

УДК 535.37

©1993

ТРЕХМЕРНЫЙ ХАРАКТЕР МИГРАЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ БЕНЗОФЕНОНА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА

С.А.Багнич, А.В.Дорохин, П.П.Першукевич

Исследована миграция энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона в этаноле в интервале температур 110–125 К методом захвата на ловушке в условиях стационарного возбуждения. В качестве ловушек использовались молекулы 1-бромнафталина. Получены значения критических индексов $\beta = 0.41$ и $\gamma = 1.8$, хорошо согласующиеся с теоретическими для случая трехмерного пространства.

Использование теории протекания для исследования миграции энергии электронного возбуждения в системах, обладающих сильной микроскопической неоднородностью, связано в основном с работами Копельмана с сотрудниками, обзор которых дан в [1]. Основными объектами исследований в этих работах являлись смешанные молекулярные кристаллы. Сильная анизотропия взаимодействия между молекулами и ориентационная упорядоченность примесных молекул, обусловленная кристаллической матрицей, приводят к тому, что в этих трехмерных системах часто наблюдается эффективно двумерная миграция энергии (например, в изотопически смешанных кристаллах нафталина [2]). Очевидно, что для систем, у которых отсутствует ориентационная упорядоченность примесных молекул, следует ожидать проявления трехмерного характера миграции энергии. К таким системам можно отнести и твердые растворы в низкомолекулярных растворителях. Миграция энергии по триплетным уровням сложных молекул в этих системах была обнаружена Ермолаевым [3] и в дальнейшем исследовалась во многих работах различными методами [4,5]. Настоящая работа посвящена исследованию миграции энергии по триплетным уровням сложных молекул в твердом растворе в рамках теории протекания.

В качестве донора были выбраны молекулы бензофенона, а в качестве акцептора — молекулы 1-бромнафталина. Бензофенон очищался методом зонной плавки, а 1-бромнафталин — перегонкой в вакууме. Необходимое количество донора и акцептора растворялось в этаноле. Полученный раствор обезгаживался в процессе не менее пяти циклов замораживание–откачка–размораживание. Регистрация и обработка спектров люминесценции производилась на спектрометре СДЛ-2.

Использование в качестве донора молекул типа ароматических альдегидов и кетонов, а в качестве акцептора — производных нафталина позволяет избирательно возбуждать донор энергии, не затрагивая акцептор [6]. На рис. 1 представлены спектры люминесценции системы

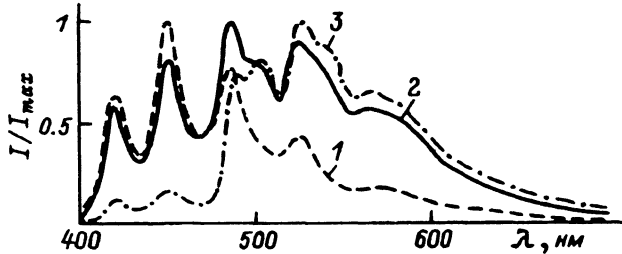


Рис. 1. Спектры люминесценции системы бензофенон—1-бромнафталин в этаноле при $T = 125$ К.

Относительная концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$. Концентрация бензофенона (М): 1 — 0.05, 2 — 0.2, 3 — 0.94. $\lambda_b = 360$ нм.

бензофенон—1-бромнафталин в этаноле при 125 К при различных концентрациях донора. При наименьших используемых концентрациях бензофенона спектр люминесценции образцов совпадает со спектром фосфоресценции этого соединения. При увеличении его концентрации возникает в длинноволновой части спектра свечение, соответствующее фосфоресценции 1-бромнафталина. Вклад свечения ловушек растет с ростом концентрации донора. Теория протекания [1] объясняет такое поведение системы возникновением первоначально конечных кластеров молекул донора, а затем, при достижении критической концентрации, и бесконечного кластера, по которым возможна миграция возбуждений, приводящая к их захвату молекулами акцептора.

Одной из важнейших характеристик эффективности миграции электронного возбуждения является вероятность захвата его ловушкой. Согласно [7], вероятность захвата можно определить следующим образом:

$$P = \frac{I_A}{I_A + \alpha I_D}, \quad (1)$$

где $\alpha = q_A/q_D$, если q_A и q_D — квантовые выходы, а I_A и I_D — интегральные по спектру интенсивности свечения акцептора и донора соответственно.

Квантовые выходы фосфоресценции бензофенона и 1-бромнафталина при $T = 77$ К известны и составляют 0.8 [8] и 0.14 [9] соответственно. Квантовые выходы для других температур были оценены по температурной зависимости интегральной по спектру интенсивности свечения образцов с низкой концентрацией ($\sim 10^{-2}$ М) примесных молекул (рис. 2). На рис. 3 приведены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора для различных значений относительной концентрации ловушек S и различных температур.

В основе кластерной модели миграции энергии [10] лежат математические функции \bar{P}_∞ (мощность бесконечного кластера) и I_{cp} (среднее число молекул донора в кластере). Зависимость этих величин от концентрации донора определяется скейлинговыми соотношениями [11]

$$\bar{P}_\infty \sim |C/C_c - 1|^\beta, \quad (2)$$

$$I_{cp} \sim |C/C_c - 1|^{-\gamma}, \quad (3)$$

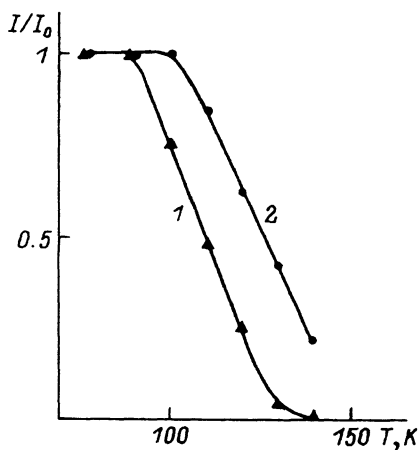


Рис. 2. Зависимость от температуры интегральной интенсивности фосфоресценции бензофенона (1) и 1-бромнафталина (2) в растворе этанола. I — интегральная по спектру интенсивность, I_0 — та же величина при 77 К.

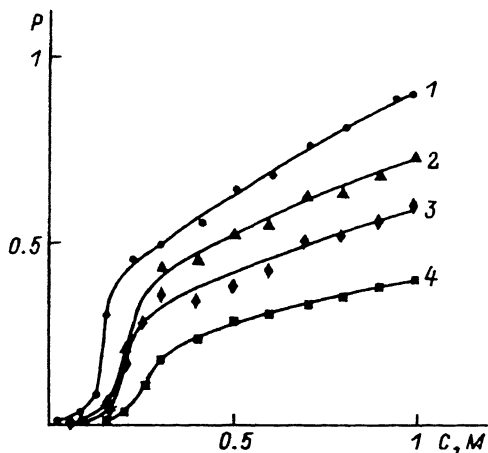


Рис. 3. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона в этаноле. Относительная концентрация 1-бромнафталина S : 1, 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 10^{-4} . Температура (К): 1-3 — 125, 2 — 110.

где C — концентрация донора, C_c — критическая концентрация, а β и γ — так называемые критические индексы, зависящие только от размерности пространства. Их теоретические значения [11,12] приведены в таблице.

Теоретические и экспериментальные значения критических индексов β и α

	β	α
	Теория	
Двумерное пространство	0.14	2.1 ± 0.1
Трёхмерное пространство	0.41	1.7 ± 0.1
	Эксперимент	
Бензол в этаноле	0.41	1.8

В рамках модели сверхпереноса показано [10], что вероятность захвата возбуждения ловушкой выше порога протекания определяется мощностью бесконечного кластера

$$P = \bar{P}_{\infty}, \quad C \gg C_c, \quad S \ll 1. \quad (4)$$

Ниже порога протекания вероятность захвата связана со средним числом молекул в кластере

$$P \sim I_{cp}, \quad C \ll C_c, \quad S \ll 1. \quad (5)$$

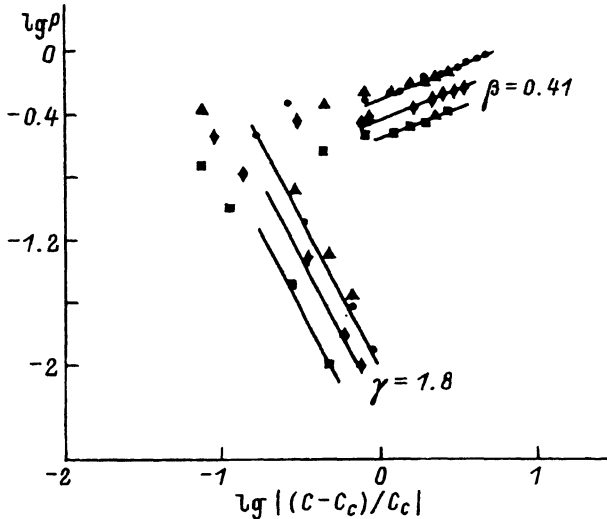


Рис. 4. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации бензофенона C/C_c .

Обозначения те же, что и на рис. 3.

Вблизи порога протекания вероятность захвата определяется формулой

$$P = S^{1/\delta}, \quad C = C_c, \quad S \ll 1, \quad (6)$$

где δ — критический индекс, для которого справедливо соотношение

$$\delta = 1 + \gamma/\beta. \quad (7)$$

В динамической перколяции [13] C_c , I_{cr} и \bar{P}_∞ зависят не только от связанности, но и от температуры и концентрации ловушек. Однако в

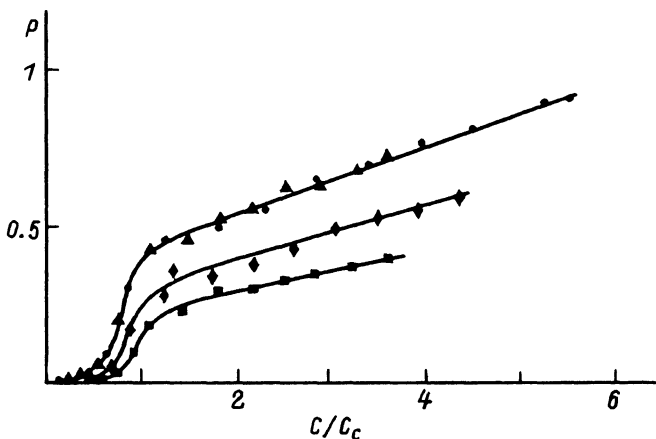


Рис. 5. «Скейлинговая» зависимость для миграции энергии.

Обозначения те же, что и на рис. 3.

[1] показано, что в модели кластера с утечкой можно избежать этой зависимости при использовании приведенной концентрации C'/C_c . (в этом случае говорят об универсальных зависимостях)

$$P(C'/C_c) = \bar{P}_\infty(C'/C_c), \quad C'/C_c \gg 1, \quad (8)$$

$$P(C'/C_c) \sim I_{cp}(C'/C_c), \quad C'/C_c \ll 1. \quad (9)$$

Поскольку в работе [4] показано, что $\bar{P}_\infty(C'/C_c)$ и $I_{cp}(C'/C_c)$ слабо зависят от связности или не зависят вовсе при условии, что матрица остается той же и ее пространственная размерность не меняется, то в рамках модели кластера с утечкой, т.е. в наиболее реалистической кластерной модели, в которой сохраняется размерность взаимодействий между молекулами, можно ожидать почти универсального (особенно для двумерных систем) поведения во всей области изменения приведенной концентрации C'/C_c .

Учитывая (2) и (3), соотношения (8) и (9) можно записать в следующем виде:

$$P(C'/C_c) \sim |C'/C_c - 1|^\beta, \quad C'/C_c \gg 1, \quad (10)$$

$$P(C'/C_c) \sim |C'/C_c - 1|^{-\gamma}, \quad C'/C_c \ll 1. \quad (11)$$

На рис. 3, 4 представлены универсальные и скейлинговые зависимости для миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона в этаноле для различных концентраций ловушек и различных температур. При построении этих зависимостей выбор критической концентрации осуществлялся с помощью формулы (6) в предположении, что миграция носит трехмерный характер. Из этих рисунков видно, что универсальностью обладают кривые, полученные для различных температур при одной и той же концентрации ловушек. Кривые, полученные при различных концентрациях акцептора, практически не совпадают. Это можно объяснить тем, что в трехмерном случае значение критического индекса δ (см. формулу (7)) значительно меньше, чем для двумерного пространства ($\delta_3 = 5$, а $\delta_2 = 17$). В результате в трехмерном пространстве в отличие от двумерного значение вероятности захвата возбуждения ловушкой в критической точке сильно зависит от концентрации ловушек [1].

В то же время, как видно из рис. 5, все зависимости демонстрируют наличие линейных участков с одинаковыми углами наклона при концентрациях, значительно больших и значительно меньших критической. По наклону прямых, построенных методом наименьших квадратов по экспериментальным данным, находят значения критических индексов β и γ . В нашем случае значения критических индексов совпадают с теоретическими значениями для трехмерного пространства (см. таблицу), что указывает на соответствие наших экспериментальных данных кластерной модели миграции энергии в системах с сильной микроскопической неоднородностью.

Список литературы

- [1] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах: Пер. англ. / Под ред. В.М.Аграновича и Р.М.Хохштрассера. М.: Наука, 1987. С. 61-91.
- [2] Ahlgren D.C., Kopelman R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. N 1. P. 135-138.
- [3] Ермолаев В.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. № 8. С. 1266-1270.

- [4] Chaudhuri N.K., El-Sayed M.A. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. N 6. P. 1947-1953.
- [5] Siegel S., Goldstein L. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. N 7. P. 2780-2785.
- [6] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешников Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 296 с.
- [7] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. // *Chem. Phys.* 1977. V. 21. N 3. P. 373-383.
- [8] Melhuish N.H. // *Trans. Far. Soc.* 1966. V. 65. N 328. Pt 12. P. 3384-3392.
- [9] Ермолаев В.Л. // *Опт. и спектр.* 1962. Т. 13. № 1. С. 90-95.
- [10] Hoshen J., Kopelman R. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. N 7. P. 2817-2823.
- [11] Hoshen J., Kopelman R., Monberg E.M. // *J. Stat. Phys.* 1978. V. 19. N 3. P. 219-242.
- [12] Stauffer D. // *Phys. Rep.* 1979. V. 54. N 1. P.1-14.
- [13] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. // *Chem. Phys.* 1977. V. 19. N 3. P. 413-427.
- [14] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W., Newhous J.S. // *J. Lum.* 1979. V. 18-19. P. 41-46.

Институт молекулярной и атомной физики
АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
23 июня 1992 г.