

УДК 535.37

©1995

## МИГРАЦИЯ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ БЕНЗАЛЬДЕГИДА В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ НАТРИЕВО-БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

*С.А.Багнич, П.П.Першукевич*

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,  
220072, Минск, Белоруссия  
(Поступила в Редакцию 26 апреля 1995 г.)

Исследована миграция энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензальдегида в этанольном растворе в пористом натриево-боросиликатном стекле методом захвата на ловушки в условиях стационарного возбуждения. Получены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора для различных температур и концентраций ловушек. Анализ зависимостей на универсальность и скейлинг показал существенные различия между данными зависимостями и аналогичными зависимостями, полученными для твердого раствора в этаноле.

В результате анализа миграции энергии электронного возбуждения в неупорядоченных системах в представлениях кластерной модели и модели Блумена-Силби [1,2] нами было показано, что при использовании низкомолекулярных растворителей, образующих при замораживании однородную матрицу, экспериментальные результаты хорошо описываются в рамках теории протекания [3]. Так, для бензальдегида в твердом растворе этанола на основании экспериментальных данных по миграции энергии были получены значения критических индексов, совпадающие с теоретическими значениями для случая трехмерного пространства [1,2].

В то же время при исследовании миграции триплетных возбуждений бензальдегида и бензофенона в неоднородных матрицах [4] и аморфных полимерах [5,6] наблюдалось существенное отклонение экспериментальных значений вышеуказанных параметров от теоретических. В работах [1,7] были рассмотрены возможные механизмы влияния микроскопической структуры матрицы на перколяцию энергии электронного возбуждения в неупорядоченных системах.

Целью настоящей работы является изучение влияния топологии пористой системы натриево-боросиликатного стекла на миграцию триплетных возбуждений сложных молекул.

В качестве матриц использовались образцы пористого стекла, полученные выщелачиванием натриево-боросиликатного стекла [8]. В представлении модели хаотически расположенных сфер [9] они обладают следующими характеристиками: средний диаметр пор — 70 Å, концентрация —  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , удельная поверхность —  $150 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , суммарный объем пор  $0.25\text{--}0.27 \text{ см}^3/\text{см}^3$ .

Как и в предыдущих работах, в качестве донора энергии использовался бензальдегид, а в качестве акцептора — 1-бромнафталин. Бензальдегид и 1-бромнафталин очищались перегонкой в вакууме. Образцы пористого стекла, выдержанные перед использованием в вакуумном шкафу в течение 1 часа при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , помещались в раствор этанола, содержащий необходимое количество вещества. После обезгаживания в процессе не менее пяти циклов замораживание–откачка–размораживание образцы оставались в запаянной кювете в течение суток. Затем стекла извлекались из раствора, обмывались в чистом этаноле, обсушивались и помещались в кювету, из которой откачивался воздух. При определении концентрации учитывалось изменение объема раствора при замораживании.

Регистрация спектров люминесценции производилась на спектрометре СДЛ-2.

В работе [10] при заполнении пор натриево-боросиликатного стекла бензальдегидом наблюдалось увеличение интенсивности свечения аморфного бензальдегида и уменьшение скорости затухания его фосфоресценции. Нами были предложены возможные механизмы, приводящие к наблюдаемым эффектам. Одним из таких механизмов является уменьшение эффективности тушения триплетных возбуждений бензальдегида ловушками. Для выяснения данного вопроса были получены спектры свечения систем «бензальдегид–1-бромнафталин» и «бензальдегид–1-бромнафталин в пористом стекле» для различных значений относительной концентрации 1-бромнафталина. В таблице представлены значения доли фосфоресценции 1-бромнафталина в общем спектре свечения обеих систем. Из таблицы 1 и рис. 1 видно, что при введении бензальдегида в пористую матрицу доля свечения акцептора уменьшается. Этот эффект растет с уменьшением концентрации 1-бромнафталина.

Спектр фосфоресценции бензальдегида в этанольном растворе ( $C = 0.01 \text{ mole/l}$ ), заполняющем поры матрицы, при температуре жидкого азота полностью совпадает со спектром бензальдегида в твердом растворе этанола. С увеличением концентрации бензальдегида наблюдается смещение спектров его фосфоресценции в длинноволновую область. Механизм данного процесса подробно описан нами в

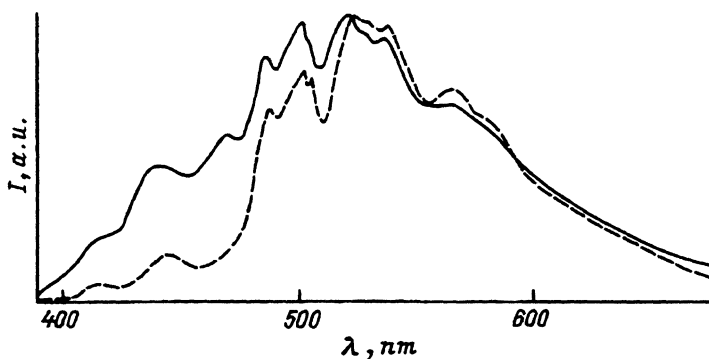


Рис. 1. Спектры свечения систем «бензальдегид–1-бромнафталин» (штриховая линия) и «бензальдегид–1-бромнафталин в натриево-боросиликатном стекле» (сплошная линия) при температуре 77 К.

Относительная концентрация 1-бромнафталина  $S = 10^{-3}$ .  $\rho_{ex} = 350 \text{ nm}$ .

Доля фосфоресценции 1-бромнафталина в спектрах свечения систем «бензальдегид-1-бромнафталин» и «бензальдегид-1-бромнафталин в пористом натриево-боросиликатном стекле» при  $T = 77$  К для различных значений относительной концентрации 1-бромнафталина  $S$

$S$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
Бензальдегид-1-бромнафталин	1	0.87	0.38
Бензальдегид-1-бромнафталин в пористом стекле	0.93	0.5	0.005

работе [11]. Совпадение положения максимумов полос в спектрах фосфоресценции бензальдегида в этаноле и бензальдегида в этанольном растворе в пористом стекле (см. рис. 2) указывает на равенство концентраций бензальдегида в обеих системах. В то же время из рис. 2 видно, что в пористом стекле спектры имеют более размытую структуру. Данный факт указывает на увеличение величины неоднородного уширения уровней энергии, обусловленное, вероятно, взаимодействием молекул бензальдегида со стенками матрицы.

Методика исследования эффективности миграции методом захвата на ловушках подробно описана нами в работах [1,2]. На рис. 3 представлены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида для различных температур и концентраций 1-бромнафталина. Вероятность захвата возбуждения ловушкой определялась, согласно [12], через интенсивности свечения донора и акцептора следующим образом:

$$P = \frac{I_A}{I_A + \alpha I_D}, \quad (1)$$

где  $\alpha = q_A/q_D$ ,  $q_A$  и  $q_D$  — соответствующие квантовые выходы;  $I_A$ ,  $I_D$  — интегральные (по спектру) интенсивности свечения акцептора и донора соответственно. Квантовые выходы фосфоресценции бензальдегида

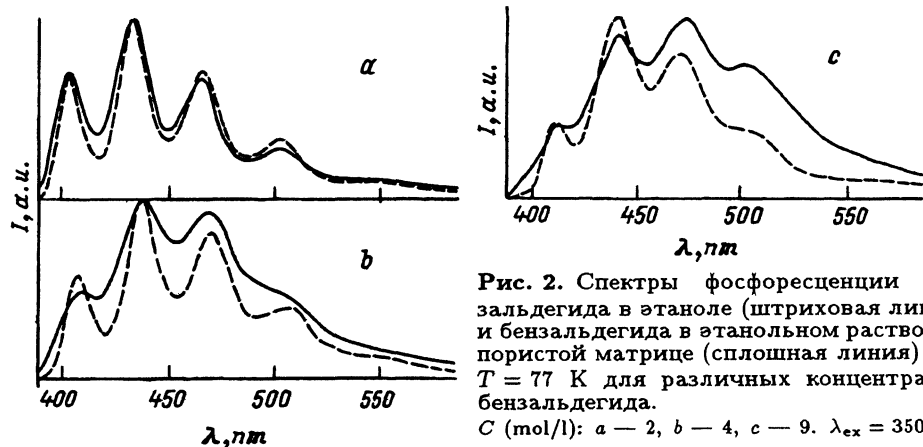


Рис. 2. Спектры фосфоресценции бензальдегида в этаноле (штриховая линия) и бензальдегида в этанольном растворе в пористой матрице (сплошная линия) при  $T = 77$  К для различных концентраций бензальдегида.

$C$  (mol/l): а — 2, б — 4, с — 9.  $\lambda_{ex} = 350$  nm.

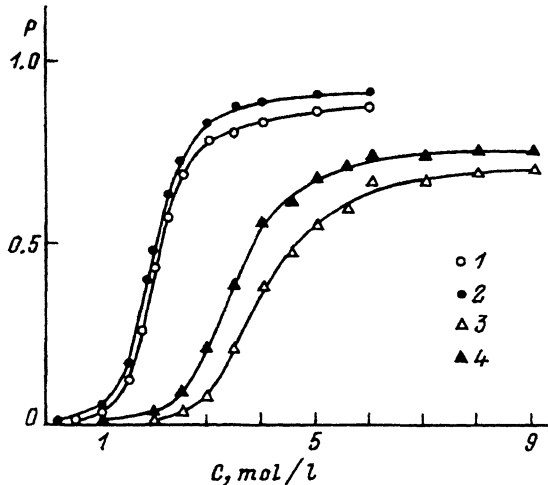


Рис. 3. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в пористом натриево-боросиликатном стекле.

$T$  (К): 1,3 — 100, 2,4 — 77.  $S$ : 1,2 —  $10^{-2}$ , 3,4 —  $10^{-3}$ .

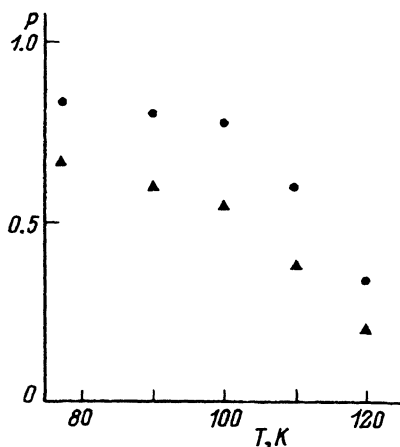


Рис. 4. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от температуры.

Кружки соответствуют образцу с концентрацией бензальдегида  $C = 3 \text{ mol/l}$  и относительной концентрацией 1-бромнафталина  $S = 10^{-2}$ , треугольники — образцу с концентрацией бензальдегида  $C = 5 \text{ mol/l}$  и концентрацией 1-бромнафталина  $S = 10^{-3}$ .

и 1-бромнафталина при  $T = 77 \text{ K}$  известны из работы [13]. Для других температур значения квантовых выходов определялись по температурной зависимости интегральной интенсивности свечения (см. работу [10]). Для каждой зависимости относительная концентрация акцептора, равная отношению концентрации акцептора к концентрации донора, является постоянной величиной.

Характерной особенностью полученных зависимостей является увеличение критической концентрации доноров с увеличением температуры. Нами были получены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от температуры для двух концентраций бензальдегида и 1-бромнафталина, демонстрирующие монотонное уменьшение вероятности захвата в температурном диапазоне 77–120 К (рис. 4). Аналогичное поведение уже наблюдалось для бензофенона в полиметилметакрилате, в области температур, больших 230 К [14]. В работе [14] показано, что ход температурной зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой определяется двумя факторами, а именно, во-первых, температурной зависимостью константы скорости внутримолекулярной дезактивации триплетного состояния донора и, во-вторых, температурной зависимостью константы скорости переноса энергии на ловушки в условиях неоднородного уширения электронных уровней донора. Обе эти константы растут с увеличением температуры. Однако влияние их на величину вероятности захвата противоположное. В условиях быстрого роста константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния с температурой вероятность захвата может уменьшаться (см. работу [14]).

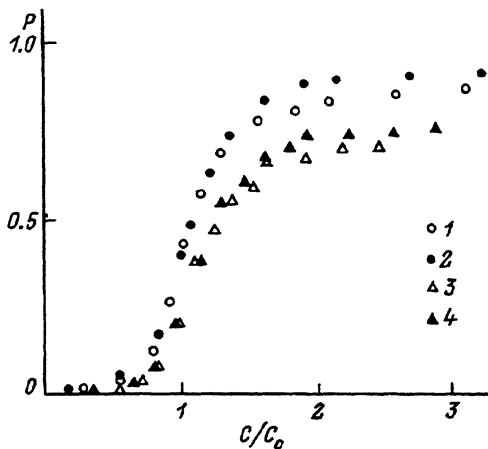


Рис. 5. Универсальные зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 3. Сплошные кривые соответствуют аналогичным зависимостям для системы «бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле» [1,2].

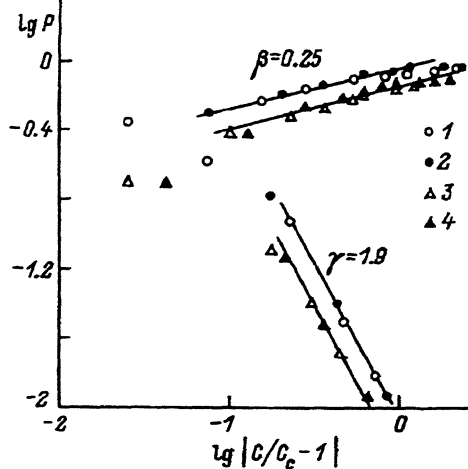


Рис. 6. Скейлинговые зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 3.

Из рис. 3 также видно, что для исследуемой системы значение вероятности захвата возбуждения ловушкой с ростом концентрации донора стремится к некоторому  $P_{\max} < 1$ , причем значение  $P_{\max}$  уменьшается с уменьшением концентрации ловушек. Такое поведение можно объяснить наличием молекул, изолированных от системы донора, по которой происходит миграция энергии. Изоляция может быть обусловлена либо более низким положением энергетического уровня, либо меньшим временем жизни возбужденного состояния. Обе эти ситуации могут иметь место для тех молекул бензальдегида, которые непосредственно взаимодействуют со стенками матрицы.

В кластерной модели миграции энергии в условиях сверхпереноса [15,16] зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора  $C$  определяется следующими скейлинговыми соотношениями:

$$P(C/C_c) \sim |C/C_c - 1|^\beta, \quad C/C_c \gg 1, \quad (2)$$

$$P(C/C_c) \sim |C/C_c - 1|^{-\gamma}, \quad C/C_c \ll 1, \quad (3)$$

где  $C_c$  — критическая концентрация, при которой в системе возникает протекание по молекулам донора,  $\beta$  и  $\gamma$  — критические индексы, зависящие от размерности пространства:  $\beta_2 = 0.14$ ,  $\beta_3 = 0.41$ ,  $\gamma_2 = 2.1$ ,  $\gamma_3 = 1.7$  [3,17]. Использование приведенной концентрации донора  $C/C_c$  позволяет избежать зависимости от связности, температуры и концентрации ловушек, имеющей место в условиях динамической перколяции [18]. В этом случае говорят об универсальных зависимостях  $P$  от  $C/C_c$ . Вблизи порога протекания вероятность захвата определяется формулой

$$P = S^{1/\delta}, \quad C = C_c, \quad S \ll 1, \quad (4)$$

где  $S$  — относительная концентрация акцептора,  $\delta = 1 + \gamma/\beta$  — критический индекс, имеющий следующие значения:  $\delta_2 = 17$ ,  $\delta_3 = 5$  [3,17].

На рис. 5 и 6 представлены универсальные и скейлинговые зависимости для миграции энергии в исследуемой системе. При построении этих зависимостей выбор критической концентрации производился с помощью формулы (4) в предположении, что миграция энергии носит трехмерный характер. Из этих рисунков видно, что универсальностью обладают только зависимости, полученные при разных температурах для одной и той же концентрации ловушек. Для сравнения на рис. 5 представлены кривые, полученные в результате обработки экспериментальных зависимостей для системы «бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле» [1,2] и хорошо согласующиеся с теоретическими данными. Наблюдается существенное различие между указанными зависимостями, особенно в области концентраций, больших критической.

Все скейлинговые зависимости демонстрируют наличие линейных участков с одинаковыми углами наклона при концентрациях, значительно больших и значительно меньших критической. Однако значения критических индексов, полученные из наклона линейных участков, существенно отличаются от теоретических для трехмерного пространства и близки к значениям, полученным ранее для бензальдегида в полиметилметакрилате [6].

Таким образом, из всего вышесказанного следует, что топология пористой системы натриево-боросиликатного стекла оказывает существенное влияние на процессы перколяции, протекающие в нем.

Исследования, представленные в данной работе, поддержаны грантом RW 5000 Международного научного фонда.

#### Список литературы

- [1] Bagnich S.A. Chem. Phys. **185**, 2, 229 (1994).
- [2] Багнич С.А. ФТТ **36**, 8, 2185 (1994).
- [3] Essam J.W. Rep. Progr. Phys. **43**, 7, 833 (1980).
- [4] Багич С.А. ФТТ **36**, 5, 1229 (1994).
- [5] Багич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. ФТТ **34**, 9, 2867 (1992).
- [6] Багич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. ФТТ **35**, 8, 2071 (1993).
- [7] Bagnich S.A., Dorokhin A.V. Chem. Phys. **172**, 1, 153 (1993).
- [8] Молчанова О.С. Натриево-боросиликатные и пористые стекла. М. (1961). 162 с.
- [9] Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М. (1982). 320 с.
- [10] Багнич С.А., Богомолов В.Н., Курдюков Д.А., Першукевич П.П. ФТТ. В печати.
- [11] Багнич С.А., Дорохин А.В. ЖПС **54**, 6, 919 (1991).
- [12] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. Chem. Phys. **21**, 3, 373 (1977).
- [13] Ермолаев В.Л. УФН **80**, 1, 3 (1963).
- [14] Багнич С.А., Дорохин А.В., Першукевич П.П. ФТТ **34**, 2, 504 (1992).
- [15] Hoshen J., Kopelman R. J. Chem. Phys. **65**, 3, 219 (1976).
- [16] Ahiren D.C., Kopelman R. Chem. Phys. Lett. **77**, 1, 135 (1981).
- [17] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Элементарные свойства легированных полупроводников. М. (1978). С. 126-183.
- [18] Kopelman R., Monberg E.M., Ochs F.W. Chem. Phys. **19**, 3, (1977).