

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ α NPO В ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ 77 °К

Л. КОЗМА и Б. ПОЛЯЦКА*

Институт Экспериментальной физики Университета им.
А. Йозефа, Сегед

В настоящей работе представлены результаты исследований долгоживущей люминесценции α NPO (2-1-нафтил-/5-фенилоксазола) в полистироле (PS) при 77 °К. Обнаружено, что интенсивности фосфоресценции и замедленной флуоресценции зависят от концентрации α NPO в PS. В работе дана схема энергетических уровней α NPO в PS и чистого PS. На основе данной схемы установлено влияние эксцимерного уровня на синглетт-триплетные переходы молекул α NPO.

1. α NPO является соединением из группы фенилоксазолов. Растворы этих соединений нашли применение как сцинтиляционные счетчики [1], а также использовались в активной среде лазеров [2]. Интересным требованием является полное открытие спектроскопических свойств этих систем. Сравнительно много данных известно о переходах из синглетных состояний [1], однако нет информации о переходах из триплетных состояний α NPO. При большой концентрации наблюдается эксцимерная флуоресценция как в жидких [1], так и в твердых полимерных растворах [3].

Цель настоящей работы: исследование переходов с триплетным состоянием и определение их связей с переходами из синглетных состояний в процессе взаимодействия между молекулами α NPO, при образовании эксцимера.

2. Исследования проводились в твердых полистироловых растворах (PS) с разной концентрацией α NPO в пределах $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$ м/л, при температуре 77 °С. Образцы α NPO в PS получены путем соответствующей механической обработки термически полимеризованных растворов α NPO в стироле [3]. Чистота примененных соединений соответствует чистоте материалов использованных в работе [3].

Информации о переходах были получены из спектров: фосфоресценции (ϕ), флуоресценции (ϕ_l), замедленной флуоресценции (ϕ_{fl}), возбуждения фосфоресценции, возбуждения замедленной флуоресценции, а также из времени затухания фосфоресценции.

Для возбуждения люминесценции использованы ксеноновая лампа ХВО 450, а также зеркальный монохроматор SPM—1. Спектры люминесценции (ϕ , ϕ_l , ϕ_{fl}) измерены при $\lambda_B = 350$ нм.

Для временного спектрального распределения фосфоресценции и замедленной флуоресценции служил механический флуороскоп и дифракционный спектрофотометр типа ДФС — 12 с фотоумножителем ЕМІ 9558 А. Образцы

* Институт физики Гданьского Университета, Группа Молекулярной Спектроскопии, Гданск, Польша.

охлаждались жидким азотом. Время затухания фосфоресценции измерено способом, приведенным в работе [4]. Растворы исследовались с концентрацией 10^{-3} м/л. Возбуждающий свет разделен фильтрами и центральная длина волны полосы составляла 350 и 420 нм.

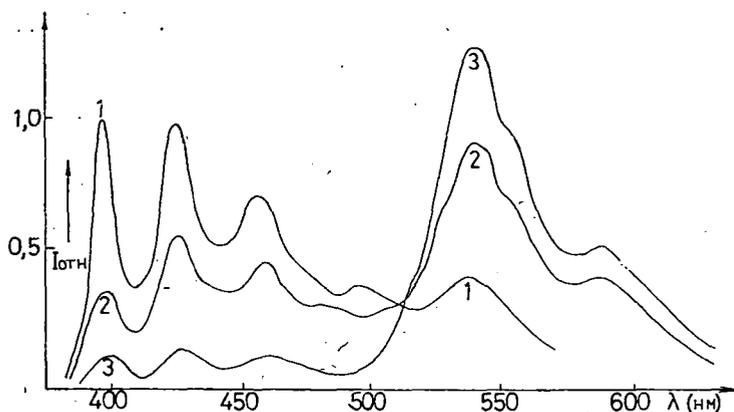


Рис. 1. Спектры фосфоресценции и замедленной флуоресценции α NPO в PS при 77 °К. Концентрация в моль/л.: 1 — 10^{-4} ; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$, 3 — 10^{-3} .

3. На рисунке 1 представлены спектры фосфоресценции и замедленной флуоресценции с разной концентрацией α NPO в PS, при температуре 77 °К. Следует отметить, что при комнатной температуре не проявляются долгоживущие излучения. Концентрационное изменение спектров фосфоресценции и замедленной флуоресценции на рис. 1 дано для одинакового поглощения α NPO. В пределах концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} м/л проявляется самое большое изменение интенсивности полос фосфоресценции и замедленной флуоресценции.

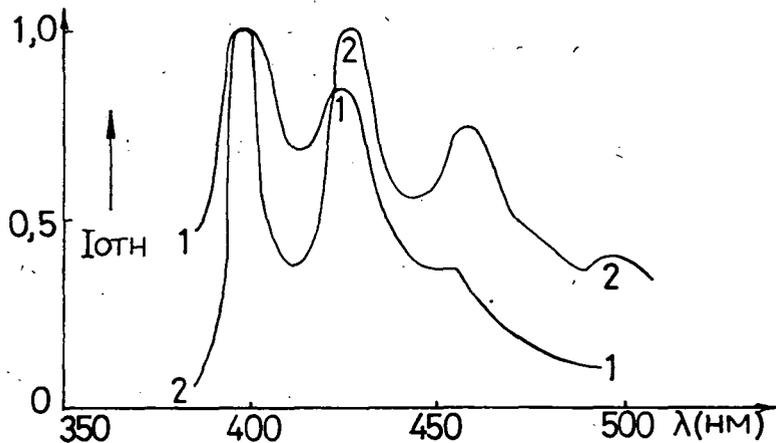


Рис. 2. Спектры флуоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) для 10^{-4} моль/л при 77 °К α NPO в PS.

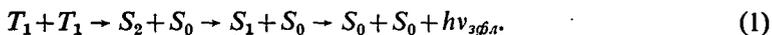
При этом наблюдается, с увеличением концентрации рост интенсивности фосфоресценции, а также значительное понижение интенсивности замедленной флуоресценции. При увеличении температуры свыше 77°К, уменьшается интенсивность обоих излучений таким образом, что их соотношение не изменяется. Изменение длины волны возбужденного света в длинноволновой полосе поглощения α NPO — даже в антистоксовой области не приводит к изменениям положений полос ϕ и $зфл$, как это наблюдалось для красителей [4].

Распределение энергии в спектре фосфоресценции не зависит от концентрации в исследуемых пределах концентраций. Спектр фосфоресценции оказывается структуральным и зеркально симметричным к спектру возбуждения фосфоресценции. Затухание фосфоресценции является экспоненциальным. Среднее время жизни в триплетном состоянии получено из кривой затухания фосфоресценции и для концентрации 10^{-3} м/л, составляет 2 мксек.

Рис. 2 дает сравнение спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции для концентрации 10^{-4} м/л при температуре 77°К. Спектр флуоресценции для этой концентрации показывает молекулярный характер излучения [3]. Спектры ϕ и $зфл$ отличаются в длинноволновой части спектра. Увеличение интенсивности длинноволновой части спектра $зфл$ обусловлено накладкой на структурный спектр $зфл$ бесструктуральной полосы эксимерной замедленной флуоресценции $зфл$. Надо отметить, что наблюдается более резкая осцилляционная структура спектра $зфл$, чем в спектре ϕ .

Рис. 3. представляет схему энергетических уровней молекулы α NPO в PS полученных на основе этих, а также более ранних исследований [3]. Кроме того на рис. 3 показана схема уровней растворителя, (полистирола) на основе данных работы [5]. Из схемы видно, что разница между состоянием S_1 и T_1 для молекулы α NPO составляет $\Delta E_{S_1, T_1} \approx 0,8$ Эв Система возбуждалась к первому электронному состоянию α NPO (S_1). Как видно из схемы растворитель (PS) в этой области является прозрачным. Следует отметить, что эксимерный уровень молекулы α NPO (SS^*) находится выше самого низкого осцилляционного состояния триплетного уровня (v_0, T_1).

4. Вообще можно здесь рассматривать два механизма ведущих к эмиссии $зфл$, обозначаемые в сокращении $зфл$ типа Е и $зфл$ типа Р. $зфл$ типа Е является результатом $T \rightarrow S$ термически активированного перехода и характерна для этого процесса, что $I_\phi/I_{зфл}$ линейно уменьшается с увеличением температуры. Следовательно, переход $T \rightarrow S$ оказывается более вероятным для систем с малой разницей энергии между состояниями S и T , а также для более высоких температур. Для α NPO, значение разницы энергии ΔE_{ST} является большой, а кроме того I_ϕ и $I_{зфл}$ равномерно уменьшаются с увеличением температуры, поэтому можно предполагать, что в этом случае не имеет место $зфл$ типа Е, характерного для молекул красителей. Из приведенной энергетической схемы (рис. 3) видно, что для α NPO $2E_{T_1} \approx E_{S_2}$ (где E_{T_1} — энергия первого триплетного состояния, определенная из спектра ϕ , E_{S_2} — энергия второго электронного состояния, определенная из спектра поглощения и возбуждения флуоресценции). Следовательно, более вероятным становится здесь двуфотонный процесс аннигиляции $T-T$, значит $зфл$ типа Р. Последующие этапы этого процесса можно представить следующим образом:



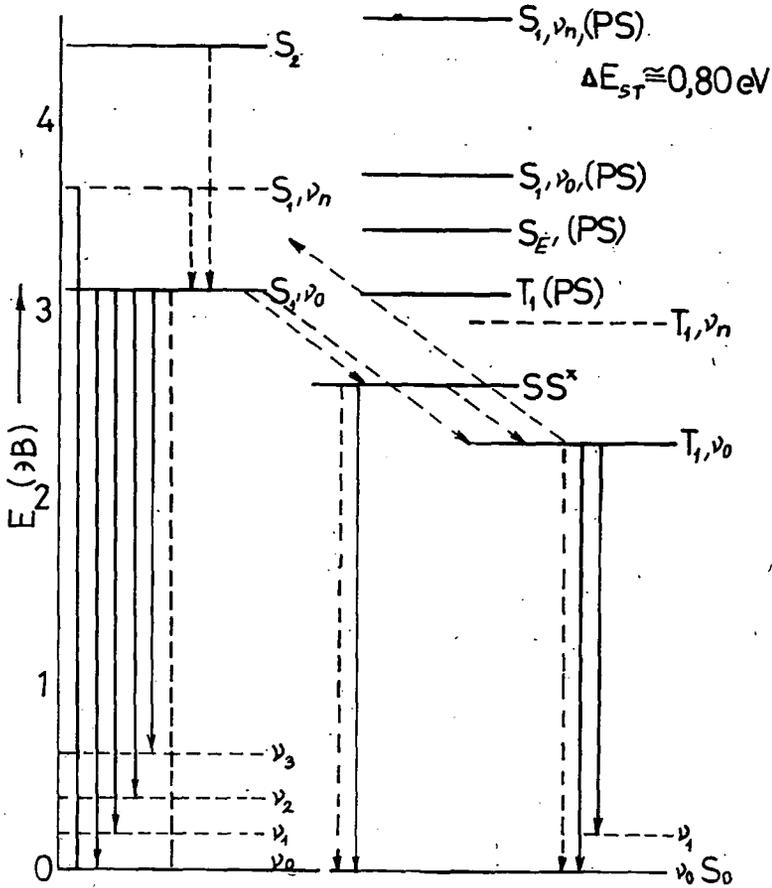
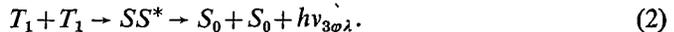


Рис. 3. Схема энергетических уровней исследованной системы: S_0 , S_1 , S_2 — синглетные, SS^* — эксимерный, T_1 — триплетный уровни энергии α NPO; $S_1(PS)$ — синглетный, $S_E(PS)$ эксимерный, $T_1(PS)$ — триплетный уровни полистирола.

При увеличении концентрации падает $I_{зфл}$ (рис. 1), а одновременно появляется полоса эксимерной замедленной флуоресценции $\mathcal{E}_{зфл}$, с максимумом при 485 нм (рис. 1, кривая 2). Небольшая интенсивность этой полосы по отношению к молекулярной флуоресценции по всей вероятности обусловлена сильной безызлучательной деградацией энергии состояния, характерного для молекулы α NPO. Схематически механизм образования $\mathcal{E}_{зфл}$ можно представить в этом случае в виде (2)



Оба эти процесса можно считать как $T-T$, передачу энергии, причем процесс (1) может происходить на расстояниях значительно превышающих расстояние между молекулами [6]. $\mathcal{E}_{зфл}$ наблюдается при значительно меньших концент-

рациях чем кратковременная ϕ л. Похожая закономерность наблюдалась для $\mathcal{E}_{\text{зфл}}$ пирена [6]. Это связано с тем, что при появлении кратковременной флуоресценции сначала образуется синглет — возбужденный мономер, а при замедленной — возбужденный димер.

На основе спектра фосфоресценции и времени затухания фосфоресценции можно предполагать, что эта эмиссия соответствует молекулярному (неассоциированному) состоянию молекулы α NPO. Следовательно, несмотря на большие концентрации α NPO в PS не наблюдается эксимерная фосфоресценция.

Уменьшение интенсивности зфл при увеличении концентрации раствора (рис. 1) можно объяснить на основе схемы рис. 3. Именно допуская участие состояния SS^* в деактивации состояния S_1 , достигнутого путем аннигиляции $T-T$. Переход $SS^* \rightarrow S_0$, как излучательный так и безызлучательный является конкурирующим процессом по отношению к $S_1 \rightarrow S_0$ и приводит к падению $I_{\text{зфл}}$ и появлению полосы $\mathcal{E}_{\text{зфл}}$. Зато увеличении интенсивности фосфоресценции с увеличением концентрации α NPO в PS может быть вызвано переходом $SS^* \rightarrow T$. Подобный процесс увеличения интенсивности фосфоресценции наблюдается при димеризации красителей [7] тогда, когда уровень экситонного расщепления лежит выше триплетного состояния молекул. Однако на основании спектра возбуждения фосфоресценции α NPO в PS можно предполагать, что здесь происходит переход $S_0 \rightarrow T$ который тоже может привести к увеличению интенсивности фосфоресценции с увеличением концентрации α NPO.

На основании полученных информации видно, что оптическое возбуждение растворов α NPO в PS приводит к ряду взаимно конкурирующих процессов. Следовательно, точное решение этого вопроса требует дополнительных количественных исследований.

* * *

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору И. Кечкемети, директору института Экспериментальной физики, за постоянное внимание к работе.

Литература

- [1] Birks, J. B.: Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley Interscience, London (1970).
- [2] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинокий, Л. Н. Куцына: ЖПС 12, 1111 (1970).
- [3] Polacka, B., H. Szymkowiak: Acta Phys. Polon 36, 1017 (1969).
- [4] Козма, Л., Б. Немет, М. Хильберт: Acta Phys. Polon. 449, 791 (1976).
- [5] Frank, C. W., L. A. Harrah; J. Chem. Phys. 61, 1526 (1974).
- [6] Parker, C. A.: Photoluminescence of Solutions. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1968).
- [7] Pant, D. D., C. L. Bhagchandani, K. C. Pant, S. P. Verma: Chem. Phys. Lett. 9, 546 (1971).

77 K PHOSPHORESCENCE OF α NPO IN POLYSTYRENE

L. Kozma and B. Polacka

It has been observed the phosphorescence and delayed fluorescence of α NPO (2-1/-naphthyl/-5-phenyloxazole) in polystyrene (PS), at 77 K. The intensities of the phosphorescence and delayed fluorescence bands depend on the concentration of α NPO in PS. The schema of the energy levels of α NPO and PS molecules is proposed there. It is suggested that the α NPO excimer level influences the singlet-triplet transitions of α NPO molecule.