

УДК 535.37

©1994

ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА ПЕРКОЛЯЦИЮ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

С.А.Багнич

Методом захвата на ловушках в условиях стационарного возбуждения исследована миграция энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензальдегида в твердых растворах этанола и толуола. Для системы бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле получены значения критических индексов $\beta = 0.41$ и $\gamma = 1.7$, совпадающие с теоретическими значениями, полученными в рамках теории протекания для трехмерного пространства. Переход к твердому раствору в толуоле приводит к изменению характера зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида и значения критического индекса β . Полученные результаты наряду с результатами экспериментов по миграции триплетных возбуждений бензальдегида в полиметилметакрилате указывают на сильное влияние микроскопической неоднородности матриц на перколяционные процессы, протекающие в ней.

Исследования миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона в этаноле [1,2] и полиметилметакрилате (ПММА) [2,3] показали, что переход от раствора в этаноле к раствору в ПММА ведет к сильному изменению как зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора, так и значений критических. В работе [2] сказано, что такое поведение может быть связано с двумя факторами: 1) с проявлением эффективно двумерной топологии взаимодействия между молекулами донора в случае их ориентационной упорядоченности в системе, 2) с влиянием особенностей микроскопической организации полимерной матрицы. Использование в качестве донора бензальдегида позволило полностью исключить возможное влияние первого из двух выше названных факторов. В результате исследований миграции триплетных возбуждений бензальдегида в ПММА [4] были получены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора, хорошо согласующиеся с аналогичными зависимостями для бензофенона-1-бромнафталин в ПММА. Данный факт позволил сделать вывод о том, что отклонение значения критического индекса β от теоретического для трехмерного пространства, наблюдаемое в полимерных матрицах, обусловлено микроскопической неоднородностью самой матрицы.

Целью настоящей работы является исследование миграции триплетных возбуждений бензальдегида в твердых растворах различных низкомолекулярных растворителей и сравнение полученных результатов с результатами экспериментов, проведенных в ПММА [4].



Рис. 1. Спектры люминесценции системы бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле при $T = 100$ К.

Относительная концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$. Концентрация бензальдегида: 1 — 1, 2 — 2.75, 3 — 4 М. $\lambda_b = 360$ nm.

В работе исследовалась система бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле и толуоле. Бензальдегид и 1-бромнафталин очищались перегонкой в вакууме. Необходимое количество указанных веществ растворялось в этаноле или толуоле. Полученный раствор обезгаживался в процессе не менее пяти циклов замораживание-откачка-размораживание. При определении концентрации учитывалось изменение объема образцов при замораживании.

Регистрация спектров производилась на спектрометре СДЛ-2.

В результате исследования миграции триплетных возбуждений бензофенона в этаноле при $T = 125$ К были получены значения критических индексов, совпадающие с теоретическими для трехмерного пространства [1]. Однако значение радиуса связности, определенное на основании задачи охватывающих сфер теории протекания [5], при этом оказалось заметно больше ожидаемого для обменно-резонансного взаимодействия [6]. Это объяснялось в работе [5] тем, что при $T = 125$ К этанол образует не твердую, а вязкую матрицу [7]. Так, при 125 К вязкость этанола составляет порядка 10^3 Р, тогда как принято считать, что твердому телу соответствует значение вязкости 10^{13} Р [7]. Поэтому незначительная диффузия самих молекул бензофенона в этом вязком растворе будет увеличивать значение радиуса связности. Использование бензальдегида в качестве донора позволяет провести исследования при температурах, близких к 77 К, т.е. в условиях, когда этанол образует твердую матрицу.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции системы бензальдегид-1-бромнафталин в толуоле для различных концентраций донора при температуре 100 К. При незначительных концентрациях донора в системе спектр люминесценции образцов совпадает со спектром его фосфоресценции. При увеличении концентрации молекул донора в длинноволновой части спектра возникает свечение, соответствующее

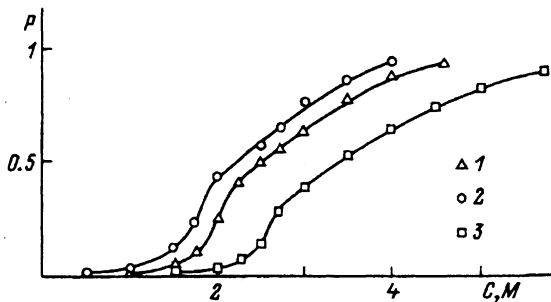


Рис. 2. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в этаноле.

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

Значения квантовых выходов фосфоресценции бензальдегида и 1-бромнафталина

T, К	Бензальдегид		1-Бромнафталин	
	в этаноле	в толуоле	в этаноле	в толуоле
77	0.49	0.49	0.14	0.14
100	0.15	-	0.14	-
110	-	0.12	-	0.12

фосфоресценции 1-бромнафталина, что указывает на наличие миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням донора и захват ее ловушками. Эффективность миграции энергии электронного возбуждения можно оценивать по вероятности захвата возбуждения ловушкой, которая, согласно [8], определяется через интенсивность свечения донора и акцептора 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; I_A , I_D — интегральные по спектру интенсивности свечения акцептора и донора соответственно. Квантовые выходы фосфоресценции бензальдегида и 1-бромнафталина при $T = 77$ К известны [9] и приведены в табл. 1. Для других температур значения квантовых выходов оценивались по температурной зависимости интенсивности свечения образцов с низкой концентрацией ($\sim 10^{-2}$ М) примесных молекул (табл. 1).

На рис. 2 показаны зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в этаноле для двух температур и двух значений относительной концентрации ловушек S , равной отношению их концентрации к концентрации донора.

В рамках кластерной модели миграции энергии [10] показано, что в случае сверхпереноса вероятность захвата возбуждения ловушкой при концентрациях, больших критической, C_c определяется мощностью бесконечного кластера \bar{P}_∞

$$P = \bar{P}_\infty, \quad C \gg C_c, \quad S \ll 1. \quad (2)$$

Таблица 2

Теоретические и экспериментальные значения критических индексов β и γ

	Теория		Эксперимент			
	$d = 2$	$d = 3$	бензальдегид в этаноле	бензальдегид в ПММА	бензальдегид в толуоле	бензальдегид в этаноле+Al ₂ O ₃
β	0.14	0.41	0.41	0.19	0.13	0.26
γ	2.1	1.7	1.7	1.9	1.7	1.7

Ниже порога протекания вероятность захвата связана со средним числом молекул в кластере I_{av}

$$P \sim I_{av}C \ll C_c, \quad S \ll 1. \quad (3)$$

В свою очередь зависимость величин \bar{P}_∞ и I_{av} от концентрации донора определяется скейлинговыми соотношениями [11]

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

$$I_{av} \sim |C/C_c - 1|^{-\gamma}, \quad (5)$$

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

В динамической перколяции [12] C_c , I_{av} и \bar{P}_∞ зависят не только от связности, но и от концентрации ловушек и температуры. Однако в [13] показано, что в модели кластера с уткой можно избежать этой зависимости при использовании приведенной концентрации C/C_c (в этом случае говорят об универсальных зависимостях)

$$P(C/C_c) = \bar{P}_\infty(C/C_c) \sim |(C/C_c) - 1|^\beta, \quad C/C_c \gg 1, \quad (6)$$

$$P(C/C_c) \sim I_{av}(C/C_c) \sim |(C/C_c) - 1|^{-\gamma}, \quad C/C_c \ll 1. \quad (7)$$

На рис. 3,4 представлены универсальные и скейлинговые зависимости для миграции энергии. При построении этих зависимостей выбор критической концентрации производился с помощью теоретического критерия в предположении, что миграция энергии в данной системе носит трехмерный характер [13]

$$P = S^{1/\delta}, \quad C = C_c, \quad (8)$$

где

$$\delta = 1 + \gamma/\beta.$$

Зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора для системы бензальдегид-1-бромнафталин (рис. 2,3) сильно отличаются от аналогичных зависимостей для системы бензофенон-1-бромнафталин в этаноле, полученных при $T = 125$ К [1]. Это различие можно объяснить следующим образом. Как уже было сказано выше, этанол при 125 К образует не твердую, а вязкую матрицу. Поэтому в области низких концентраций, когда время нахождения возбуждения на одной молекуле достаточно велико, диффузия самих молекул ведет к увеличению радиуса связности и, следовательно, к увеличению вероятности захвата. С ростом концентрации время пребывания возбуждения на молекуле донора уменьшается, что ведет к уменьшению вклада диффузии молекул в вероятность переноса энергии между ними. При достаточно больших концентрациях донора молекулы за время пребывания на них возбуждений практически не меняют своего положения и в системе реализуется ситуация, характерная для твердой матрицы. Все это и ведет, по нашему мнению, к изменению зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора. К сожалению, низкая растворимость бензофенона

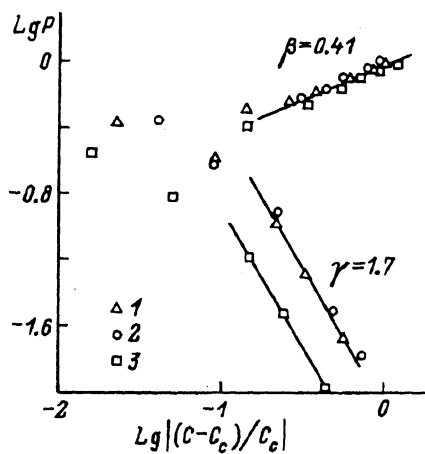
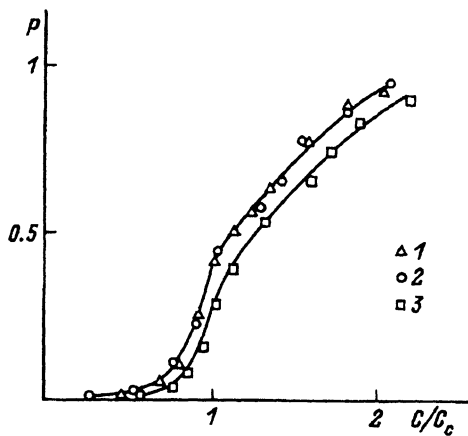


Рис. 3. Универсальные зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 2.

Рис. 4. Скейлинговые зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 2.

в твердом растворе этанола не позволяет провести исследования при температуре жидкого азота.

Из рис. 3,4 видно, что универсальностью обладают зависимости, полученные для разных температур при одной и той же концентрации ловушек. Зависимости, полученные для различных концентраций ловушек, вблизи критической концентрации не совпадают. Возможно, это связано с тем, что в трехмерном пространстве значение критического индекса δ (см. формулу (8)) значительно меньше, чем для двумерного ($\delta_3 = 5$, а $\delta_2 = 17$). В результате в трехмерном пространстве в отличие от двумерного значение вероятности захвата возбуждения ловушкой в критической точке сильно зависит от концентрации ловушек.

Скейлинговые зависимости (рис. 4) демонстрируют наличие линейных участков с одинаковыми углами наклона при концентрациях, значительно больших и значительно меньших критической. Значения критических индексов, полученные из наклона линейных участков, совпадают с теоретическими значениями для трехмерного пространства (табл. 2). Это указывает на соответствие экспериментальных данных кластерной модели миграции энергии в неупорядоченных системах и подтверждает вывод работы [14] о том, что кластерная модель дает наиболее адекватное описание зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора.

При исследовании миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензальдегида в ПММА [4] были получены зависимости вероятности захвата от концентрации бензальдегида (одна из этих зависимостей представлена на рис. 5), заметно отличающиеся от зависимостей, приведенных на рис. 2. При этом значение критического индекса β сильно отличается от теоретического для трехмерного пространства (рис. 6, табл. 2). В работе [2] уже обсуждались особенности строения аморфного полимера и возможное влияние их на перколяционные процессы. Согласно модели Йеха [15], аморфный полимер состоит из связанных между собой зерен (доменов) диаметром

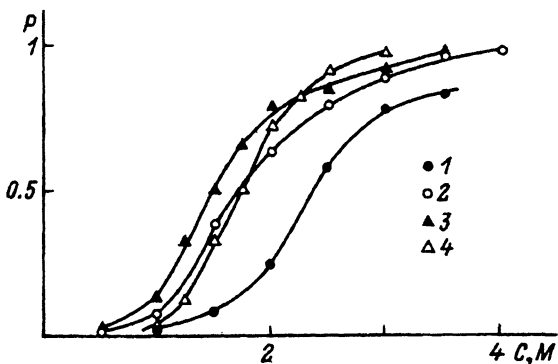


Рис. 5. Зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в толуоле (1,3), этаноле с Al_2O_3 (2) и ПММА (4). Относительная концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$. Температура (К): 1 — 77, 2 — 100, 3 — 110, 4 — 125.

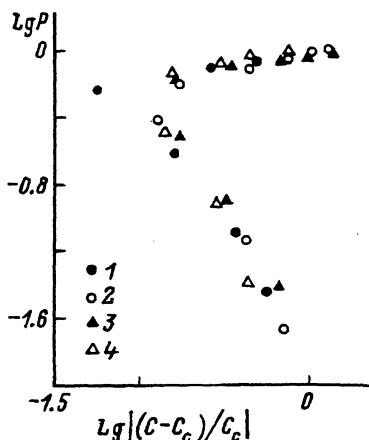


Рис. 6. Скейлинговые зависимости для миграции энергии.

Обозначения те же, что и на рис. 5.

4–10 nm. В центре зерен находятся упорядоченные области с более или менее параллельными участками цепей размером 2–4 nm. Упорядоченная область окружена пограничной областью, включающей в себя концы, петли и складки цепей. Пространство между зернами заполнено неупорядоченными клубками макромолекул. Примесные молекулы в аморфных полимерах концентрируются преимущественно в неупорядоченных областях, имеющих наибольший свободный объем. Практически такое распределение примесных молекул в полимерной матрице может привести к реализации в ней так называемой ограниченной перколяции с промежуточной транспортной размерностью $2 < d_{tr} < 3$, модель которой рассмотрена в работе [16].

На рис. 5 представлены также зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в твердом растворе толуола. Из рис. 5,6 видно, что эти зависимости отличаются от аналогичных зависимостей для раствора в этаноле. В отличие от этанола толуол при замораживании в наших экспериментах давал не прозрачную, а матовую матрицу, что указывает на наличие в ней неоднородностей, на которых происходит рассеивание света. Присутствие в матрице толуола микроскопической неоднородности и приводит, по нашему мнению, к изменению характера зависимости. Ясно, что размеры неоднородностей, возникающих в матрице толуола при замораживании, значительно больше размеров таковых в аморфном полимере (порядка длины волны света и более).

Мы попытались создать неоднородность в матрице, введя в этанол частицы Al_2O_3 размером 2 μ . Концентрация частиц составляла 10 % от объема матрицы. Как видно из рис. 5,6, добавление в однородную матрицу нерастворимых частиц привело к заметному изменению как характера зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора, так и значения критического индекса β (табл. 2). Из всего вышесказанного можно сделать следующий вывод.

Экспериментальные результаты, полученные для системы бензальдегид-1-бромнафталин в твердом растворе этанола, полностью согласуются с результатами кластерной модели миграции энергии для трехмерного пространства. Исследование миграции энергии триплетных возбуждений в различных матрицах показало, что свойства матрицы оказывают большое влияние на процессы перколяции, проходящие в ней. Поэтому эксперименты по миграции энергии в условиях стационарного возбуждения наряду с исследованиями прямого переноса энергии [17-19] и экситонных реакций [20-22] позволяют получать информацию о топологии твердых тел.

Список литературы

- [1] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. // ФТТ. Т. 35. № 8. С. 2065-2070.
- [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. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1382-1386.
- [4] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. // ФТТ. Т. 35. № 8. С. 2071-2075.
- [5] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3475-3479.
- [6] Королев В.В., Грицан Н.П., Хмелинский И.В., Бажин Н.Н. // Хим. Физ. 1987. Т. 6. № 7. С. 892-898.
- [7] Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л., 1952. 431 с.
- [8] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. // Chem. Phys. 1977. V. 21. N 3. P. 373-383.
- [9] Ермолаев В.Л. // УФН. Т. 80. 1963. № 1. С. 3-40.
- [10] Hoshen J., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 3. P. 219-242.
- [11] Stauffer D. Introduction to percolation theory. New York-London: Taylor & Francis, 1985. 420 p.
- [12] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. // Chem. Phys. 1977. V. 19. N 3. P. 413-427.
- [13] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах: Пер. англ. / Под ред. В.М. Аграновича и Р.М. Хохштрассера. М.: Наука, 1987. С. 61-91.
- [14] Багнич С.А., Дорохин А.В. // ФТТ (в печати).
- [15] Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 240 с.
- [16] Parris P.E. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 4. P. 2416-2421.
- [17] Levitz P., Drake J.M., Klafter J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 8. P. 5224-5236.
- [18] Kost S.H., Breuer H.D. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 4. P. 480-484.
- [19] Dewey T.G. // Assoumts Chem. Res. 1992. V. 25. N 4. P. 195-200.
- [20] Kopelman R., Parus S., Prasad J. // Chem. Phys. 1988. V. 128. N 1. P. 209-217.
- [21] Harmon L.A., Kopelman R. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. N 9. P. 3454-3461.
- [22] Kopelman R., Li C.S., Shi Z.-Y. // J. Lum. 1990. V. 45. N 1-6. P. 40-42.

Институт молекулярной и
атомной физики АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
3 июня 1993 г.