

УДК 535.37
© 1991

МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ПО ТРИПЛЕТНЫМ УРОВНЯМ БЕНЗОФЕНОНА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

С. А. Багнич, А. В. Дорохин

Исследована миграция энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона в ПММА при 293 К методом захвата на ловушке в стационарном режиме. В качестве ловушек использовались молекулы 1-бромнафталина. Показано, что зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации молекул «гостя» носит пороговый характер, что позволило использовать перколяционную теорию для интерпретации результатов эксперимента.

Миграция энергии по триплетным уровням сложных молекул в твердых средах была обнаружена Ермолаевым [1, 2] и в дальнейшем исследовалась во многих работах различными методами [3-5]. В наших работах [6, 7] по исследованию кинетики затухания длительной люминесценции диацетила и хризена в полимерных матрицах в условиях наличия миграции энергии электронного возбуждения по молекулам одного сорта для интерпретации полученных результатов был использован кластерный механизм переноса энергии, развитый Копельманом [8, 9] для смешанных молекулярных кристаллов. Поскольку в работах [8, 9] экспериментальные результаты были получены для условий стационарного возбуждения, представляет интерес их сравнения с экспериментами по транспорту энергии в полимерных матрицах при таких условиях возбуждения, чему и посвящена настоящая работа.

В качестве объектов исследования были выбраны молекулы бензофенона и 1-бромнафталина. Бензофенон очищался методом зонной плавки, а 1-бромнафталин — перегонкой в вакууме. Исследуемые соединения растворялись в очищенном по стандартной методике метилметакрилате. Инициатор полимеризации азо-изобутиронитрил добавлялся в мономер в концентрации 1 мг/мл. Полученный раствор обезгаживался в процессе не менее чем пяти циклов замораживание—откачка—размораживание. Полимеризация достигалась нагреванием образцов до 333 К в откаченных стеклянных кюветах в течение 72 ч. Регистрация спектров люминесценции производилась спектрофлуориметром FICA55.

Спектры люминесценции исследуемых молекул в ПММА при 77 К близки к их спектрам в стеклах [10, 11]. На рис. 1 представлены спектры люминесценции системы бензофенон-1-бромнафталин при различных концентрациях бензофенона. Из соотношения используемых концентраций исследуемых соединений и взаимного расположения их триплетных уровней (табл. 1) очевидно, что молекулы 1-бромнафталина играют роль ловушек энергии триплетного возбуждения в случае возникновения миграции энергии по молекулам бензофенона. При наименьших используемых концентрациях бензофенона спектр люминесценции образцов совпадает со спектром фосфоресценции этого соединения. При увеличении его концентрации возникает свечение, соответствующее фосфоресценции 1-бромнафталина. Вклад свечения ловушки растет с ростом концентрации примеси. Перколяционная теория [8, 9] объясняет такое поведение системы

возникновением первоначально конечных кластеров молекул «гостя»-бензофенона, а затем, с ростом концентрации, и перколяционного кластера, по которым возможна миграция триплетной энергии, приводящая к захвату последней молекулами ловушек 1-бромнафталина.

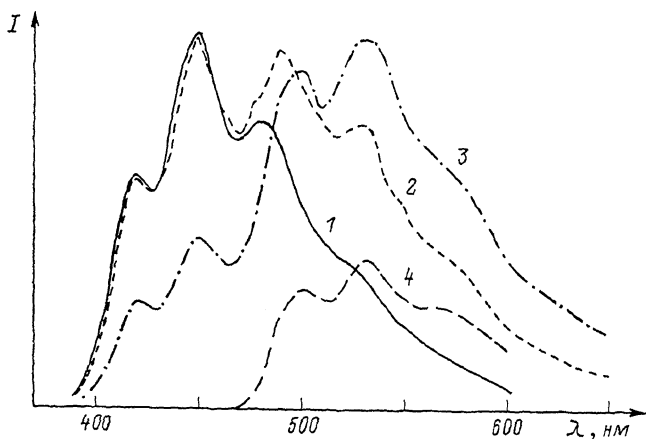


Рис. 1. Спектры люминесценции бензофенона в ПММА в присутствии 1-бромнафталина. Концентрация 1-бромнафталина $C_0=10^{-3}$ М. Концентрация бензофенона: 1 — 0.57, 2 — 1.06, 3 — 1.77 М; 4 — разностный спектр спектров 1 и 2. $T=293$ К, $\lambda_b = 360$ нм.

Согласно [12], вероятность захвата возбуждения ловушкой P можно выразить следующим образом:

$$P \sim I_{лов} / (I_{лов} + \alpha I_{пр}), \quad (1)$$

где $\alpha = q_{лов} / q_{пр}$, если $q_{лов}$ и $q_{пр}$ — квантовые выходы, а $I_{лов}$ и $I_{пр}$ — интенсивности свечения ловушки и примеси соответственно. Квантовые выходы фосфоресценции бензофенона и 1-бромнафталина при 77 К известны [10] и приведены в табл. 1. Квантовые выходы для 293 К были оценены из соотношения времен жизни фосфоресценции при 77 и 293 К в предположении постоянства константы скорости излучательной дезактивации триплетного состояния.

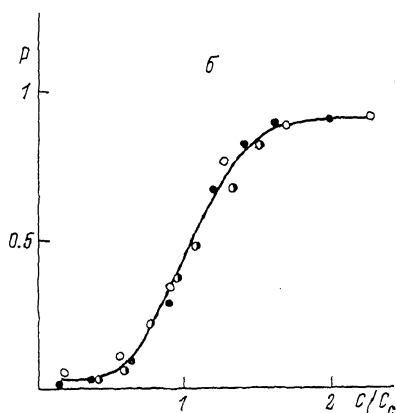
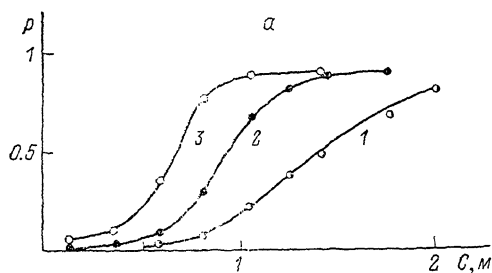


Рис. 2. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона (а) и приведенной концентрации бензофенона C/C_0 (б).

Относительная концентрация 1-бромнафталина S : 1 — 10^{-4} , 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-2} , $T=293$ К.

На рис. 2 приведены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации примеси при комнатной температуре. Для каждой из зависимостей поддерживалась постоянная относительная концентрация ловушек, равная отношению концентрации 1-бромнафталина к концентрации бензофенона. Это необходимо для дальнейшего анализа экспериментальных данных. Кроме того, такой подход позволяет избе-

Таблица 1

Люминесцентные характеристики объектов исследования

	$E_{S_1}, \text{ см}^{-1}$	$E_{T_1}, \text{ см}^{-1}$	$T = 77 \text{ К}$		$T = 298 \text{ К}$	
			$q_{\text{фосф}}$	$\tau, \text{ мс}$	$q_{\text{фосф}}$	$\tau, \text{ мс}$
Бензофенон	26000	24250	0.74	4.7	0.18	1.1
1-бромнафталин	31280	20650	0.14	18	0.045	5.5

жать влияния статического переноса энергии с молекул примеси на ловушки. В области низких концентраций примеси вероятность захвата близка к нулю вследствие отсутствия транспорта энергии, а при высоких — близка к 0.9, т. е. миграция по бесконечному кластеру молекул примеси обеспечивает возможность почти полной дезактивации энергии через ловушки. Отличие от единицы вероятности захвата даже при концентрациях молекул «гостя», значительно превышающих пороговую, обусловлено, вероятно, малой эффективностью захвата ловушкой $\bar{\gamma}$ ($\bar{\gamma}=1$ для ловушки с единичным сечением захвата). Каждая из зависимостей характеризуется наличием достаточно узкого интервала изменения концентрации примеси, в котором происходит пороговое изменение вероятности захвата возбужденной ловушкой, что типично для любых перколяционных задач и связано с образованием в системе бесконечного кластера молекул примеси при достижении критической концентрации C_c . Зависимость C_c от концентрации ловушек для рассматриваемой системы находит свое объяснение в теории динамической перколяции в рамках модели кластера с утечкой [9]. Такая зависимость порождается наличием ненулевой вероятности осуществления прыжков возбуждения между конечными кластерами при $C < C_c$, что приводит к снижению порога протекания с ростом концентрации ловушек. Чем ниже концентрация ловушек, тем ближе определенная таким образом критическая концентрация к порогу образования бесконечного кластера молекул примеси.

Определение критической концентрации позволяет получить значения для параметров межмолекулярного переноса энергии. В частности, можно воспользоваться задачей сфер протекания, определяющей критическую концентрацию сфер радиусом R , при которой возникает бесконечный кластер связанных сфер. Если концентрация сфер равна N , то протекание по такому кластеру определяется параметром

$$B = \frac{4}{3} \pi N R^3, \quad (2)$$

который представляет собой среднее число центров сфер, находящихся внутри одной сферы. Критическое значение B_c , при котором возникает протекание для трехмерного пространства, равно 2.7 ± 0.1 . Если принять в качестве критической концентрацию, при которой $\bar{P} = \frac{1}{2} P_{\text{max}}$, то при наименьшей доступной для измерений в наших экспериментах концентрации 1-бромнафталина $S = 10^{-4}$ это значение составит $C_c \approx 1.4 \text{ М}$. В этом случае из (2) следует $R \approx 9 \text{ \AA}$, что в хорошем согласии со значением для критического радиуса переноса энергии по молекулам бензофенона в смеси этанола и эфира при 90 К [2].

Для модели кластера с утечкой [8, 9] показано, что зависимость вероятности P от приведенной концентрации C/C_c для различных концентраций ловушек носит универсальный характер. На рис. 2б показаны такие зависимости для нашей системы для трех концентраций 1-бромнафталина. Хорошее совпадение зависимостей служит еще одним аргументом в пользу применимости такой модели и позволяет определить критические индексы для нашей системы.

Известно [8, 9], что в рамках модели сверхпереноса вероятность захвата возбуждения ловушкой выше порога перколяции определяется мощ-

ностью бесконечного кластера \bar{P}_∞ , т. е. вероятностью любого замещенного узла принадлежать бесконечному кластеру

$$P(C/C_c) = \bar{P}_\infty(C/C_c), \quad C/C_c \gg 1. \quad (3)$$

Ниже порога протекания $P(C/C_c)$ связана со средним числом узлов в кластере

$$P(C/C_c) \sim I_{cp}(C/C_c), \quad C/C_c \ll 1. \quad (4)$$

Величины \bar{P}_∞ и I_{cp} определяются для кластеров скейлинговыми соотношениями

$$\bar{P}_\infty \sim |1 - C/C_c|^\beta, \quad C/C_c > 1, \quad (5)$$

$$I_{cp} \sim |1 - C/C_c|^{-\gamma}, \quad C/C_c < 1, \quad (6)$$

где β и γ — так называемые критические индексы, зависящие только от размерности пространства. Теоретические значения [13, 14] и экспериментальные результаты для смешанных кристаллов [15] приведены в табл. 2. Там же показаны наши данные для полимерных матриц, полученные при обработке зависимостей (рис. 3). Отметим, что в соответствии с условиями (3) и (4) линейные зависимости наблюдаются в области концентраций, значительно превышающих пороговую и значительно меньше этой концентрации.

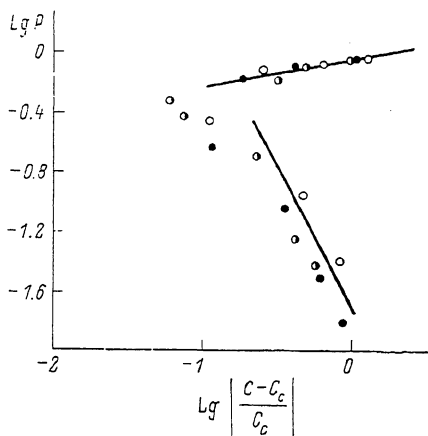


Рис. 3. «Скейлинговая» зависимость для переноса энергии.

Обозначения те же, что и на рис. 2.

Значение критического индекса β , полученного для бензофенона в ПММА, близко к теоретическому значению для случая двумерного пространства. Возможно, что в данной системе, как и для изотопически смешанных кристаллов нафталина, наблюдается двумерный характер мигра-

Таблица 2

Теоретические и экспериментальные значения критических индексов β и γ

	Теория		Эксперимент	
	двумерные решетки	трехмерные решетки	кристаллы нафталина	бензофенон смешанные
β	0.14	0.41	0.13 ± 0.05	0.2 ± 0.05
γ	2.2 ± 0.1	1.7 ± 0.1	2.1 ± 0.2	1.9 ± 0.3

ции триплетной энергии. Однако такое заниженное значение по отношению к теоретическому для трехмерного случая может быть связано и с особенностями микроскопической организации полимерных матриц.

Список литературы

- [1] Ермолаев В. Л. // Опт. и спектр. 1964. Т. 16. № 3. С. 548.
- [2] Ермолаев В. Л. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1965. Т. 29. № 8. С. 1266—1270.
- [3] Burkhardt R. D., Lonson B. R. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 54. N 1. P. 85—88.
- [4] Masumo K., Ebara N. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. N 9. P. 2451—2455.
- [5] Burkhardt R. D., Abia A. A. Molecular Electronic Devices II. Marcel Dekker. Inc. USA, 1987. P. 235—242.

- [6] Багнич С. А., Дорохин А. В. // Современные проблемы спектроскопии, лазерной физики и физики плазмы. Минск, 1990. С. 11—14.
- [7] Багнич С. А., Дорохин А. В. // Лазеры и оптическая нелинейность. Минск, 1989. С. 169—172.
- [8] Kopelman R. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer, 1976. V. 15. Chap. 5. P. 297—340.
- [9] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера. М., 1987. С. 61—91.
- [10] Ермолаев В. Л. // УФН. 1963. Т. 80. № 1. С. 3—40.
- [11] Ермолаев В. Л. // Опт. и спектр. 1956. Т. 1. № 4. С. 523—535.
- [12] Kopelman R., Monberg E. M., Ochs F. W. // Chem. Phys. 1977. V. 19. N 3. P. 413—427.
- [13] Hoshen J., Kopelman R., Monberg E. M. // J. Stat. Phys. 1978. V. 19. N 3. P. 219—242.
- [14] Stauffer D. // Phys. Rep. 1979. V. 54. N 1. P. 1—74.
- [15] Ahlgren D. C., Kopelman R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. N 1. P. 135—138.

Институт физики им. Б. И. Степанова
АН Белорусской ССР
Минск

Поступило в Редакцию
27 июня 1990 г.
В окончательной редакции
10 октября 1990 г.