

УДК 535.37

© 1992

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МИГРАЦИЮ ЭНЕРГИИ ПО ТРИПЛЕТНЫМ УРОВНЯМ БЕНЗОФЕНОНА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

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

Исследована зависимость эффективности миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона в ПММА от температуры методом захвата на ловушках в стационарном режиме. В качестве ловушек использовались молекулы 1-бромнафталина. Получены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от температуры в области 77—323 К для различных концентраций донора и акцептора. На основании экспериментальных данных определена величина разброса энергетических уровней бензофенона в ПММА $\Delta E \approx 450 \text{ см}^{-1}$.

В работе [1] нами исследовалась зависимость эффективности миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона от его концентрации в полиметилметакрилате. Для этого был использован метод захвата возбуждений ловушками [2], в качестве которых выступали молекулы 1-бромнафталина. Было показано, что зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора носит критический характер. Выше критической концентрации миграция энергии приводит к почти полной ее дезактивации на ловушках. В результате этого в спектре люминесценции образцов с концентрацией донора $C \gg C_c$ преобладает свечение ловушек (фосфоресценция 1-бромнафталина). При температуре жидкого азота спектр люминесценции образцов практически совпадает со спектром свечения донора (фосфоресценцией бензофенона), что указывает на отсутствие миграции энергии электронного возбуждения по молекулам донора. В работе [3] нами было показано, что переход от комнатной температуры к температуре жидкого азота ведет к увеличению критической концентрации почти в четыре раза. Такая сильная зависимость критической концентрации от температуры указывает на значительную величину разброса энергетических уровней примесных молекул в полимерной матрице. Основные температурные эффекты при миграции возбуждения в таких системах можно связать с активационными процессами, определяемыми, например, в смешанных молекулярных кристаллах разностью энергий между кластерами молекул донора [4]. Исследованию процессов активации при миграции энергии по молекулам примеси в полимерной матрице и посвящена настоящая работа.

В качестве молекул донора были выбраны молекулы бензофенона. Ловушками служили молекулы 1-бромнафталина. Бензофенон очищался методом зонной плавки, а 1-бромнафталин — перегонкой в вакууме. Используемые соединения растворялись в необходимых количествах 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—оттаивание—раз-

морализации. Полимеризация достигалась нагреванием образцов до 333 К в откаченных стеклянних кюветках в течение 72 ч. Регистрация спектров люминесценции производилась спектрофлуориметром FICA-55.

Как уже было показано в работе [1], спектр люминесценции образцов с концентрацией бензофенона до 2 М при температуре 77 К практически совпадает со спектром его фосфоресценции. С увеличением температуры в длинноволновой области спектра появляется свечение, соответствующее фосфоресценции 1-бромнафталина. Вклад свечения ловушек растет по мере увеличения температуры (рис. 1), что указывает на рост эффективности миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням донора. Одной из важнейших характеристик эффективности миграции энергии является вероятность захвата возбуждения ловушкой, которую, согласно [5], можно выразить следующим образом:

$$P = \frac{I_a}{I_a + \alpha I_x}, \quad (1)$$

где $\alpha = q_a/q_x$, если q_a и q_x — квантовые выходы; I_a и I_x — интегральные

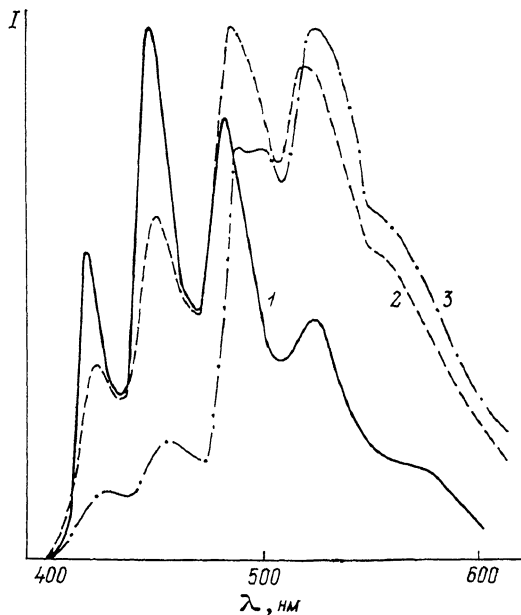


Рис. 1. Спектры люминесценции системы бензофенон—1-бромнафталин в ПММА.

Концентрация бензофенона $C_B = 1.5$ М, концентрация 1-бромнафталина $C_{BN} = 10^{-2}$ М, $T = 77$ (1), 143 (2), 203 К (3).

по спектру интенсивности свечения ловушки (акцептора) и донора. Квантовые выходы фосфоресценции бензофенона и 1-бромнафталина в смеси этанола и диэтилового эфира при 77 К известны [6]. Исходя из того факта, что время затухания фосфоресценции этих соединений при 77 К в ПММА совпадает с временем затухания в стеклуемом растворе, предполагали, что значения квантовых выходов используемых веществ при данной температуре не изменяются при переходе к раствору в ПММА. Величины квантовых выходов 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). При этом учитывалось, что коэффициент преломления ПММА изменяется меньше чем на 2 % в области 77—300 К [7], а константа скорости излучательной дезактивации триплетного состояния не зависит от температуры [8]. Следует отметить, что наши результаты для зависимости квантового выхода фосфоресценции бензофенона от температуры согласуются с данными работы [9].

На рис. 3 представлена зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от температуры для образцов с различной концентрацией донора и акцептора. С ростом температуры первоначально наблюдается увеличение вероятности захвата возбуждения ловушкой, что указывает на рост эффективности миграции энергии по триплетным уровням бензофенона. При дальнейшем увеличении температуры ($T > 260$ К) наблюдается уменьшение вероятности захвата. Аналогичное поведение наблюдалось в работе [10] для изотопически смешанных кристаллов нафталина при селективном возбуждении триплетного уровня донора. Авторы объясняют этот эффект тем, что при достаточно боль-

ших температурах имеет место уход триплетных экситонов донора в триплетную полосу матрицы. Высокая подвижность экситонов матрицы вместе с высокой плотностью конечных состояний экситонной полосы матрицы приводит к их эффективной аннигиляции [11]. В результате при высокой температуре в системе возникает дополнительный канал дезактивации триплетных экситонов донора, способный конкурировать с захватом их ловушками.

На рис. 4 показана зависимость интегральной по спектру интенсивности флуоресценции донора и акцептора от температуры. Для флуоресценции бензофенона наблюдается монотонное ее уменьшение во всем исследованном интервале температур. Флуоресценция 1-бромнафталина первоначально возрастает с увеличением температуры, а при больших температурах быстро умень-

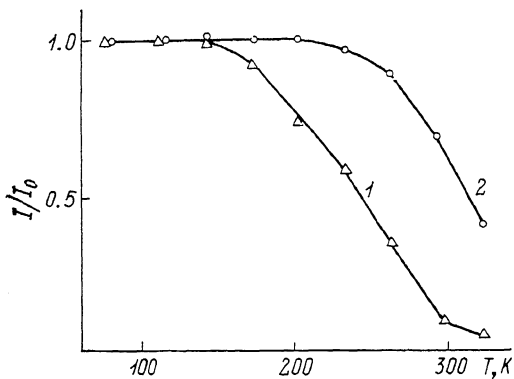


Рис. 2. Зависимость от температуры относительной интенсивности флуоресценции бензофенона (1) и 1-бромнафталина (2).

1 — интегральная по спектру интенсивность, I_0 — та же величина при 77 К.

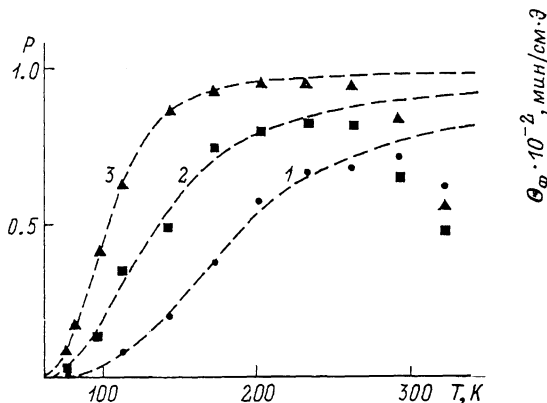


Рис. 3. Зависимость от температуры вероятности захвата возбуждения ловушкой.

Концентрация бензофенона $C_T = 1$ (1), 1.5 M (2, 3), концентрация 1-бромнафталина $C_A = 10^{-2}$ (1, 3), 10^{-3} M (2).

шается. Очевидно, что такое сильное падение интенсивности не может быть обусловлено только уменьшением квантового выхода флуоресценции акцептора (рис. 2).

В условиях стационарного возбуждения уравнения, описывающие число возбужденных молекул донора и акцептора, можно записать в следующем виде:

$$\frac{dn_d}{dt} = I_n - k_d^n n_d - k_d^6 n_d - k_{\text{пер}} n_d = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dn_a}{dt} = k_{\text{пер}} n_d - k_a^n n_a - k_a^6 n_a = 0. \quad (3)$$

Здесь k_d^n , k_a^n и k_d^6 , k_a^6 — константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации триплетного состояния донора и акцептора соответственно; $k_{\text{пер}} = k_T N_a$, где k_T — константа скорости тушения; N_a — концентрация молекул акцептора; I_n — скорость накачки триплетного состояния донорных молекул.

Используя уравнения (2) и (3), формулу для вероятности захвата возбуждения ловушкой можно переписать следующим образом:

$$P = \frac{k_{\text{пер}}}{k_d^n + k_d^6 + k_{\text{пер}}}. \quad (4)$$

Константу скорости переноса энергии на ловушку в условиях неоднородного уширения электронных уровней донора можно записать как

$$k_{\text{неp}} = k_{\text{неp}}^0 e^{-\Delta E/kT}, \quad (5)$$

где $k_{\text{неp}}^0$ — константа; ΔE — величина дисперсии триплетных уровней молекул донора, по которым идет миграция энергии.

Константа скорости безызлучательной дезактивации триплетного состояния также зависит от температуры и имеет вид

$$k_{\text{д}}^{\text{с}} = k_{\text{д}}^0 + k_{\text{д}}'(T), \quad (6)$$

где $k_{\text{д}}^0$ — константа, а $k_{\text{д}}'(T)$ — некоторая функция температуры, причем значение $k_{\text{д}}'(T)$ растет с увеличением температуры и $k_{\text{д}}'(0) = 0$.

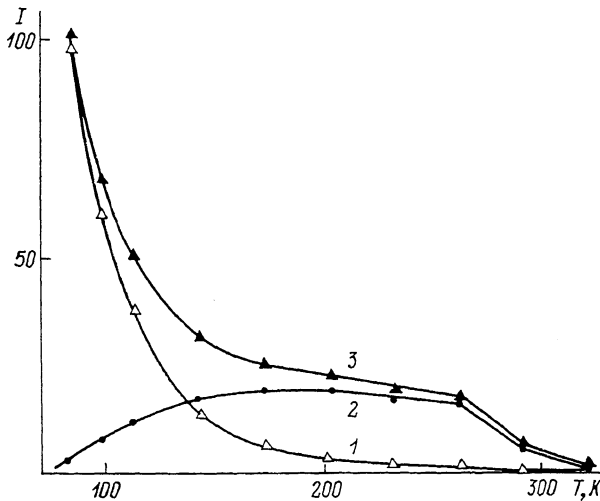


Рис. 4. Зависимость от температуры интегральной по спектру интенсивности фосфоресценции бензофенона (1) и 1-бромнафталина (2) в образце с концентрацией бензофенона $C_{\text{х}} = 1.5$ М и концентрацией 1-бромнафталина $C_{\text{б}} = 10^{-2}$ М.

Кривая 3 — суммарная интенсивность свечения образца.

Подставляя в формулу (4) выражения (5) и (6), получим

$$P = \frac{1}{k_1 e^{\Delta E/kT} + k_2 e^{\Delta E/kT} k_{\text{д}}'(T) + 1}, \quad (7)$$

$$k_1 = \frac{k_{\text{д}}^{\text{с}} + k_{\text{д}}^0}{k_{\text{неp}}^0}, \quad k_2 = \frac{1}{k_{\text{неp}}^0}.$$

Первый член знаменателя в формуле (7) уменьшается с увеличением температуры. Рассмотрим поведение второго слагаемого. Известно, что время жизни фосфоресценции для всех многоатомных углеводородов в ПММА практически не меняется при переходе от 4 к 77 К [12]. Это говорит о том, что значение $k_{\text{д}}'(T)$ в этом температурном диапазоне близко к нулю. Для бензофенона в ПММА такая слабая зависимость $\tau_{\text{фосф}}$ от T сохраняется вплоть до 230 К [13].

Очевидно, что в этом температурном диапазоне определяющую роль в зависимости вероятности захвата от температуры играет первое слагаемое. Поэтому с увеличением температуры вероятность захвата будет расти. В области температур, больших 230 К, константа скорости безызлучательной дезактивации начинает быстро расти [13]. Если этот процесс идет достаточно быстро, то и в целом второе слагаемое будет расти, что и приведет к уменьшению вероятности захвата. Когда же второй член знаменателя в формуле (7) начнет доминировать,

вероятность захвата будет падать с увеличением температуры, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3).

В области низких температур, когда вклад второго слагаемого мал, формулу (7) можно переписать в виде

$$P = \frac{1}{k_1 e^{\Delta E/kT} + 1}. \quad (8)$$

Эта формула была использована нами для обработки экспериментальных зависимостей в температурной области, в которой $P < P_{\max}$. Теоретические кривые (рис. 3), полученные в результате подгонки, изображены штриховыми линиями. Из полученных результатов следует, что величина дисперсии энергетических уровней молекул бензофенона, по которым идет миграция энергии электронного возбуждения, составляет порядка 450 см^{-1} .

Список литературы

- [1] Багнич С. А., Дорохин А. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1382—1386.
- [2] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера. М., 1987. С. 61—91.
- [3] Багнич С. А., Дорохин А. В. // ЖПС. 1991. Т. 54. № 6. С. 919—922.
- [4] Monberg E. M., Kopelman R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 57. P. 271—312.
- [5] Kopelman R., Monberg E. M., Ochs F. W. // Chem. Phys. 1977. V. 19. N 3. P. 413—427.
- [6] Ермолаев В. Л. // УФН. 1963. Т. 80. № 1. С. 3—40.
- [7] Jones P. F., Calloway A. R. // J. Chim. Phys. Suppl. 1970. V. 67. N 3. P. 110—115.
- [8] Jones P. F., Siegel S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. N 3. P. 1134—1140.
- [9] Melhuish N. H. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. N 328. Pt 12. P. 3384—3392.
- [10] Brown R., Lemaistre J.-P., Megel J., Pee Ph., Dupuy F., Kottis Ph. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 12. P. 5712—5726.
- [11] Pee Ph., Rebiere Y., Dupuy F., Brown R., Kottis Ph., Lemaistre J.-P. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 5. P. 959—964.
- [12] Graves W. E., Hofeldt R. H., McClynn S. P. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 1. P. 1309—1314.
- [13] Horie K., Morishita K., Mita J. // Macromolecules. 1984. V. 17. N 9. P. 1746—1750.

Институт физики им. Б. И. Степанова АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
23 августа 1991 г.