

УДК 535.37

©1993

ПЕРКОЛЯЦИЯ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

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

Исследована миграция энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензальдегида в твердом растворе полиметилметакрилата в температурном диапазоне 125 – 250 К методом захвата на ловушках. При исследовании на скейлинг зависимостей вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в полиметилметакрилате получены значения критических индексов $\beta = 0.19$ и $\gamma = 1.9$. Наблюдаемое отклонение критических индексов от их теоретических значений объясняется микроскопической неоднородностью самой полимерной матрицы.

При исследованиях миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона в полиметилметакрилате (ПМА) в условиях стационарного возбуждения нами было получено значение критического индекса β , сильно отличающееся от теоретического значения для трехмерного пространства и близкое к теоретическому для двумерного случая [1,2]. Исследования миграции триплетных возбуждений бензофенона в твердом растворе этанола [2,3], в результате которых были получены значения критических индексов, совпадающие с теоретическими для трехмерного пространства, показали все же правомерность применения теории протекания к исследуемым неупорядоченным системам. Поэтому наблюдаемое значение критического индекса β для бензофенона в ПМА может быть обусловлено двумя факторами: во-первых, проявлением эффективно двумерной топологии взаимодействия между молекулами в случае возможной ориентационной упорядоченности их в системе, как это наблюдается в смешанных молекулярных кристаллах [4], а во-вторых, влиянием особенностей микроскопической организации полимерной матрицы. В работах [2,5] нами уже были высказаны некоторые положения в пользу второго фактора. Выяснению этого вопроса посвящена и настоящая работа, в которой использовалась система бензальдегид в ПММА.

При больших концентрациях примеси (порядка 1 – 2 М и более) в полимере могут возникать включения, представляющие собой чистое вещество примеси, достаточно большого объема (на микроскопическом уровне). В случае бензофенона, температура плавления которого составляет 48° С [6], формирование твердой структуры происходит при охлаждении образцов до комнатной температуры после их полимеризации. При этом не исключена возможность образования некой ориентационно упорядоченной структуры. В отличие от бензофенона бензальдегид при комнатной температуре представляет собой жидкость ($T_{пл} = -26° \text{С}$) [6].

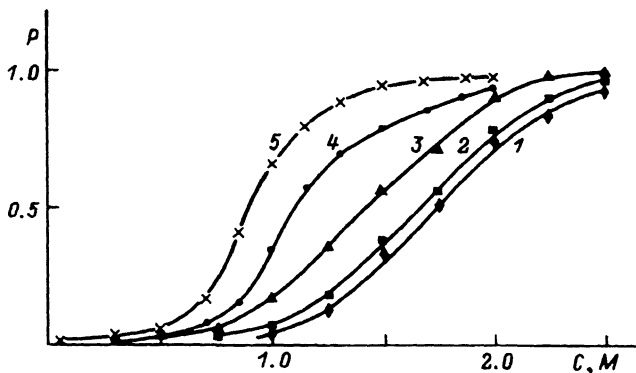


Рис. 1. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида (1-3) и бензофенона (4,5) в ПММА.

Относительная концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$.
Температура (К): 1,4 — 125; 2,5 — 200; 3 — 250.

Поэтому формирование твердой структуры в образцах с бензальдегидом в ПММА происходит при погружении их в жидкий азот. Чистый же бензальдегид при погружении в жидкий азот образует прозрачное стекло, т.е. аморфную структуру, в которой отсутствует как ориентационная, так и трансляционная упорядоченность. Таким образом, использование бензальдегида в качестве донора в исследуемых системах позволяет полностью исключить влияние первого из двух вышеперечисленных факторов.

Как и в работах [1,2], в качестве акцептора триплетных возбуждений использовался 1-бромнафталин. Бензальдегид и 1-бромнафталин очищались перегонкой в вакууме. Необходимое количество донора и акцептора растворялось в метилметакрилате. Инициатор полимеризации азо-изобутиронитрил добавлялся в метилметакрилат в концентрации 1 мг/мл. Полученный раствор обезгаживался в процессе не менее пяти циклов замораживание—откачка—размораживание. Полимеризация достигалась нагреванием образцов до 333 К в откаченных стеклянных кюветках в течение 72 ч. Регистрация спектров люминесценции образцов производилась на спектрометре СЛД-2. При определении концентрации учитывался объемный эффект при полимеризации метилметакрилата.

Методика исследования эффективности миграции методом захвата на ловушках описана в работе [1]. На рис.1 представлены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой (акцептором) от концентрации бензальдегида (донора) в ПММА для трех различных температур. Вероятность захвата возбуждения ловушкой определялась, согласно [7], 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 для формулы (1) оценивались по зависимости относительной интегральной по спектру интенсивности I/I_0 , где I — интенсивность фосфоресценции при данной температуре, а I_0 — интенсивность

Квантовые выходы фосфоресценции бензальдегида и 1-бромнафталина для различных температур

Соединение	Т, К			
	77	125	200	250
Бензальдегид	0.49	0.22	0.05	0.02
1-бромнафталин	0.14	0.14	0.14	0.12

при 77 К. Квантовые выходы для бензальдегида и 1-бромнафталина при $T = 77$ К взяты из работы [8]. Все значения квантовых выходов представлены в табл.1.

Относительная концентрация 1-бромнафталина, равная отношению концентрации акцептора к концентрации донора, во всех экспериментах составляла $S = 10^{-2}$. На рис. 1 представлены также аналогичные зависимости для бензофенона в ПММА, полученные в тех же условиях в работе [2].

Для сравнения характера кривых, описывающих зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора, полученные для бензальдегида и бензофенона в ПММА, на рис. 2 представлены универсальные зависимости (т.е. зависимости от приведенной концентрации донора C/C_c) для миграции энергии. Значение критической концентрации донора C_c для каждой зависимости определялось с помощью эмпирического критерия $P(C_c) = 0.5$ [9]. Из этого рисунка видно, что зависимости, полученные для бензальдегида в ПММА при различных температурах, хорошо согласуются не только между собой (что, согласно [9], и следовало ожидать), но и с зависимостями, полученными для бензофенона в ПММА.

В основе кластерной модели миграции энергии лежат математические функции P_∞ (мощность бесконечного кластера) и среднее число молекул в конечном кластере I_{cp} . Зависимость этих величин от концентрации

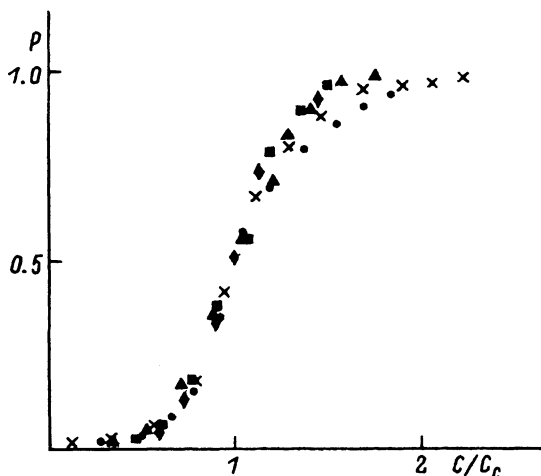


Рис. 2. Универсальные зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис.1.

Теоретические и экспериментальные значения критических индексов β и γ

	β	α
	Теория	
Двумерное пространство	0.14	2.1
Трехмерное пространство	0.41	1.7
	Эксперимент	
Бензофенон в этаноле	0.41	1.8
Бензофенон в ПММА	0.18	1.8
Бензальдегид в ПММА	0.19	1.9

двоора определяется скейлинговыми соотношениями [10]

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

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

где β и γ — критические индексы, зависящие только от размерности пространства. Их теоретические значения [10,11] приведены в табл.2.

В рамках модели сверхпереноса показано [9,12], что вероятность захвата возбуждения ловушкой выше порога протекания определяется мощностью бесконечного кластера

$$P(C/C_c) = \bar{P}_\infty(C/C_c) \sim |1 - C/C_c|^\beta, \quad C/C_c \gg 1, S \ll 1. \quad (4)$$

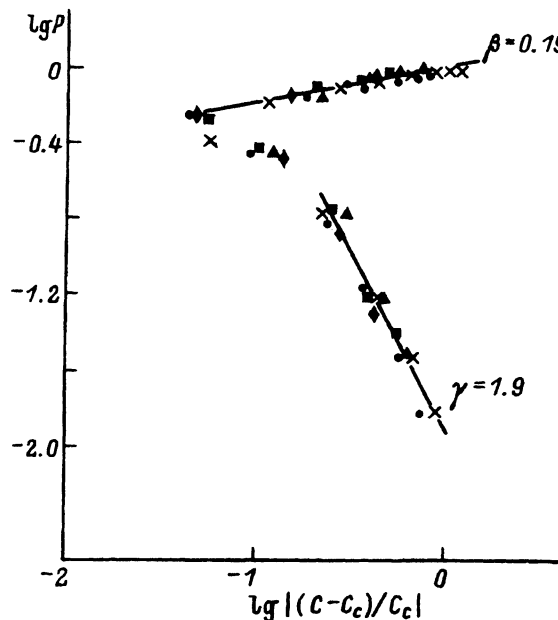


Рис. 3. «Скейлинговые» зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис.1.

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

$$P(C/C_c) \sim I_{cp}(C/C_c) \sim |1 - C/C_c|^{-\gamma}, \quad C/C_c \ll 1, S \ll 1. \quad (5)$$

На рис. 3 представлены «скейлинговые» зависимости для миграции энергии по триплетным уровням бензальдегида и бензофенона в ПММА. И в этом случае наблюдается совпадение всех кривых в широкой области приведенной концентрации. «Скейлинговые» зависимости демонстрируют наличие ливневых участков при концентрациях, значительно больших и значительно меньших критической. По наклону прямых, построенному методом наименьших квадратов по экспериментальным данным, были получены значения критических индексов β и γ . В табл. 2 приведены также значения критических индексов, полученные нами для бензофенона в этаноле [3] и бензофенона в ПММА [1,2]. Как видно из рис. 2, 3 и табл. 2, переход от бензофенона к бензальдегиду в растворе ПММА не ведет к какому-либо существенному изменению характера кривых, описывающих зависимость вероятности захвата возбуждения акцептором от концентрации донора. Для бензофенона и бензальдегида в ПММА наблюдаются одинаковые значения критического индекса β , сильно отличающиеся от теоретического для трехмерного пространства. Следует заметить также, что одна из зависимостей, представленных на рис. 1-3, была получена при температуре, превышающей температуру плавления бензальдегида, что полностью исключает возможность существования твердых ориентационно упорядоченных молекулярных структур донора.

Таким образом, полученные данные, а также результаты работ [2,5] позволяют сделать вывод о том, что сильное отклонение значения критического индекса β от теоретического для трехмерного пространства, наблюдаемое в полимерных матрицах, активированных сложными молекулами, обусловлено микроскопической неоднородностью самой полимерной матрицы.

Список литературы

- [1] Багнич С.А., Дорохин А.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1382-1386.
- [2] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 9. С. 2867-2873.
- [3] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. // ФТТ. Наст. вып. С. 0000-0000.
- [4] Ahlgren D.C., Kopelman R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. N 1. P. 135-138.
- [5] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3475-3479.
- [6] Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия, 1964. Т. 2.
- [7] Kopelman R., Monberg E.M. Ochs F.W. // Chem. Phys. 1977. V. 19. N 3. P. 413-427.
- [8] Ермолаев В.Л. // УФН. 1963. Т. 80. № 1. С. 3-40.
- [9] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах: Пер.англ. / Под ред. В.М.Аграновича и Р.М.Хохштрассера. М., 1987. С. 61-91.
- [10] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 126-183.
- [11] Stauffer D. // Phys. Rep. 1979. V. 54. N 1. P. 1-74.
- [12] Hoshen J., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 7. P. 2817-2823.

Институт молекулярной и атомной
физики АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
24 ноября 1992 г.