, основанный на уравнении Фоккера-Планка был использован в [13] для решения задачи термодесорбции.

Таким образом, в рассматриваемом случае, в рамках принятых приближений осуществилась факторизация плотности вероятности  $\rho_{\Delta}(r, t, \tau)$ , с выделением множителя  $W(t - \tau)$ , ответственного за десорбцию. Однако, в отличие от ранее исследованных моделей [6-9], фактор (11) учитывает влияние на процесс молекулярного экрана, поскольку содержит в качестве параметров его структурные характеристики.

На рис. 2-4 представлены результаты измерений с помощью лазерного спектрографа сигналов свечения молекулярных люминесцентных зондов в ламинарных структурах, насыщаемых кислородом из атмосферы. На рис. 2. приведена серия кинетических кривых затухания фосфоресценции эритрозина в пористом слое сорбента силохром-80, покрытом экранирующей пленкой поливинилбутирила. Покры-

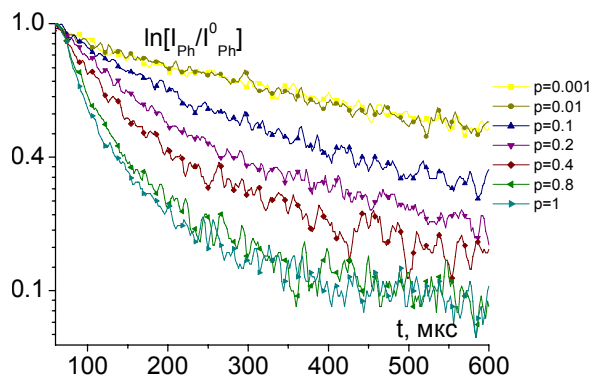


Рисунок 2. Кинетика затухания фосфоресценции эритрозина, адсорбированного пористым слоем силохрома С-80, экранированного кислородопроницаемой пленкой поливинилбутирила (ПВБ). Цифры на графике (p) указывают давление воздуха над поверхностью образца. (атм.)

тие является кислородопроницаемым, и при различных давлениях воздуха над поверхностью образца наблюдаются изменения в кинетике тушения сигнала кислородом, более выраженные при высоких давлениях.

На рис. 3 приведены аналогичные кинетические кривые фосфоресценции, но без проникаемого экранирующего покрытия в виде пленки ПВБ. Наблюдается характерное «сжатие» кривых к предельной форме, отвечающей наиболее эффективному режиму тушения T-возбуждений кислородом, вследствие незатрудненного доступа тушителей к центрам свечения.

Аналогичное влияние оказывает экранирование на кинетику кросс-аннигиляцион-

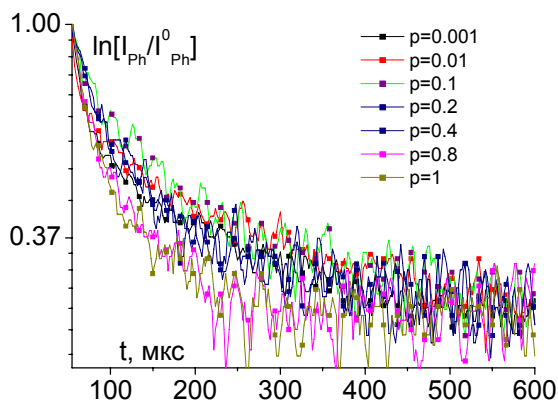


Рисунок 3. Кинетика затухания фосфоресценции эритрозина в пористом слое сорбирующего слоя силохрома С-80 БЕЗ ЭРАНИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ

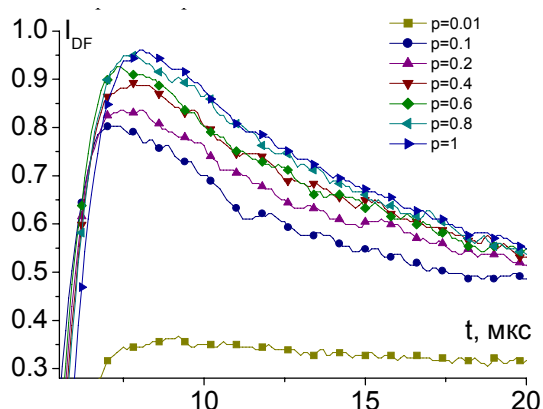


Рисунок 4. Кинетика кислородоактивированной замедленной флуоресценции эритрозина, адсорбированного пористым слоем силохрома С-80 и экранированного проницаемой пленкой поливинилбутирала. Цифры на графике (p) указывают давление воздуха над поверхностью образца (атм.)

ной замедленной флуоресценции эритрозина в силохроме (рис. 4). С одной стороны, ухудшается доступ атмосферного кислорода в окрашенный слой, но с другой – оказывается затрудненной и десорбция синглетного кислорода в газовую фазу, т. е. возрастает вероятность латеральной кросс-аннигиляции в пористом слое.

На рис. 5 представлена эволюция функции  $g_{\Delta}(r, t)$  распределения синглетного кислорода для экрана с размерами пор 1 нм и  $R_{COR}=50$  нм. Наблюдается следующее поведение распределения  $g_{\Delta}(r, t)$ : с увеличением расстояния амплитуда функции  $g_{\Delta}(r, t)$  падает, но при этом длительность затухания радиальных профилей увеличивается (кинетика кривой «затягивается»); влияние разме-

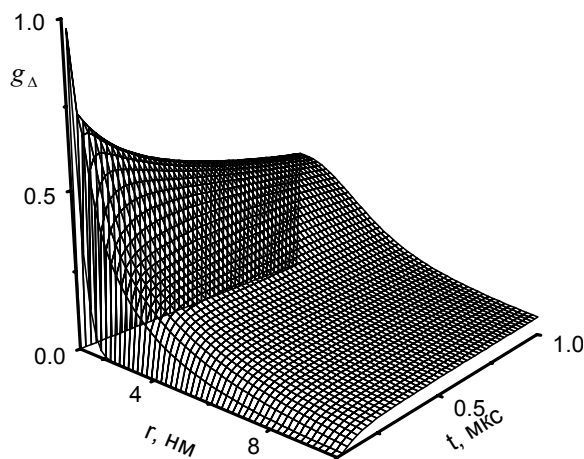


Рисунок 5. Эволюция функции распределения синглетного кислорода для экрана с размерами пор 1 нм. Радиус корреляции лунок  $R_{COR}=50$  нм

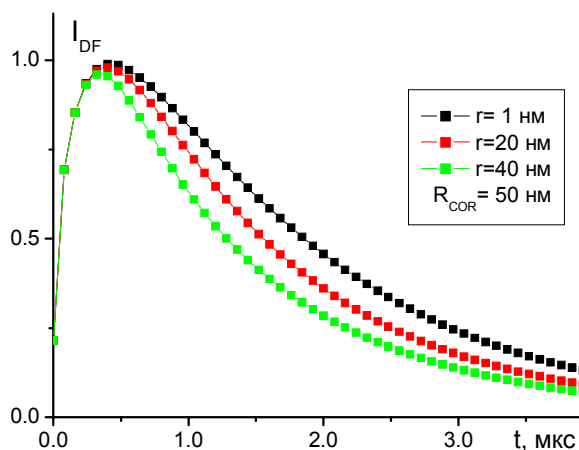


Рисунок 6. Временная зависимость сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекулярных центров в пористой пленке, покрытой экраном с различными размерами выходных каналов

ра каналов резко возрастает с увеличением параметра  $r_c$  – радиуса лунки

На рис 6. приведены рассчитанные по приведенной здесь теоретической модели (формула (7)) кинетические кривые кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции экранированной ламинарной структуры, непосредственно измеряемые в эксперименте. Обращает внимание качественное сходство экспериментальных (рис. 4) и расчетных (рис. 6) графиков.

Из рисунка 6 видно, что с увеличением размера выходного канала незначительно уменьшается амплитуда сигнала свечения, но заметно сокращается его характерное время затухания. С увеличением радиуса лунок усиливается отток молекул синглетного кислорода из окрашенной зоны, что приводит к уменьшению числа актов кросс-аннигиляции возбуждений. Вместе с тем уменьшается и эффективное время жизни возбужденных молекул  $O_2$  в пористом слое планарной структуры.

#### Список использованной литературы:

1. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фото процессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 с.
2. Кучеренко М.Г. Учет межчастичных корреляций в кинетике фотореакций кислорода и органических люминофоров в полимерах // Химическая физика. 1993. Т.12. №12. С. 1581-1589.
3. Kucherenko M.G. The Role of Spatial Correlations in Diffusion-controlled Luminescent Reactions // Chemical Physics. 1994, V.179, P. 279-286.
4. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсibilизаторами // Химическая физика. 2001. – Т. 20. -№3. – С. 31-36.
5. Kucherenko M.G., Ketsle G.A. Kinetics of the oxygen-induced luminescence of adsorbates on aluminium oxide films // Functional materials. 1996. V.3. №4. P. 449-455.
6. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2001. – №1(7), С. 46-51
7. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. Кинетика кислород-зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. – №3. – С. 159-165.
8. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В. Кинетика люминесценции адсорбатов, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя // Оптический журнал. 2002. – Т. 69. – №7. – С. 5-9.
9. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В. Влияние индуцированной фононами десорбции молекул кислорода с поверхности твердого тела на кинетику люминесценции адсорбатов // Оптика и спектр. 2006. – Т. 100. – №1. – С. 82-87.
10. Русинов А.П., Жолудь А.А., Кучеренко М.Г. Кинетика сенсibilизированной фотохимической записи фазовых решеток в кислородопроницаемых полимерах. Секция 9. Вопросы фундаментальной и прикладной физики. Оренбург: ОГУ. 2006. – С. 74-80.
11. Кучеренко М.Г. К вопросу о кинетике молекулярной десорбции // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. – №5 (15). – С. 92-97.
12. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. Реакции молекулярного кислорода на поверхности твердого сорбента // Хим. физика. 2006. – 11 с.
13. Девятко Ю.Н., Маркун Ф.Н. Влияние зависимости параметра затухания от расстояния до поверхности на кинетику термодесорбции // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №5. С. 61-64.

**Работа выполнялась благодаря поддержке грантами РФФИ\_офи (проект №04-03-97513) и РФФИ – ФОИН (проект №06-08-00168), а также по заданию министерства образования и науки РФ.**