

МЕХАНИЗМ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ СО СПЕКТРАЛЬНЫМ СЕНСИБИЛИЗАТОРОМ (СОЛЬ 1.1'-ДИЭТИЛ-2,2'-ХИНОЦИАНИН 43,3'-ДИ(Р-СУЛЬФАТПРОПИЛА)-9 ЭТИЛ 4,5-БЕНЗО-4',5'- -[4'', 5'']-ДИМЕТИЛТИЕНО-(2'', 3'')]-ТИА-ИЗОКАРБОЦИАНИНБИТАИН)

© 2007 Л. В. Плетнева, В. Г. Ключев, О. В. Овчинников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.04.07

Данная статья посвящена выяснению механизма передачи возбуждения от спектрального сенсibilизатора к кристаллу в системе $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ — спектральный сенсibilизатор (соль 1.1'-диэтил-2,2'-хиноцианин 43,3'-ди (р-сульфапропила)-9 этил 4,5-бензо-4',5'-[4'', 5'']-диметилтиено-(2'', 3'')]-тиа-тизокарбоцианинбитаин). Получены экспериментальные зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от интенсивности возбуждающего света и от концентрации спектрального сенсibilизатора. Концентрация спектрального сенсibilизатора менялась в пределах 10^{-6} — $6 \cdot 10^{-5}$ моль спектрального сенсibilизатора на 1 моль $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$. Рассмотрены модели возможной передачи энергии возбуждения от спектрального сенсibilизатора к кристаллу, учитывающие как параметры спектрального сенсibilизатора, так и параметры кристалла. Показано, что результаты эксперимента наиболее хорошо описываются моделью кооперативной сенсibilизации с переносом энергии от спектрального сенсibilизатора к кристаллу. Эту модель можно рассматривать, как наиболее вероятный способ преобразования инфракрасного излучения в видимый свет в $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных данным спектральным сенсibilизатором.

ВВЕДЕНИЕ

Под действием света в ряде веществ наблюдается излучение, энергия квантов которого существенно больше, чем энергия квантов поглощаемого при этом света. К этим явлениям относится такой процесс, как спектральная сенсibilизация. Она нашла широкое применение в различных областях техники. С ее помощью можно создавать системы преобразования световой энергии в электрическую, химическую и т.д. Сенсibilизация фотоэлектрической и фотохимической чувствительности в материалах используется для регистрации информации. Кроме того, явление сенсibilизации фотофизических и фотохимических процессов лежит в основе фотосинтеза и цветного зрения.

Энергетика процессов сенсibilизации доказала их многоквантовый характер. Имеется ряд работ, в которых обсуждается два альтернативных механизма передачи возбуждения от сенсibilизатора к кристаллу [1—6]: механизм передачи энергии

возбуждения и механизм передачи электрона. В настоящее время считается установленным, что преобладающим является механизм передачи энергии возбуждения [1]. Однако механизм суммирования энергии квантов, участвующих в процессе сенсibilизации, может быть разным для разных пар кристалл-сенсibilизатор.

В частности, двухквантовые процессы могут происходить путем последовательного поглощения двух квантов, один из которых переводит систему в некоторое промежуточное возбужденное состояние. Время жизни в нем должно быть достаточно длительным. Из этого состояния в результате поглощения второго кванта система переходит в состояние с энергией, достаточной для испускания более коротковолнового, чем возбуждающее излучение, кванта. Однако, как выяснилось в результате экспериментов [3], в ряде систем суммирование энергии осуществляется не путем такого последовательного поглощения квантов, а посредством специфического механизма взаимодействия воз-

бужденных частиц, приводящего к кумуляции энергии возбуждения на одной из них.

В. В. Овсянкин и П. П. Феофилов в своих работах рассмотрели возможные модели ступенчатого и кооперативного возбуждения и критерии их различия [4—6]. При моделировании они пришли к выводу, что существует либо линейная зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции (АСЛ) от интенсивности возбуждающего света, либо квадратичная зависимость. При этом наличия одной из двух зависимостей не достаточно для однозначного выбора последовательного механизма суммирования энергии возбуждения или кооперативного. Для выяснения механизма передачи энергии ими применялись методы исследования кинетики затухания, спектры поглощения молекул сенсibilизатора в основном и возбужденном состоянии и т.д. При этом они не учитывали параметры кристалла и считали, что возбуждение ему передается автоматически.

Наши эксперименты показали, что для пары кристалл $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ — спектральный сенсibilизатор (СС), указанный в названии статьи, такие зависимости не являются ни линейными, ни квадратичными.

В связи с этим, данная работа посвящена выяснению механизма передачи электронного возбуждения от СС кристаллу с помощью решения кинематической модели кристалла со СС, учитывающей как параметры СС, так и параметры кристалла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проводился на микрокристаллах (МК) $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных красителем № 5483 (соль 1.1'-диэтил-2,2'-хиноцианин 4,3,3'-ди (p-сульфапропила)-9 этил 4,5-бензо-4',5'-[4'',5''-диметилтиено-(2'',3'')]-тиа-тизокарбодиаинбитаин) — СС.

Концентрация СС менялась в пределах $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$. В данном концентрационном интервале, с одной стороны, СС обеспечивает высокий квантовый выход АСЛ, а, с другой стороны, образует слой мономеров (агрегация начинается с концентрацией большей 10^{-4} моль СС/моль $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ [7]). МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ получались методом сливания водных растворов KI, NaCl и AgNO_3 . Концентрация красителя получалась методом последовательного разбавления спиртового раствора красителя СС. Люминесценция измерялась при 77 К. В качестве меры интенсивности излучения, возбуждающего АСЛ МК

$\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, принималась величина тока лампы накаливания — источника длинноволнового излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Получены зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных СС. Концентрация красителя изменялась в следующих пределах: $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$, $8 \cdot 10^{-6}$, 10^{-5} , $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$ моль СС на моль МК.

Такая зависимость для концентрации $6 \cdot 10^{-6}$ моль СС на моль МК представлена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией. Зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для других концентраций СС аналогичны.

В таблице 1 представлены результаты аппроксимации функцией $I = A \cdot \alpha^x$ экспериментальных зависимостей интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$, сенсibilизированных СС различной концентрации. Из таблицы видно, что показатель степени x один и тот же для всех концентраций красителя и равен 1.7. Это говорит о том, что при данных концентрациях агрегация не наступает и механизм передачи возбуждения один и тот же.

Также была получена зависимость интенсивности АСЛ от концентрации СС, нанесенного на поверхность МК $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$. Эта зависимость пред-

$I_{\text{АСЛ}}$, отн. ед.

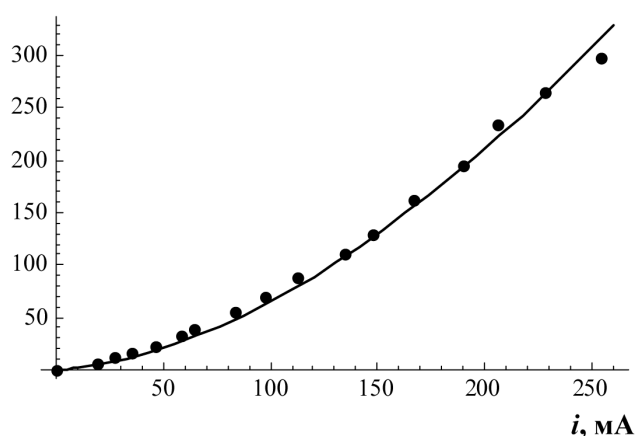


Рис. 1. Зависимость интенсивности АСЛ $\text{AgCl}_{0,95}\text{I}_{0,05}$ от тока лампы — источника возбуждающего света, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией $I = A \cdot \alpha^x$.

Таблица 1

N , моль/моль	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
A	0.0046	0.014	0.026	0.064	0.19	0.50	0.60	0.88
x	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

ставлена на рис. 2 (концентрационная зависимость снималась при токе возбуждения 254 мА). На рис. 2 зависимость интенсивности АСЛ от концентрации СС описывается степенной функцией, где $A = 1000$, $x \approx 2$, т.е. зависимость имеет практически квадратичный вид.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [8] были рассмотрены следующие возможные модели передачи возбуждения от СС к кристаллу, учитывающие не только параметры СС, но и параметры кристалла, а так же взаимодействие кристалла с СС:

1) Последовательная сенсibilизация с переносом электрона. В этом случае электрон СС под действием первого кванта света переходит на первый возбужденный уровень СС и затем, подвергаясь воздействию второго кванта, переходит на второй возбужденный уровень СС и далее — в зону проводимости кристалла.

2) Последовательная сенсibilизация с переносом энергии. Сущность процесса заключается в

последовательном поглощении двух квантов света молекулой СС, после чего она переходит во второе возбужденное состояние. Далее энергия возбуждения передается от СС к кристаллу, молекула СС переходит в основное состояние, а в кристалле рождается электронно-дырочная пара.

3) Кооперативная сенсibilизация с переносом электрона. В этом случае два кванта возбуждают две рядом расположенные молекулы СС, энергии возбуждения суммируются на одном из возбужденных электронов и он через второе возбужденное состояние переходит в зону проводимости кристалла.

4) Кооперативная сенсibilизация с переносом энергии: а) случай кумуляции энергии на одной из двух молекул красителя и б) случай кумуляции энергии двух возбужденных молекул красителя на кристалле.

Моделирование показало, что говорить о том или ином способе передачи возбуждения от СС к кристаллу можно, исходя из зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света и зависимости интенсивности АСЛ от концентрации СС, нанесенного на поверхность МК. Для этих зависимостей были получены аналитические выражения. Зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света является линейной для случая последовательной сенсibilизации с переносом электрона. Для остальных моделей, рассмотренных в [8], эта зависимость имеет более сложный вид. В предельных случаях зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для последовательной и кооперативной (случай а) сенсibilизации с переносом энергии представляет собой либо линейную, либо квадратичную функцию. Для кооперативной сенсibilизации с переносом электрона в предельных случаях эта зависимость либо линейная, либо интенсивность АСЛ вообще не зависит от интенсивности возбуждающего света. Для кооперативной сенсibilизации с переносом энергии (случай б) интенсивность АСЛ в предельных случаях является либо линейной, либо субли-

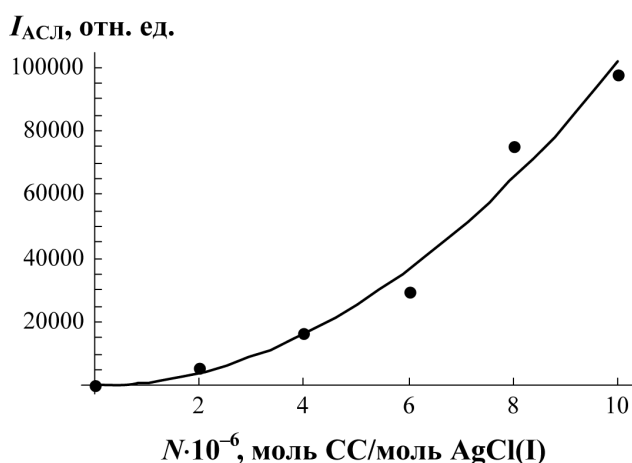


Рис. 2. Зависимость интенсивности АСЛ $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ от концентрации СС, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией $I = A \cdot N^x$.

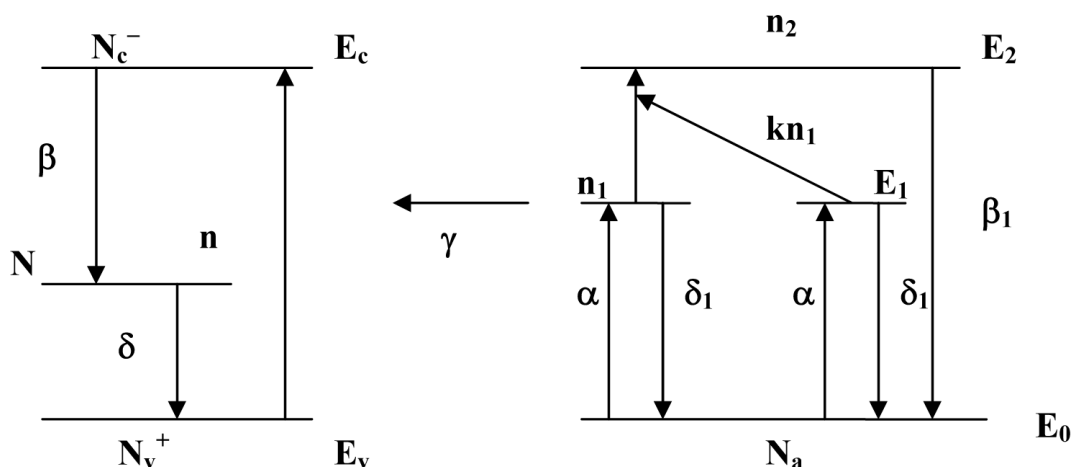


Рис. 3. Схема электронных переходов при кооперативной сенсibilизации с переносом энергии, когда энергия кумулируется на одной из двух молекул СС, а затем передается кристаллу.

нейной функцией от интенсивности возбуждающего света. Зависимость интенсивности АСЛ от концентрации молекул красителя является линейной для моделей последовательной сенсibilизации с переносом электрона и энергии. Для остальных моделей эта зависимость имеет более сложный вид. В предельных случаях для кооперативной сенсibilизации с переносом электрона и энергии (случай а) эта зависимость вырождается либо в линейную, либо в квадратичную. Для кооперативной сенсibilизации с переносом энергии (случай б) зависимость интенсивности АСЛ от концентрации в предельных случаях имеет либо линейный, либо сублинейный вид.

Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами моделирования показали, что зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света и от концентрации СС можно аппроксимировать аналитической функцией, описывающей модель кооперативной сенсibilизации с переносом энергии (случай а). Эта модель представлена на рис. 3.

Параметры на схеме имеют смысл:

N_a — концентрация молекул СС,

α — вероятность перехода электрона на первый возбужденный уровень, которая пропорциональна числу поглощенных квантов возбуждающего света,

δ_1 — вероятность перехода электрона с первого возбужденного уровня СС на основную,

β_1 — вероятность перехода электрона со второго возбужденного уровня СС на основную,

k — вероятность кумуляции энергии,

γ — вероятность передачи энергии от возбужденной молекулы СС кристаллу,

E_0, E_1, E_2 — основной, 1-й и 2-й возбужденные уровни СС соответственно,

n_1, n_2 — концентрация электронов на 1-м и 2-м возбужденных уровнях СС соответственно,

E_v, E_c — валентная зона и зона проводимости кристалла соответственно,

N_c^-, N_v^+ — концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне кристалла,

N — концентрация центров люминесценции,

n — концентрация дырок на этих центрах.

В этой модели энергия одного из электронов, перешедших на первые возбужденные уровни СС, передается находящемуся рядом другому электрону. Затем электрон, передавший свою энергию другому, возвращается в основное состояние СС, а электрон, получивший дополнительную энергию, переходит во второе возбужденное состояние СС, передает энергию возбуждения кристаллу и возвращается в основное состояние. В результате в кристалле рождается электронно-дырочная пара.

Полученная при расчете зависимость интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света, которая входит в α , и от концентрации молекул СС имеет вид:

$$I = \frac{\gamma \delta_1^2}{16k\beta_1} \left(\sqrt{1 + \frac{8N_a \alpha k}{\delta_1^2}} - 1 \right)^2.$$

На рисунке 4 представлена аппроксимация экспериментальной зависимости интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света для концентрации $6 \cdot 10^{-6}$ моль СС на моль МК, функцией $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_1 \cdot \alpha} - 1)^2$, где $A = \gamma \delta_1^2 / 16k\beta_1$, $B_1 = 8N_a k / \delta_1^2$.

Здесь $A = 400$, а $B_1 = 0.01$.

Таблица 2

N , моль/моль	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
A	71	220	400	990	2920	2470	2900	4300
B_1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02

Результаты аппроксимации зависимостей интенсивности АСЛ от интенсивности возбуждающего света функцией $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_1 \cdot \alpha} - 1)^2$ для разных концентраций СС представлены в табл. 2.

На рисунке 5 приведены результаты аппроксимации зависимости интенсивности АСЛ от концентрации красителя, адсорбированного на поверхности МК, полученной экспериментально, функцией $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_2 \cdot N} - 1)^2$, где $B_2 = 8\alpha k / \delta_1^2$ (концентрационная зависимость снималась при токе возбуждения 254 мА). Здесь $A = 4.2 \cdot 10^7$, а $B_2 = 0.01$.

ВЫВОДЫ

1. Получены зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от интенсивности возбуждающего света для микрокристаллов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$, сенсibilизированных спектральным сенсibilизатором различных концентраций. Они хорошо аппроксимируются степенными функциями $I = A \cdot \alpha^x$, где $x = 1.7$.

2. Получена зависимость интенсивности АСЛ от концентрации красителя, адсорбированного на поверхность микрокристалла для максимальных интенсивностей возбуждения, которая аппроксимируется функцией, близкой к квадратичной.

3. Сравнение экспериментальных результатов с результатами моделирования позволяет рассматривать модель кооперативной передачи энергии от красителя к кристаллу, как наиболее вероятный способ преобразования инфракрасного излучения в видимый свет в микрокристаллах $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$, сенсibilизированных данным спектральным сенсibilизатором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. А. Акимов, И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков // Сборник Кем. ГУ. 2004. Т. 2. С. 124—148.
2. И. А. Акимов, Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин. «Сенсibilизированный фотоэффект». Наука 1980.
3. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // ЖПС. Т. 7. В. 4. С. 498—504.
4. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // ДАН СССР. 1967. Т. 174. С. 787—790.
5. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // Молекулярная фотоника. Наука. 1970.
6. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // ФТТ. 1975. В. 4. Т. 17. С. 1075—1079.
7. О. В. Овчинников, Р. П. Воробьева, А. Б. Евлев, Н. В. Квашина, А. Н. Латышев, А. Н. Утехин, С. В. Черных, М. С. Смирнов // ЖПС. 2006. Т. 73. В. 5. С. 592—596.
8. Л. В. Плетнева, А. М. Холкина, В. Г. Ключев // Труды молодых ученых. 2006. В. 1—2. С. 74—82.

$I_{\text{АСЛ}}$, отн. ед.

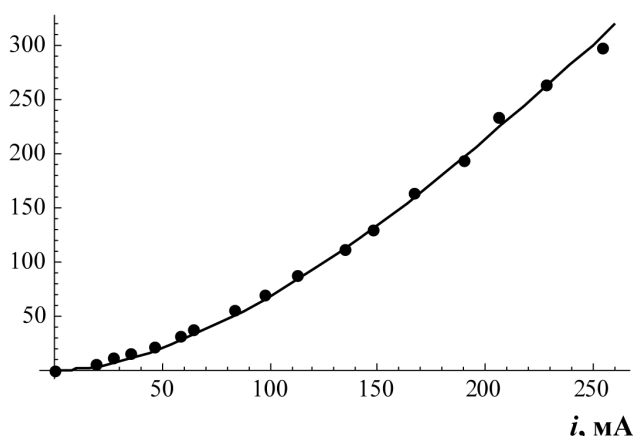


Рис. 4. Зависимость интенсивности АСЛ $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ от тока лампы — источника возбуждающего света, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_1 \cdot \alpha} - 1)^2$.

$I_{\text{АСЛ}}$, отн. ед.

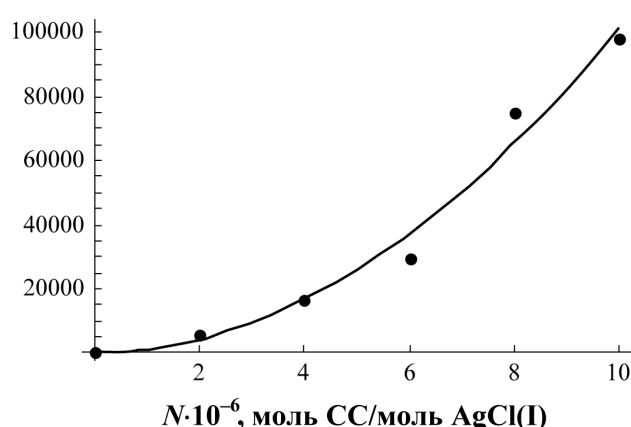


Рис. 5. Зависимость интенсивности АСЛ $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ от концентрации красителя, где точки соответствуют экспериментальным результатам, а линия — результатам аппроксимации функцией $I = A \cdot (\sqrt{1 + B_2 \cdot N} - 1)^2$.