

УДК 535.37

©1994

**АНАЛИЗ МИГРАЦИИ
ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ В РАМКАХ
КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ И МОДЕЛИ БЛУМЕНА-СИЛБИ**

С.А.Багнич

Проведен анализ зависимостей вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора, полученных на основании кластерной модели и модели Блумена-Силби для случая обменно-резонансного взаимодействия между молекулами. Показаны общие черты в описании миграции энергии в рамках вышеуказанных моделей, в также их существенные различия. Проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными, полученными для системы бензальдегид-1-бромнафталин в твердом растворе этанола. В результате сделан вывод, что кластерная модель дает более адекватное описание миграции энергии в неупорядоченных системах.

Исследование транспорта триплетных возбуждений в смешанных сильно легированных молекулярных кристаллах нафталина привело к обнаружению явлений, связанных с критическим поведением [1]. В работе [2] Копельманом был разработан кластерный формализм для экситонного переноса энергии, использованный им для интерпретации результатов экспериментов в условиях стационарного возбуждения [3].

Клафтер и Джортнер [4–6] предложили интерпретацию критического перехода, наблюдаемого как для триплетных экситонов в смешанных кристаллах нафталина, так и для других систем, как перехода Андерсона–Мотта. Однако в результате дискуссии [7–9] была показана несостоятельность такого подхода для объяснения всей совокупности наблюдаемых результатов [10].

Простая, но детальная количественная модель была предложена Блуменом и Силби [11]. Эта модель не учитывает кластеризацию молекул и структуру системы, но тем не менее предсказывает зависимость «критической» концентрации от концентрации ловушек, температуры и времени жизни возбуждения. Она хорошо объясняет экспериментальные данные ряда исследований, в том числе резкое увеличение эффективности миграции вблизи «критической» концентрации донора.

Сравнению результатов, получаемых в рамках кластерной модели и модели Блумена–Силби, с экспериментальными данными по миграции триплетных возбуждений сложных молекул в твердых растворах посвящена настоящая работа.

Как известно [12], константа скорости переноса энергии по обменному механизму определяется формулой Декстера–Инокути–Хирама

$$K(r) = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[\frac{2}{L} (R_0 - r) \right]. \quad (1)$$

Здесь τ_0 — время жизни донора в триплетном состоянии в отсутствие акцептора, r — расстояние между донором и акцептором, R_0 — критический радиус переноса энергии, L — эффективный боровский радиус.

Исходя из формулы для вероятности захвата возбуждения ловушкой P , данной в работе [13], мы можем записать, что

$$P = \frac{1}{1 + \tau/\tau_0}, \quad (2)$$

где $\tau = 1/k$, k — константа скорости захвата возбуждения ловушкой.

Поскольку в работе [14] указывается, что ускоренное миграцией тушение происходит, как правило, по прыжковому механизму, мы воспользуемся выражением для τ , полученным в [11] в рамках прыжковой модели переноса энергии. В случае обменно-резонансного взаимодействия между молекулами формулу, описывающую зависимость от концентрации донора C , можно записать в виде

$$\tau = S^{-1} \tau_0 \exp \left(-\frac{2R_0}{L} \right) \exp \left(\frac{2}{L} \sqrt{\frac{1}{\pi C}} \right) \quad (3)$$

для двумерного пространства и

$$\tau = S^{-1} \tau_0 \exp \left(-\frac{2R_0}{L} \right) \exp \left(\frac{2}{L} \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi C}} \right) \quad (4)$$

для трехмерного пространства. Здесь S — относительная концентрация акцептора, равная отношению концентрации акцептора к концентрации донора. При анализе удобнее пользоваться не абсолютной концентрацией донора C , а приведенной $C/C_{1/2}$, где $C_{1/2}$ — критическая концентрация, определяемая в данном случае из соотношения $P(C_{1/2}) = 1/2$.

Используя приведенную концентрацию, формулы (3), (4) можно переписать в виде

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\gamma' \left(\left(\frac{C}{C_{1/2}} \right)^{-1/2} - 1 \right) \right], \quad (5)$$

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\gamma' \left(\left(\frac{C}{C_{1/2}} \right)^{-1/3} - 1 \right) \right], \quad (6)$$

$$\gamma' = \frac{2}{L} \left(R_0 + \frac{L}{2} \ln S \right). \quad (7)$$

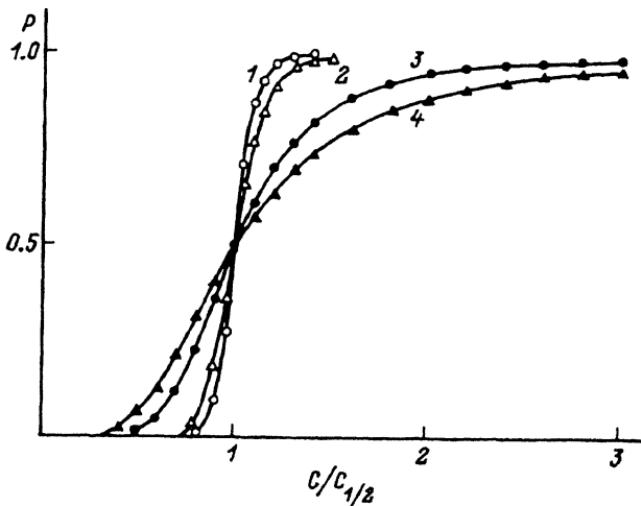


Рис. 1. Зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора, полученные на основании формул (2), (5) и (6) для двумерного (1, 3) и трехмерного (2, 4) пространств.
 γ' : 1, 2 — 40; 3, 4 — 10.

Формулы (3)–(6) получены в предположении, что $L_{DD} = L_{DA} = L$ и $K^{DD} \approx K^{DA}$ при одном и том же расстоянии между молекулами. Это предположение значительно упрощает выражение для γ' , практически не меняя при этом функциональной зависимости τ от $C/C_{1/2}$.

На рис. 1 представлены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора, полученные из формулы (2) с учетом выражений (5) и (6) для τ для двух значений γ' . Следует отметить, что расчеты, выполненные в работе [15] на основании самосогласованного графического метода (LA F-модели) [16, 17], дают зависимости P от $C/C_{1/2}$, практически аналогичные зависимостям, полученным в рамках модели Блумена–Силби.

В основе кластерной модели миграции энергии [2] лежат математические функции \bar{P}_∞ (мощность бесконечного кластера) и I_{av} (среднее число молекул донора в кластере). Зависимость этих величин от концентрации донора определяется соотношениями [18]

$$\bar{P}_\infty \sim |C/C_c - 1|^\beta, \quad C > C_c, \quad (8)$$

$$I_{av} \sim |C/C_c - 1|^{-\gamma}, \quad C < C_c, \quad (9)$$

где β и γ — так называемые критические индексы, зависящие только от размерности пространства: $\beta_2 = 0.14$, $\beta_3 = 0.41$, $\gamma_2 = 2.1$, $\gamma_3 = 1.7$ [18, 19].

В рамках модели сверхпереноса показано [2], что вероятность захвата возбуждения ловушкой выше порога протекания определяется мощностью бесконечного кластера

$$P = \bar{P}_\infty, \quad C \gg C_c, \quad S \ll 1. \quad (10)$$

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

$$P \sim I_{av}, \quad C \ll C_c, \quad S \ll 1. \quad (11)$$

Вблизи порога протекания вероятность захвата определяется формулой

$$P = S^{1/\delta}, \quad C = C_c, \quad S \ll 1, \quad (12)$$

где $\delta = 1 + \gamma/\beta$ — критический индекс, имеющий следующие значения: $\delta_2 = 17$, $\delta_3 = 5$ [18, 19].

В динамической перколяции [20] C_c , I_{av} , \bar{P}_∞ зависят не только от связности, но и от температуры и концентрации ловушек. Однако в [10] 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)

$$P(C/C_c) = \bar{P}_\infty(C/C_c) \sim |C/C_c - 1|^\beta, \quad C/C_c \gg 1, \quad (13)$$

$$P(C/C_c) \sim I_{av}(C/C_c) \sim |C/C_c - 1|^{-\gamma}, \quad C/C_c \ll 1. \quad (14)$$

Поскольку в работе [21] показано, что $\bar{P}_\infty(C/C_c)$ и $I_{av}(C/C_c)$ 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 взаимодействия между молекулами, можно ожидать почти универсального (особенно для двумерных систем; см. формулу (12)) поведения во всей области приведенной концентрации C/C_c .

Здесь необходимо отметить, что в теории перколяции было установлено, что критические индексы остаются пригодными в чрезвычайно широкой области изменения параметра C/C_c . Обнаружено [10], например, что критический индекс γ слабо меняется при изменении C/C_c от 1 до 0.1 как для двумерных, так и для трехмерных систем. Это оправдывает вывод уравнения (13) в предельном случае $C/C_c \gg 1$ и уравнения (14) в предельном случае $C/C_c \ll 1$, а также возможность экспериментального получения значений критических индексов β и γ (см., например, [3]).

На основании наших расчетов (рис. 1) и данных работ [11, 15] можно сделать вывод, что в случае двумерного пространства в рамках модели Блумена–Силби и LAF-модели можно получить зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора, близкую к зависимости, найденной в кластерной модели миграции энергии [3, 21]. Однако, как видно из рис. 1, в модели Блумена–Силби даже при использовании приведенной концентрации ход зависимости P от $C/C_{1/2}$ в случае обменного взаимодействия достаточно сильно зависит от величины γ' . Значение γ' можно изменять в эксперименте путем изменения концентрации ловушек и температуры. Можно показать, что если в системе помимо геометрического беспорядка имеет место разброс энергетических уровней донора, то зависимость γ' от температуры будет определяться не только через время жизни триплетного

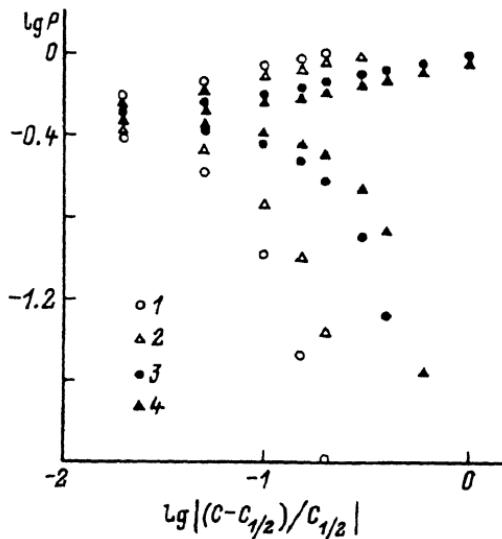


Рис. 2. Зависимость $\lg P$ и $\lg |C/C_{1/2} - 1|$.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

возбуждения, но и через термическую активацию процесса переноса энергии между молекулами. В то же время, как уже было сказано выше, в кластерной модели следует ожидать универсального поведения при использовании приведенной концентрации.

Из работы [22] следует, что формула, аппроксимирующая зависимость константы скорости переноса энергии от расстояния между молекулами в случае сверхобменного взаимодействия для триплетных экситонов нафтилина, качественно согласуется с формулой (1). Поэтому можно предполагать, что кривые (рис. 1) правильно отражают характер зависимостей вероятности захвата от концентрации донора, полученных в рамках модели Блумена–Силби в случае сверхобменного взаимодействия. Тем не менее в работе [3] показано, что зависимости, полученные для различных температур и концентраций ловушек, обладают универсальностью (т.е. практически совпадают) в широкой области приведенной концентрации.

Между двумя этими моделями имеется еще одно очень существенное различие. Из рис. 1, 2 видно, что в модели Блумена–Силби переход от двумерной миграции к трехмерной практически не ведет к изменению характера зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора. Особенно хорошо это видно из рис. 2. В то же время для кластерной модели следует ожидать совершенно иного поведения.

Поскольку в теории протекания в настоящее время является общепринятым, что зависимость \bar{P}_∞ от C описывается соотношением типа (8), то в скейлинговой зависимости мы должны иметь линейные участки, имеющие наклон, определяемый значением критического индекса β . Так как значения критического индекса β для двумерного и трехмерного пространства сильно различаются, то и соответствующие скейлинговые зависимости должны обладать линейными участками с различными углами наклона.

Поскольку, согласно формуле (13), в пределе больших концентраций вероятность захвата возбуждения ловушкой определяется мощно-

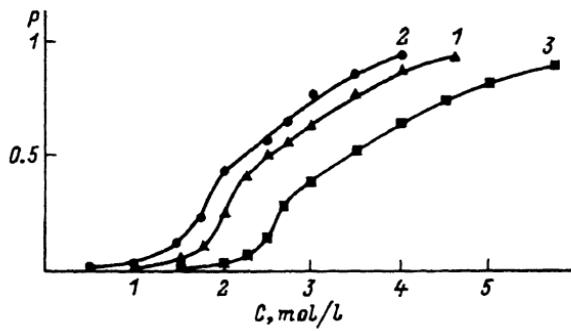


Рис. 3. Зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в этаноле.

Относительная концентрация 1-бромнафталина S : 1, 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3} . Температура: 1, 3 — 100; 2 — 77 К.

стью бесконечного кластера, то в кластерной модели миграции энергии зависимости P от C/C_c для двумерного и трехмерного пространств должны заметно отличаться друг от друга.

Рассмотрим в рамках вышеописанных моделей экспериментальные данные, полученные нами для системы бензальдегид-1-бромнафталин в твердом растворе этанола.

На рис. 3 показаны зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в этаноле для различных значений относительной концентрации 1-бромнафталина и различных температур. Значение вероятности определялось через интенсивности свечения донора и акцептора следующим образом [13]:

$$P = \frac{I_A}{I_A + \alpha I_D}, \quad (15)$$

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.

Как уже было показано, в кластерной модели отсутствует формула, описывающая зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора C/C_c во всей области изменения последней. В то же время в работе [10] показано, что анализ экспериментальных кривых на универсальность и скейлинг позволяет судить о степени их согласия с теоретической моделью.

На рис. 4, 5 представлены универсальные и скейлинговые зависимости для миграции энергии. При построении этих зависимостей выбор критической концентрации производился с помощью формулы (12) в предположении, что миграция энергии в данной системе носит трехмерный характер. Из этих рисунков видно, что универсальностью обладают зависимости, полученные при разных температурах для одной и той же концентрации ловушек. Зависимости, полученные для разных концентраций ловушек, вблизи критической концентрации не совпадают. Вероятно, это объясняется тем, что в трехмерном случае значение критического индекса δ (см. формулу (12)) значительно меньше, чем для двумерного. В результате в трехмерном пространстве в отличие от двумерного значение вероятности захвата возбуждения ловушкой в критической точке сильно зависит от концентрации ловушек. Однако, как видно из рис. 4, 5, характер зависимостей при этом не меняется.

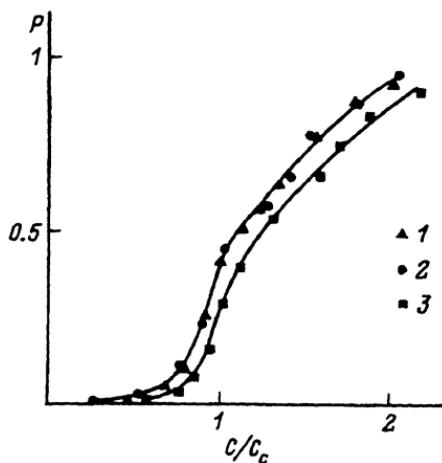


Рис. 4. Универсальные зависимости для миграции энергии.

Обозначения те же, что и на рис. 3.

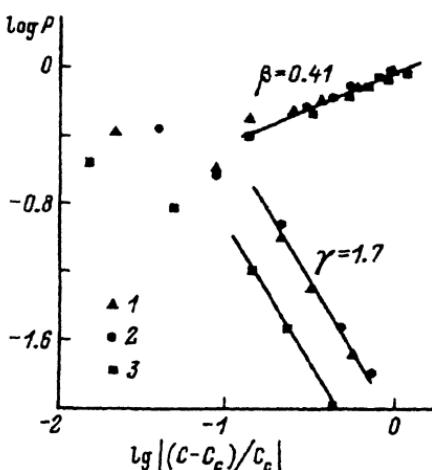


Рис. 5. Скейлинговые зависимости для миграции энергии.

Обозначения те же, что и на рис. 3.

Все скейлинговые зависимости демонстрируют наличие линейных участков с одинаковыми углами наклона при концентрациях, значительно больших и значительно меньших критической. Значения критических индексов, полученных из наклона линейных участков методом наименьших квадратов, совпадают с теоретическими значениями для трехмерного пространства. Все вышесказанное указывает на соответствие наших экспериментальных данных кластерной модели миграции энергии в неупорядоченных системах.

Рассмотрим теперь экспериментальные результаты в рамках модели Блумена-Силби. На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости P от $C/C_{1/2}$ и теоретическая кривая, задаваемая формулами

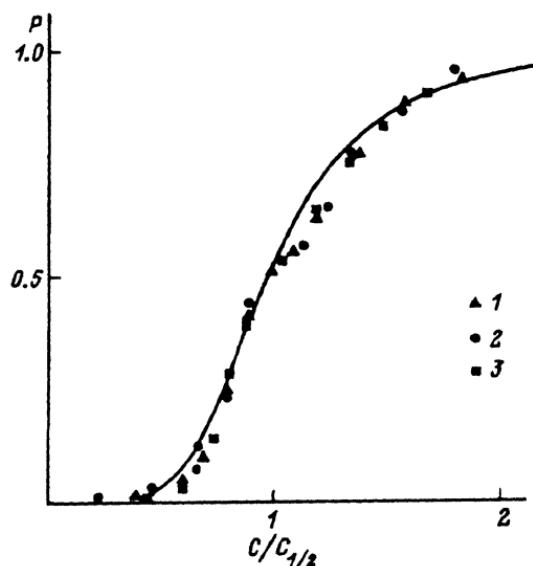


Рис. 6. Зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донона $C/C_{1/2}$.

Обозначения те же, что и на рис. 3. Сплошная кривая — результат подгонки теоретической зависимости, задаваемой формулами (2) и (6), к экспериментальным путем вариации параметра γ' . $\gamma' = 13.4$.

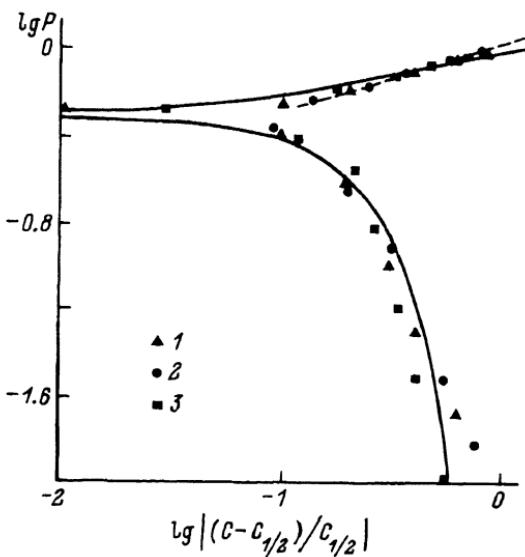


Рис. 7. Зависимость $\lg P$ и $\lg |C/C_{1/2} - 1|$.
Обозначения те же, что и на рис. 6.

(2) и (6), полученная в результате подгонки к экспериментальным зависимостям путем варьирования параметра γ' . Из этого рисунка видно, что экспериментальные зависимости демонстрируют хорошую универсальность. Как уже было отмечено выше, в модели Блумена-Силби следовало ожидать как раз противоположного результата. Значение γ' , при котором достигается наилучшее согласие между теоретической и экспериментальными зависимостями, составляет 13.4. Хотя теоретическая кривая в целом покрывает экспериментальные зависимости, из рис. 7 видно, что вышеуказанные зависимости имеют различный характер в пределах $C/C_{1/2} \gg 1$ и $C/C_{1/2} \ll 1$.

В работе [23] в рамках модели динамической перколяции нами было получено выражение для радиуса связности в случае обменно-резонансного взаимодействия между молекулами

$$R(T, S) = R_0(T) + \frac{L}{2} \ln S - \frac{L \Delta E}{2 kT}, \quad (16)$$

где R_0 и L — параметры, входящие в формулу (1); S — относительная концентрация ловушек; ΔE — дисперсия триплетных уровней молекул донора. Величина $R(T, S)$ определяет максимальное расстояние между ближайшими молекулами, при котором в системе еще реализуется предел сверхпереноса [2].

На основании задачи охватывающих сфер теории перколяции в той же работе нами была установлена связь между радиусом связности и критической концентрацией молекул донора $N_c(T, S)$

$$2.7 = \frac{4}{3} \pi N_c(T, S) R(T, S)^3. \quad (17)$$

При концентрации $N_c(T, S)$ в системе впервые возникает бесконечный кластер связанных молекул, в котором расстояние между любыми двумя ближайшими молекулами меньше радиуса связности.

В модели Блумена–Силби также можно получить выражение, устанавливающее связь между концентрацией $N_{1/2}$ ($P(N_{1/2}) = 1/2$) и параметрами, определяющими эффективность миграции энергии в системе

$$1 = \frac{3}{4}\pi N_{1/2}(T, S) \left(R_0(T) + \frac{L}{2} \ln S - \frac{L \Delta E}{2 kT} \right). \quad (18)$$

Как видно из формулы (18), выражение стоящее в скобках, совпадает с выражением для радиуса связности (16). Поэтому формулу (18) можно переписать в следующем виде:

$$1 = \frac{4}{3}\pi N_{1/2}(T, S) R(T, S)^3. \quad (19)$$

Сравнение формул (17) и (19) показывает, что в кластерной модели и модели Блумена–Силби связь между критической концентрацией и параметрами, определяющими эффективность транспорта энергии в системе, носит одинаковый качественный характер, но отличается в количественном отношении.

Использование формул (16)–(19) позволяет на основании экспериментальных данных, полученных в условиях стационарного возбуждения, оценить значения параметров R_0 и L [23]. В табл. 1, 2 представлены результаты расчетов, выполненных в рамках кластерной модели и модели Блумена–Силби. Видно, что значения величин R_0 и L , полученные на основании вышеуказанных моделей, заметно различаются между собой (особенно для R_0).

В работе [24] с помощью метода моментов кинетической кривой затухания фосфоресценции для бензофенона в этаноле при 77 К были

Таблица 1

Результаты определения параметров L и $R_0(T)$ в рамках кластерной модели по формулам (16) и (17) на основании экспериментальных данных для системы бензальдегид–1-бромнафталин

S	$T, \text{ K}$	$C_c, \text{ mol/l}$	$R, \text{ \AA}$	$\Delta E, \text{ cm}^{-1}$	$L, \text{ \AA}$	$R_0, \text{ \AA}$
10^{-3}	100	2.63	7.41			12.4
10^{-2}	100	1.92	8.23	493	0.71	12.4
10^{-2}	77	2.20	7.87			12.8

Таблица 2

Результаты определения параметров L и $R_0(T)$ в рамках модели Блумена–Силби по формулам (18) и (19) на основании экспериментальных данных для системы бензальдегид–1-бромнафталин в этаноле

S	$T, \text{ K}$	$C_{1/2}, \text{ mol/l}$	$R, \text{ \AA}$	$\Delta E, \text{ cm}^{-1}$	$L, \text{ \AA}$	$R_0, \text{ \AA}$
10^{-3}	100	3.4	4.89			9.2
10^{-2}	100	2.2	5.65	426	0.66	9.2
10^{-2}	77	2.5	5.41			9.6

получены значения $L = 0.77 \text{ \AA}$ и $R_0 = 12.7 \text{ \AA}$, причем, как утверждают авторы этой работы, разработанная ими методика позволяет получать наиболее точные значения L и R_0 . Учитывая спектральную близость молекул бензофенона и бензальдегида, а также близость времен затухания их фосфоресценции в этаноле при 77 К, можно смело утверждать, что эти значения l и R_0 вполне применимы и к молекулам бензальдегида. Сравнение наших значений для L и R_0 со значениями работы [24] показывает, что лучшее согласие между ними наблюдается в случае использования кластерного формализма для миграции энергии.

Из всего вышесказанного можно сделать следующий вывод.

Сравнение кластерной модели миграции энергии в неупорядоченных системах с моделью Блумена–Силби показывает, что у этих моделей имеются как общие черты в описании транспорта энергии в условиях стационарного возбуждения, так и существенные различия. К первым можно отнести следующие: резкое увеличение эффективности миграции вблизи критической концентрации; зависимость критической концентрации как от свойств самой системы (R_0 , L , E), так и от условий эксперимента; схожий характер зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора в случае двумерного пространства. Ко вторым относятся универсальность кривых, описывающих зависимость вероятности захвата от приведенной концентрации донора, в кластерной модели и зависимость этих кривых от параметра γ' в модели Блумена–Силби; различие в описании перехода от двумерной миграции к трехмерной, а также количественное различие в связи критической концентрации с параметрами, определяющими эффективность миграции триплетных возбуждений в системе.

Анализ в рамках этих моделей экспериментальных результатов, полученных для системы бензальдегид–1-бромнафталин в твердом растворе этанола дает основание говорить о том, что кластерная модель более адекватно описывает миграцию энергии в неупорядоченных системах.

Список литературы

- [1] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W., Prasad P.N. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 1. P. 292–293.
- [2] Hoshen J., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 7. P. 2817–2823.
- [3] Ahlgren D.C., Kopelman R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. N 1. P. 135–138.
- [4] Klafter J., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 49. N 3. P. 410–415.
- [5] Klafter J., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 60. N 1. P. 5–10.
- [6] Klafter J., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 4. P. 1961–1966.
- [7] Ahlgren D.C., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 6. P. 3133–3134.
- [8] Klafter J., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 2. P. 1004.
- [9] Ahlgren D.C., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 2. P. 1005.
- [10] Kopelman R. // Modern Problem in State Physics. V. 4. Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Ed. V.M.Agranovich and R.M.Hochstrasser. North-Holland, Amsterdam, 1983. P. 139–169.
- [11] Blumen M., Silbey R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 8. P. 3707–3714.
- [12] Inokuti M., Hirayama F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 6. P. 1978–1989.
- [13] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. // Chem. Phys. 1977. V. 21. N 3. P. 373–383.
- [14] Бурштейн А.И. // УФН. 1984. Т. 143. № 4. С. 553–600.
- [15] Loring R.F., Fayer M.D. // Chem. Phys. 1982. V. 70. N 2. P. 139–147.
- [16] Loring R.F., Andersen H.C., Fayer M.D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 15. P. 2015–2027.
- [17] Loring R.F., Andersen H.C., Fayer M.D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 2. P. 1079.

- [18] Essam J.W. // Rep. Progr. Phys. 1980. V. 43. N 7. P. 833-912.
- [19] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 126-183.
- [20] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. // Chem. Phys. 1977. V. 19. N 3. P. 413-427.
- [21] Kopelman R., Monberg E.M., Newhouse J.S., Ochs F.W. // J. Lum. 1979. V. 18. P. 41-46.
- [22] Gentry S.T., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N 7. P. 3022-3030.
- [23] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3475-3479.
- [24] Королев В.В., Грицац Н.П., Хмелинский И.В., Бажин Н.Н. // Хим. физ. 1987. Т. 6. № 7. С. 892-898.

Институт молекулярной и атомной физики
АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
13 апреля 1993 г.
В окончательной редакции
24 октября 1993 г.
