

УДК 535.37

© 1992

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАДАЧИ СФЕР ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ К ПРОБЛЕМЕ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

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

Рассмотрено применение понятия связности теории протекания к описанию процесса миграции энергии электронного возбуждения в неупорядоченных системах. Показана зависимость радиуса связности от свойств исследуемой системы и условий эксперимента для случая обменно-резонансного взаимодействия между молекулами. С помощью задачи сфер теории протекания на основании экспериментальных данных по миграции энергии триплетных возбуждений молекул бензофенона в твердых растворах этанола и полиметилметакрилата оценены значения эффективного борковского радиуса $L = 1.0 \text{ \AA}$, критического радиуса переноса энергии при $T = 77 \text{ K}$ $R_0 = 13.8 \text{ l}$, и величины разброса триплетных уровней молекул бензофенона в ПММА $\Delta E = 476 \text{ cm}^{-1}$.

Одним из основных в теории протекания является понятие связности, под которой понимают максимальное расстояние между частицами, где еще возможно их эффективное взаимодействие. Связностью определяется как распределение кластеров по размерам при любой заданной концентрации примеси, так и критическая концентрация, при которой возникает протекание [1].

В смешанных молекулярных кристаллах (этим системам посвящена большая часть существующих по этому вопросу работ) молекулы примеси могут находиться только в узлах кристаллической решетки. Поэтому миграция энергии в этих системах близка к задаче узлов теории протекания [2] и может быть промоделирована на решетке той или иной топологии в зависимости от структуры кристаллической матрицы и свойств взаимодействия между молекулами, например [3, 4].

В отличие от смешанных молекулярных кристаллов расположение примесных молекул в низкомолекулярных растворителях и полимерах может быть произвольным или почти произвольным. Поэтому миграция энергии в таких системах близка к задаче о протекании по случайным узлам [2]. Простейшей из этого класса задач является задача сфер [5].

В настоящей работе проведено исследование возможности применения задачи сфер теории протекания к описанным выше системам и определения с ее помощью параметров переноса энергии между молекулами одного сорта.

При исследовании транспорта энергии в неупорядоченных системах время прыжка между молекулами должно быть меньше времени жизни возбуждения. Именно конечное время жизни возбуждения определяет максимальную длину прыжка и вместе с ней эффективную топологию. Таким образом, в случае миграции энергии по примесным центрам условие связности для двух молекул может быть записано следующим образом:

$$t_{ij} < \tau, \quad (1)$$

где t_{ij} — время прыжка между молекулами i и j , τ — время жизни возбуждения.

В динамической перколяции [3], которая имеет место в реальных системах, связность, а следовательно и критическая концентрация, зависят от концентрации

ловушек и температуры. Такая зависимость наблюдалась как для смешанных кристаллов нафталина [6], так и для полимерных матриц, допированных сложными молекулами [7, 8]. В работе [9] показано: чтобы возбуждение, принадлежащее бесконечному кластеру, было захвачено ловушкой с вероятностью, близкой к единице, т. е. реализовался предельный случай сверхпереноса, условие связности для молекул, образующих бесконечный кластер, должно быть записано в следующем виде:

$$t_{ij} < S\tau, \quad (2)$$

где S — относительная концентрация ловушек, равная отношению концентрации акцептора к концентрации донора. При этом предполагается, что эффективность захвата возбуждения ловушкой близка к единице.

Для обменно-резонансного взаимодействия константа скорости переноса энергии между молекулами определяется формулой Декстера—Инокути—Хираяма [10]. Тогда условие (2) можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{\tau} < \frac{1}{\tau} S \exp\left(\frac{2R_0}{L} - \frac{2r_{ij}}{L}\right), \quad (3)$$

где r_{ij} — расстояние между молекулами i и j , R_0 — критический радиус переноса, L — эффективный борковский радиус.

В системах, в которых помимо геометрического беспорядка также имеет место энергетическая разупорядоченность электронных уровней молекул, на скорость миграции энергии большое влияние оказывает температура. Если у нас имеются две молекулы с разностью значений энергии электронного состояния ΔE , то условие связности для них с учетом (3) будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{\tau} < \frac{1}{\tau} S \exp\left(\frac{2R_0}{L} - \frac{2r_{ij}}{L}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (4)$$

где T — температура, k — постоянная Больцмана. Возникновение в правой части соотношения (4) бальцмановского фактора обусловлено тем, что связность подразумевает наличие возможности переноса энергии в обоих направлениях. Если мы рассматриваем всю совокупность молекул, по которым происходит транспорт энергии к ловушкам, то под ΔE понимается величина разброса энергетических уровней этих молекул.

Правая часть соотношения (4) может быть записана следующим образом:

$$K = \frac{1}{\tau} \exp\left(\frac{2R(T, S)}{L} - \frac{2r_{ij}}{L}\right), \quad (5)$$

$$R(T, S) = R_0(T) + \frac{L}{2} \ln S - \frac{L}{2} \frac{\Delta E}{kT}. \quad (6)$$

В формуле (6) R_0 записано в виде функции от температуры, поскольку критический радиус переноса энергии зависит от температуры через время жизни триплетного состояния. Из соотношений (4) и (5) видно, что условие связности будет выполнено, если

$$r_{ij} < R(T, S), \quad (7)$$

где $R(T, S)$ задается формулой (6). Величину $R(T, S)$ можно назвать радиусом связности. Как видно, он определяется свойствами системы (L , R_0 , ΔE) и условиями эксперимента (T и S).

Полученное нами условие связности (7) практически совпадает с условием связности для задачи сфер. Задача сфер формулируется следующим образом [5]. Пусть в пространстве имеется система центров, распределенных совершенно

хаотически и в среднем равномерно. Среднее число центров на единицу объема равно N . Вокруг каждого центра описана сфера с радиусом R . Две сферы считаются связанными друг с другом, если центр одной из них находится внутри другой. Другими словами условие связности для задачи сфер выглядит следующим образом:

$$r_{ij} < R, \quad (8)$$

где r_{ij} — расстояние между центрами i и j . Задача состоит в том, чтобы найти критическую концентрацию центров N_c , при которой возникает протекание по охватывающим сферам, т. е. возникает бесконечный кластер связанных друг с другом сфер. Возникновение протекания определяется параметром B , который представляет собой среднее число центров сфер, находящихся внутри одной сферы:

$$B = 4/3\pi NR^3. \quad (9)$$

Критическое значение B_c , при котором возникает протекание, равно 2.7 [5]. Следовательно, для критической концентрации формулу (9) можно записать в следующем виде:

$$2.7 = 4/3\pi N_c R^3. \quad (10)$$

Эта формула позволяет находить значение одного из параметров N_c и R , если известно значение другого.

Из сравнения формул (7) и (8) видно, что условие связности для задачи сфер практически эквивалентно условию связности для миграции энергии в исследуемых системах, если в качестве радиуса сфер брать радиус связности, определяемый формулой (6). Тогда на основании формулы (10) можно записать связь между радиусом связности $R(T, S)$ и критической концентрацией молекул $N_c(T, S)$:

$$2.7 = 4/3\pi N_c(T, S) R(T, S)^3. \quad (11)$$

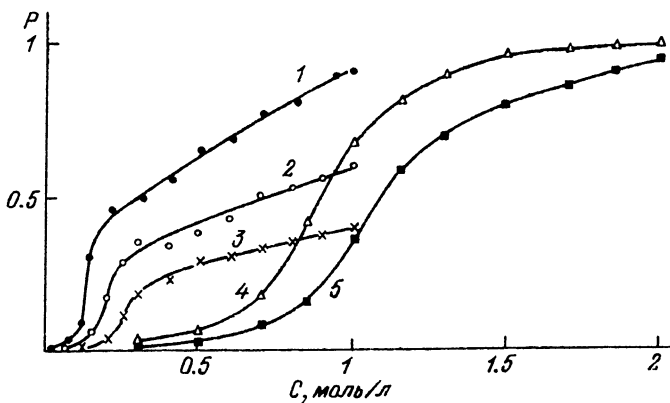
Согласно формуле (6), радиус связности линейно зависит от натурального логарифма относительной концентрации ловушек, причем наклон этой зависимости определяется значением эффективного боровского радиуса L . На рисунке представлены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации молекул бензофенона в этаноле при 125 К для различных концентраций акцептора (молекулы 1-бромнафталина). Вероятность захвата возбуждения ловушкой определяется следующим образом [4]:

$$P = \frac{I_A}{I_A + \alpha I_D}, \quad (12)$$

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. Согласно [9], зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации ловушек S в критической точке определяется формулой

$$P = S^{1/\delta}, \quad (13)$$

где δ — так называемый критический индекс, имеющий для трехмерного пространства значение 5. С помощью этого критерия были определены значения критической концентрации молекул бензофенона в этаноле для трех различных концентраций 1-бромнафталина. Величина $R(T, S)$ для каждого случая определялась с помощью формулы (11), исходя из значения критической концентрации (табл. 1). В результате обработки экспериментальных данных по формуле (6) было получено значение эффективного боровского радиуса для молекул бензофенона $L = 1.0$ Å. Найденная нами величина лежит в пределах значений эф-



Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона в этаноле (1—3) и ПММА (4, 5).

Относительная концентрация 1-бромнафталина: 1, 4, 5 — 10^{-2} , 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-4} . Температура, К: 1—3, 5 — 125, 4 — 200.

эффективного борковского радиуса для молекул бензофенона $L = 0.77—1.87 \text{ \AA}$, полученных в работах [10—13]. Абсолютные значения радиуса связности, полученные нами для бензофенона в этаноле при 125 К (см. табл. 1), заметно больше ожидаемых для обменно-резонансного взаимодействия [14]. Это можно объяснить, если учесть, что при $T = 125 \text{ К}$ этанол образует не твердую, а вязкую матрицу [15]. Незначительная диффузия самих молекул бензофенона в этом вязком растворе будет увеличивать значение радиуса связности.

Если известны значения $R(T, S)$ для двух температур, полученные при одном и том же значении S , то можно записать следующее соотношение:

$$R(T_1) - R(T_2) = R_0(T_1) - R_0(T_2) + \frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{L}{2} \quad (14)$$

На основании формулы Декстера—Инокути—Хираяма легко показать, что

$R_0(T_1) - R_0(T_2) = \frac{L}{2} \ln \frac{\tau(T_1)}{\tau(T_2)}$. Тогда формулу (14) можно переписать в виде:

$$R(T_1) - R(T_2) = \frac{L}{2} \ln \frac{\tau(T_1)}{\tau(T_2)} + \frac{L \Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (15)$$

Эта формула позволяет определить значение величины ΔE . На рисунке представлены зависимости вероятности захвата триплетных возбуждений ловушками от концентрации бензофенона в ПММА для двух температур. Поскольку в работе [7] нами показано, что для полимерных матриц теоретический критерий (13) неприменим, воспользуемся эмпирическим критерием $P(C_c) = 1/2$ [9]. Очевидно,

Таблица 1

Данные для определения величины эффективного борковского радиуса по формуле (6)

S	$C_c, \text{ M}$	$R, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$
10^{-2}	0.18	18.1	1.0
10^{-3}	0.22	16.9	1.0
10^{-4}	0.27	15.8	1.0

Таблица 2

Данные для определения ΔE и $R_0(T)$ по формулам (15) и (6)

T, K	C_c, M	R, A	τ, ms	$\Delta E, cm^{-1}$	$R_0, \text{Å}$
200	0.9	10.6	3.7	476	13.7
125	1.1	9.9	4.72	476	13.8

что величина ΔR менее зависит от способа определения критической концентрации, чем абсолютное значение $R(T, S)$. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Величина эффективного борковского радиуса $L = 0.77 \text{ Å}$, используемая в расчетах, взята из работы [13]. Полученное значение ΔE совпадает с величиной разброса триплетных уровней бензофенона, определенной нами в работе [16] на основании зависимости вероятности захвата от температуры. Используя полученное значение ΔE и известное значение S , можно оценить величину критического радиуса переноса $R_0(T)$ с помощью формулы (6) (табл. 2). Поскольку время жизни триплетного состояния бензофенона в ПММА при переходе от 77 к 125 К практически не меняется [17], то можно сказать, что $R_0(125 \text{ K}) = R_0(77 \text{ K})$. Полученное нами значение R_0 при 77 К для бензофенона в ПММА хорошо согласуется со значениями критического радиуса переноса, найденными для бензофенона в низкомолекулярных растворителях [10–13].

Таким образом, использование задачи сфер теории протекания позволяет на основании экспериментальных данных по миграции энергии в неупорядоченных системах оценивать параметры системы, определяющие эффективность миграции энергии в ней ($L, R_0, \Delta E$). С другой стороны, если известны свойства системы, можно определить критическую концентрацию примесных молекул, а следовательно, и ту область концентраций, при которых имеет место эффективная миграция энергии.

Список литературы

- [1] Hoshen J., Kopelman R., Monberg E. M. // J. Stat. Phys. 1978. V. 19. N 3. P. 219–242.
- [2] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. С. 126–183.
- [3] Kopelman R., Monberg E. M., Ochs F.W. // Chem. Phys. 1977. V. 19. N 3. P. 413–427.
- [4] Kopelman R., Monberg E. M., Ochs F. W. // Chem. Phys. 1977. V. 21. N 3. P. 373–383.
- [5] Pike G. E., Seager C. H. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 4. P. 1421–1434.
- [6] Ahlgren D. C., Kopelman R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V 77. N 1. P. 135–138.
- [7] Багнич С. А., Дорохин А. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1382–1386.
- [8] Багнич С. А., Дорохин А. В. // Ж. прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 6. С. 919–922.
- [9] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах. Пер. с англ. / Под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера. М., 1987. С. 61–91.
- [10] Inokuti M., Hiraajama F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 6. P. 1978–1989.
- [11] Hattori S., Kato Y. // J. Mol. Spectrosc. 1971. V. 39. N 2. P. 432–440.
- [12] Kobashi H., Morita T., Mataga N. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 20. N 4. P. 376–378.
- [13] Королев В. В., Грицан Н. П., Хмелинский И. В., Бажин Н. Н. // Хим. физ. 1987. Т. 6. № 7. С. 892–898.
- [14] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 296 с.
- [15] Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 431 с.
- [16] Багнич С. А., Дорохин А. В., Першукевич П. П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 504–508.
- [17] Horie K., Morishita K., Mita I. // Macromolecules. 1984. V. 17. N 9. P. 1746–1750.