УДК 535.372

Ящук В. М.¹, д. ф.-м. н., проф.,
Лебедева І.В.¹, к. ф.-м. н., доц,
Навозенко О. М.¹, інженер.

Прояви міграції триплетних електронних збуджень у π -електрон-містких полімерах

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60,
e-mail: yashchukvaleriy@gmail.com

V. M. Yashchuk¹, Ph.D., Dr.Sci (Phys.-Math.), Prof.,
I. V. Lebedyeva¹, Ph.D. (Phys.-Math.), As.Prof.,
O.M. Navozenko¹, engineer.

Manifestations of triplet electronic excitations migration in π -electron containing polymers

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska Street, City of Kyiv, Ukraine, 01033,
e-mail: yashchukvaleriy@gmail.com

Розглянуто результати спектральних досліджень полімерів з ароматичними бічними групами. Зокрема, представлено і проаналізовано спектри фосфоресценції полівінілкарбазолу (ПВК) і полівініл-7бензокарбазолу (ПВ7БК) поліпропілкарбазолу (ПЕПК). Показано, що фосфоресценція цих полімерів пов'язана з міграцією триплетних екситонів у макромолекулах. Фосфоресценцію ПВК визначають при 77 К глибокі пастки (оксиди), при 4,2 – мілкі пастки (мономерні ланки ПВК). Довжина пробігу триплетних екситонів у макромолекулах ПВК дорівнює 600 Å – середня відстань між сусідніми пастками в макромолекулі. У макромолекулах ПВ7БК подібні пастки відсутні. Середня довжина пробігу триплетних екситонів дорівнює приблизно 1000 Å. Ця відстань фактично лімітується ймовірністю зустрічі двох триплетних екситонів у макромолекулі та їх анігіляцією за даної інтенсивності збудження.

Ключові слова: полімери, фосфоресценція, триплетні екситони, глибокі та мілкі пастки.

The results of spectral studies of polymers with aromatic side groups are considered and analyzed. In particular, the phosphorescence spectra of polyvinylcarbazole (PVCa) polyvinyl-7-benzocarbazole (PV7BK) polypropylcarbazole (PEPC) are presented and analyzed. The phosphorescence of these polymers has been shown to be related to the migration of triplet excitons in macromolecules. The phosphorescence of PVC is determined at 77 by deep traps (oxides), at 4.2 -shallow traps (monomer units of PVCa). The spreading length of triplet excitons in PVCa macromolecules is 600 Å –that corresponds to the average distances between adjacent traps in the macromolecule. There are no such traps in PV7BK macromolecules. The boundary conditions for triplet excitons in macromolecules of PV7BCa were used for evaluation the excitons spreading length. With this aim the dependence of phosphorescence spectra on molecular weight were studied. The effect of changing of spectral positions of phosphorescence bands when exciton rich the end macromolecular cell was used. The average trip length of triplet excitons is approximately 1000 Å. This distance is in fact limited by the probability of the meeting of triplet excitons in the macromolecule and their annihilation at a given excitation intensity.

Key Words: polymers, phosphorescence, triplet excitons, deep and shallow traps.

Статтю представив д. ф.-м. н., проф. Жук Я.О.

1. Вступ

Однією із особливостей органічних середовищ, структурними елементами яких є π -електронмісткі молекули, або групи атомів, є процеси перенесення енергії електронного збудження, спричинені поглинанням фотонів.[1] Це явище застосовують при створенні функціональних систем різного типу, наприклад, для фотоди-

намічної терапії [2] чи створення органічних світлодіодів [3].

Дослідження фосфоресценції вініл-ароматичних полімерів [4] вказують на те, що завдяки перенесенню електронних збуджень, крім структурної фосфоресценції мономерних ланок спостерігається сенсibilізована фосфоресценція домішкових центрів, яка дає у низці випадків основний внесок у спектри

фосфоресценції. Експеримент свідчить, що в макромолекулах полівінілкарбазолу(ПВК) та поліепоксипропілкарбазолу(ПЕПК) існують центри захоплення триплетних збуджень, що присутні початково, і, що відповідають за сенсibilізовану довгохвильову фосфоресценцію, яка виникає за рахунок процесів підведення до них енергії триплетними екситонами. Дослідження цих процесів та отримання відповідних параметрів є дуже важливим для розуміння їх механізмів та розробки органічних функціональних макро- та наносистем.

2. Результати та їх обговорення

Центри захоплення (пастки) триплетних екситонів проявляють себе через власну фосфоресценцію. Безструктурність спектру та довгохвильовий зсув цього свічення у порівнянні зі спектром фосфоресценції мономерних ланок ПВК і відповідного низькомолекулярного аналогу - ЕК привели Кльопфера [5], а згодом і Буркхарта [6], до висновку про ексімерний характер фосфоресценції, що спостерігається. Однак існують суттєві заперечення проти ексімерного походження безструктурної фосфоресценції ПВК та інших хромоформістких полімерів. З іншого боку, так чи інакше, глибокі пастки захоплення енергії триплетного збудження в макромолекулах ПВК існують, і саме вони в основному обмежують пробіг триплетних екситонів.

Дослідження залежності спектрів фосфоресценції розчинів ПВК від молекулярної маси (М) полімера при 77 К [7] дозволяє оцінити концентрацію цих пасток. У спектрах фосфоресценції з малим М (М=2000) (рис. 1) випромінювання домішкових центрів відсутнє.

Рис.1. Фосфоресценція розчинів ПВК:
1–М=2000, 2–М=3·10⁵.

При зростанні М виникає безструктурна фосфоресценція, яка починає переважати над структурною при М≈40000. Середня довжина макромолекули ПВК для цієї молекулярної маси дорівнює 600÷800 Е і відповідає середній довжині пробігу Т-екситону в даних умовах. Концентрація центрів захоплення Т-екситонів відповідно може бути оцінена як $C=5 \cdot 10^{-3}$ (0,05%). Слід відзначити, що довжина пробігу Т-екситона в макромолекулі ПВК обмежується і анігіляційними процесами, однак за даної інтенсивності збуджуючого ($L \leq 10^{13}$ фотон/см²·с; $\lambda_b=313$ нм) світла ймовірність виникнення двох триплетних екситонів на проміжку між двома домішковими центрами і їх анігіляції за час життя мобільних Т-збуджень невелика, про що свідчить відносно мала інтенсивність затриманої флюоресценції розчинів ПВК з великим М, та лінійна залежність інтенсивності фосфоресценції від інтенсивності збуджуючого світла.

Порошки та плівки ПВК проявляють в основному довгохвильову безструктурну фосфоресценцію незалежно від молекулярної маси полімеру. Це приводить до висновку про те, що крім внутрішньомолекулярної міграції енергії триплетного збудження, існує обмін триплетними збудженнями між макромолекулами, або ж одна і та ж пастка для триплетних екситонів у плівках (порошках) полімерів перехоплює екситони, що рухаються, вздовж макромолекул, ланки яких перебувають на малих відстанях від пастки. На користь останньої версії свідчать експерименти, проведені для синглетних екситонів

При зниженні температури до 4,2 К триплетні екситони в ПВК, ПВ7БК, ПВ5БК, ПВ11БК та ПЕПК локалізуються на мономерних екситонах-пастках, не досягаючи домішкових центрів захоплення, внаслідок чого у спектрах фосфоресценції і розчинів і плівок для всіх М спостерігається структурна короткохвильова фосфоресценція. На рис.2 цей ефект продемонстрований для ПВ7БК[4]. Подібна залежність фосфоресценції макромолекул від температури є спільною для багатьох полімерів.

У спектрах фосфоресценції ПВК[4] при 4,2 К проявляється структура, яка особливо чітка для випадку порошку (рис.3). Структура, що виділяється на кожній із смуг, на нашу думку, свідчить про те, що "мономерні" пастки не є моноенергетичними. Їх є певний набір з певним розподілом за енергіями. Перший вузький короткохвильовий пік 24050 см⁻¹ спектру фосфоресценції, поданий на рис. 3, в принципі

може належати випромінюванню триплетного екситону.

Рис. 2 Спектри люмінесценції розчинів високомолекулярного ПВ7БК ($M=5 \cdot 10^5$) у диоксані ($C=10^{-4}$ моль/л), $\lambda_{36}=313$ нм; 1 - 77 К; 2 - 4,2 К

Рис. 3 Спектр фосфоресценції порошку ПВК при 4,2 К, $M=3 \cdot 10^5$, $\lambda_{36}=313$ нм

У той час як у макромолекулах ПВК та ПЕПК пробіг триплетних екситонів при 77 К в основному обмежується центрами захоплення, які відповідають за довгохвильову безструктурну фосфоресценцію, в макромолекулах ПВ7БК і ПВ11БК (тверді розчини) подібні центри у фосфоресценції не проявляються. Довжина пробігу екситонів у цьому випадку визначається

анігіляційними процесами [7]. У порошках і плівках цих полімерів також спрацьовують глибокі пастки, що ще раз свідчать про зростання ефективності перенесення енергії триплетних збуджень при переході від розчинів до плівок (чи порошків). Вимальовується наступна картина: в окремих макромолекулах ПВ7БК і ПВ11БК фосфоресценція глибоких пасток відсутня, оскільки відстань між ними більша, ніж середня довжина пробігу триплетного екситону за мінімально можливих для даного експерименту рівнів збудження. Екситони не досягають пасток у зв'язку з анігіляційними процесами. При зближенні макромолекул у плівках ПВК та ПЕПК ефективна концентрація пасток зростає, що проявляється у виникненні їх фосфоресценції.

Згідно з отриманими даними [7, 8] положення максимумів фосфоресценції ПВ7БК при зменшенні M від $\sim 10^6$ до 10^5 практично не змінюється, а потім при $M \geq 10^5$ починається зсув смуг фосфоресценції в короткохвильовий бік (у напрямку до положення смуг низькомолекулярного аналогу Е7БК) (рис. 4). Як видно з рис. 4, положення максимумів смуг фосфоресценції для ПВ7БК з $M=5000$ відрізняється від положення відповідних смуг Е7БК на 170 cm^{-1} . На наш погляд, кінцеві ланки макромолекули за своєю енергетичною структурою мають бути ближче до низькомолекулярного аналогу, ніж внутрішні, які взаємодіють з сусідніми (зліва та справа) ланками. Тому зсув спектру фосфоресценції для $M \approx 10^5$ означає, що мігруючі електронні збудження починають деактивуватися в кінцевих ланках макромолекул $M=10^5$ (це відповідає контурній довжині макромолекули ~ 1000 А).

Рис. 4 Залежність положення 0-1 смуги фосфоресценції розчинів ПВ7БК (по відношенню до максимуму смуги Е7БК) від M при 77 К

Останнє дає можливість оцінити довжину пробігу триплетного екситону. Видно, що середнє значення величини пробігу триплетного екситону

$\langle I_T \rangle \approx 1000$ А при використаних інтенсивностях збуджуючого світла $L = 10^{13}$ фот/см² с. Як буде показано нижче, близьке значення $\langle I_T \rangle$ для цього полімеру можна отримати із залежності інтенсивності фосфоресценції від М. Як свідчить експеримент, фосфоресценція гомополімеру ПВК деполаризована. І це ще раз свідчить про те, що триплетні збудження в ПВК є, в основному, мобільними.

У випадку ПВК (за відсутності домішок) залежність спектрів фосфоресценції від М при $T = 4,2$ К близька до тієї, що спостерігається для ПВ7БК. Однак при $T \geq 40$ К і подальшому підвищенні температури залежність спектрів фосфоресценції від М значною мірою відмінна. У той час як для ПВ7БК з ростом М (починаючи з низькомолекулярного аналогу до певного значення М) спостерігається довгохвильовий

зсув смуг, що пов'язується зі зміною місць локалізації екситонів, для ПВК у вказаному діапазоні температур зі зростанням М відбувається трансформація спектру з коротко-хвильового структурного у довгохвильовий безструктурний, що пов'язується з випромінюванням окислених ланок (рис.1) [7]. Таким чином, екситони в макромолекулах ПВК з $M \sim 10^5$ локалізуються в основному у таких пастках, що відповідає $I_T = 600 \div 800$ А.

Висновки

У досліджених полімерах фосфоресценція визначається процесами міграції триплетних збуджень. Згідно з нашими оцінками, пробіг Т-екситонів у макромолекулах ПВК при 77 К $I_T = 600 \div 800$ А. Для макромолекул ПВ7БК $\langle I_T \rangle \approx 1000$ А. Отримані дані можуть бути використані при розробці органічних світлодіодів.

Список використаних джерел

1. Yashchuk V.M. Migrating Electronic Excitations in π -electron-containing Polymers / V.M. Yashchuk // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1998. – Vol.324. – P.211-222.
2. Losytskyy M. Yu. Energy Transfer in $\text{Ce}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{F}_3$ Nanoparticles-CTAB Shell-Chlorin e_6 System / M.Yu. Losytskyy, L.V. Kuzmenko, O.B. Shcherbakov, N.F. Gamaleia, A.I. Marynin, V.M. Yashchuk // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol.12. – P. 294-299.
3. Kosach V.V. Diflavonols as single emitters for polymer-based WOLEDs / V.V.Kosach, Y.V. Pivovarenko, V.M. Yashchuk // *Functional Materials*. – 2016. – №23. – P. 1-4.
4. Yashchuk V.M. Triplet excitons in π -electron containing polymers / V.M. Yashchuk // *Polimery*. – 1999. – Vol. 44. – P. 475-480.
5. Klupffer W. Zur Excimer fluoreszenz und phosphoreszenz in polyvinylcarbazol / W. Klupffer, H. Bauser // *Z. Phys. Chem, K.P.* – 1976. – Vol.101. – P. 25-29.
6. Burkhart R. D. An investigation of binding energies of triplet excimers in carbazoly-containing polymers / R. D. Burkhart, N.-I. Jhon, S. Boileau // *Macromolecules*. – 1991. – Vol. 24. – P. 6310-6317.
7. Ящук В.М. Фотоніка полімерів / В. М. Ящук. – Київ: ВПЦ «Київський університет», 2004. – 145 с.
8. Faidysh A.N. Intramolecular energy transfer by singlet and triplet excitons in macromolecules / A.N. Faidysh, V.V. Slobodyanik, V.N. Yashchuk // *J. Luminescence*. – 1979. – Vol.21. – P. 85-92.

References

1. YASHCHUK, V. (1998) Migrating Electronic Excitations in π -electron-containing Polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 324. p. 211-222.
2. LOSYTSKY, M. YU., KUZMENKO, L. V., SHCHERBAKOV, O. V., GAMALEIA, N. F., MARYNIN, A. I. & YASHCHUK, V. M. (2017) Energy Transfer in $\text{Ce}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{F}_3$ Nanoparticles-CTAB Shell-Chlorin e_6 System. *Nanoscale Research Letters*. 12. p. 294 – 299.
3. KOSACH, V.V., PIVOVARENKO, Y. V. & YASHCHUK, V. M. (2016) Diflavonols single emitters for polymer-based WOLEDs. *Functional Materials*. 23. p. 1 – 4.
4. YASHCHUK, V. M. (1999) Triplet excitons in π -electron containing polymers. *Polimery*. 44. p. 475 – 480.
5. KLUPFFER, W. & BAUSER, H. (1976) Zur Excimer fluoreszenz und phosphoreszenz in polyvinylcarbazol. *Z. Phys. Chem, K.P.* 101. p. 25 – 29.
6. BURKHART, R. D., JHON, N.-I. & BOILEAU, S. (1991) An investigation of binding energies of triplet excimers in carbazoly-containing polymers. *Macromolecules*. 24. p. 6310 – 6317.
7. YASHCHUK, V. M. (2004) *Photonica polymeriv*. Kyiv: «Kyiv's'kyi universytet».
8. FAIDYSH, A. N., SLOBODYANIK, V. V. & YASHCHUK, V. M. (1979) Intramolecular energy transfer by singlet and triplet excitons in macromolecules. *J. Luminescence*. 21. p.85-92.

Надійшла до редколегії 11.11.19