

УДК 535.37

© 1992

КРИТИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ ДЛЯ КЛАСТЕРОВ МОЛЕКУЛ БЕНЗОФЕНОНА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

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

Исследована зависимость вероятности захвата триплетных возбуждений бензофенона молекулами 1-бромнафталина от концентрации бензофенона в твердых растворах этанола и полиметилметакрилата. Для раствора в этаноле получены значения критических индексов $\beta = 0.41$ и $\gamma = 1.8$, совпадающие с теоретическими величинами для трехмерного пространства. Для раствора в ПММА значение критического индекса β значительно меньше теоретического. Показано, что такое отклонение обусловлено влиянием сильной неоднородности полимерной матрицы. С помощью задачи сфер теории протекания определена величина дисперсии энергетических уровней бензофенона в ПММА $\Delta E \approx 470 \text{ см}^{-1}$.

Ранее в работах [1, 2] была показана принципиальная возможность описания процессов миграции энергии триплетного возбуждения по сложным молекулам, введенным в полимерные матрицы, с помощью теории протекания. Одним из наиболее важных аспектов такого рода исследований является соотношение критических индексов, даваемых этой теорией, со значениями, полученными для реальных систем в результате эксперимента. Этот вопрос уже частично рассматривался в работе [1], однако его более глубокому рассмотрению посвящена настоящая работа.

Согласно современным представлениям теории протекания, критические индексы для всех задач в пространстве с одной размерностью одинаковы, т. е. несут универсальный характер. Это положение подтверждается многочисленными экспериментами по машинному моделированию процессов протекания на решетках различного вида [3, 4]. Из этого следует, что если результаты физического эксперимента трактуются с помощью теории протекания, а микроскопическая структура объекта не вполне ясна, то прежде всего нужно сравнивать с теорией критические индексы, так как они зависят только от размерности пространства.

В работе [1] при исследовании эффективности миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням бензофенона в ПММА в условиях стационарного возбуждения методом захвата на ловушках нами было получено значение критического индекса β , сильно отличающееся от теоретического для трехмерного пространства и близкое к теоретическому для двумерного пространства. В настоящей работе мы рассмотрим эти факты, сравнивая их с результатами, получаемыми для молекул бензофенона в твердом растворе этанола.

Как и в работе [1], в качестве объектов исследования были выбраны молекулы бензофенона (донор) и 1-бромнафталина (акцептор). Исследования проводились в твердом растворе этанола и полиметилметакрилата. Бензофенон очищался методом зонной плавки, а 1-бромнафталин — перегонкой в вакууме. Исследуемые соединения растворялись в необходимых количествах в этаноле и метилметакрилате. Инициатор полимеризации азо-изобутиронитрил добавлялся в метилметакрилат в концентрации 1 мг/мл. Полученный раствор обезгаживался

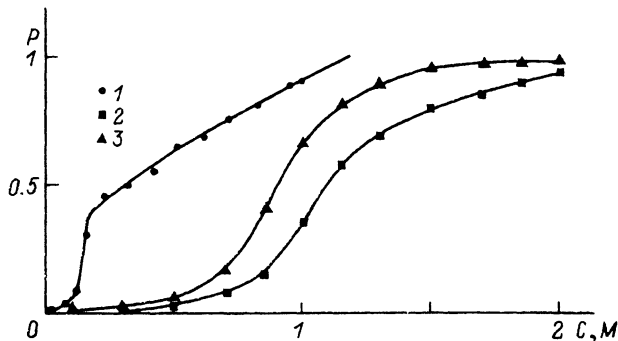


Рис. 1. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона в этаноле (1) и ПММА (2, 3).

Относительная концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$, $T = 125$ (1, 2) и 200 К (3).

в процессе не менее чем пяти циклов замораживание—откачка—размораживание. Полимеризация достигалась нагреванием образцов до 333 К в откачанных стеклянных кюветках в течение 72 ч. Регистрация спектров люминесценции производилась на спектрометре СДЛ-2. Кинетика люминесценции образцов регистрировалась фотоэлектрически с использованием монохроматора SPM-2, фотоумножителя ФЭУ-118, цифрового осциллографа С9-8 с выводом информации на вычислительный комплекс ДВК-3. При определении концентрации учитывались объемные эффекты, происходящие при замораживании этанола и полимеризации метилметакрилата.

Методика исследования эффективности миграции методом захвата на ловушках для исследуемых соединений достаточно подробно описана в [1]. Одной из важнейших характеристик эффективности миграции энергии электронного возбуждения является вероятность захвата ее ловушкой. Согласно [5], ее можно выразить 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. На рис. 1 представлены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона для растворов в этаноле и ПММА при $T = 125$ К. Относительная концентрация 1-бромнафталина во всех экспериментах составляла $S = 10^{-2}$. Квантовые выходы для формулы (1) оценивались по зависимости от температуры относительной интегральной по спектру интенсивности фосфоресценции I/I_0 , где I — интенсивность фосфоресценции при данной температуре, а I_0 — та же величина при $T = 77$ К. Квантовые выходы для бензофенона в этаноле и ПММА при $T = 77$ К взяты из работы [6], а для 1-бромнафталина — из работы [7]. Все значения квантовых выходов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Квантовые выходы объектов исследования

	$T = 77$ К		$T = 125$ К		$T = 200$ К
	раствор в этаноле	раствор в ПММА	раствор в этаноле	раствор в ПММА	раствор в ПММА
Бензофенон	0.8	0.74	0.1	0.74	0.58

	Теория		Эксперимент	
	двумерные решетки	трехмерные решетки	бензофенон в этаноле	бензофенон в ПИМА
β	0.14	0.41	0.41	0.18
γ	2.2 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.8	1.8

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 определяется скейлинговыми соотношениями [3]

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

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

где β и γ — так называемые критические индексы, зависящие только от размерности пространства. Их теоретические значения [3, 4] приведены в табл. 2.

В рамках модели сверхпереноса показано [8, 9], что вероятность захвата возбуждения ловушкой выше порога протекания определяется мощностью бесконечного кластера

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

Ниже порога протекания вероятность захвата $P(C/C_c)$ связана со средним числом молекул в кластере

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

Вблизи порога протекания вероятность захвата определяется следующей формулой:

$$P(C_c) = S^{1/\beta}, \quad C = C_c, \quad S \ll 1, \quad (6)$$

где δ — критический индекс, для которого справедливо соотношение

$$\delta = 1 + \gamma/\beta. \quad (7)$$

Для модели кластера с утечкой [9, 10] показано, что зависимость вероятности P от приведенной концентрации C/C_c донора для различных концентраций ловушек S и температуры носит универсальный характер.

При построении «скейлинговой» зависимости для миграции энергии по триплетным уровням бензофенона в этаноле значение критической концентрации определялось на основании формулы (6) в предположении, что миграция энергии в данной системе носит трехмерный характер. «Скейлинговая» зависимость представлена на рис. 2, а значения критических индексов β и γ , полученные при ее обработке, — в табл. 2. Из этой таблицы видно, что значения критических индексов, полученные из эксперимента для раствора бензофенона в этаноле, совпадают с теоретическими значениями для трехмерного пространства. Следует отметить, что зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой для твердого раствора бензофенона в этаноле в отличие от аналогичной зависимости для изотопически смешанного молекулярного кристалла нафталина [11] сильно

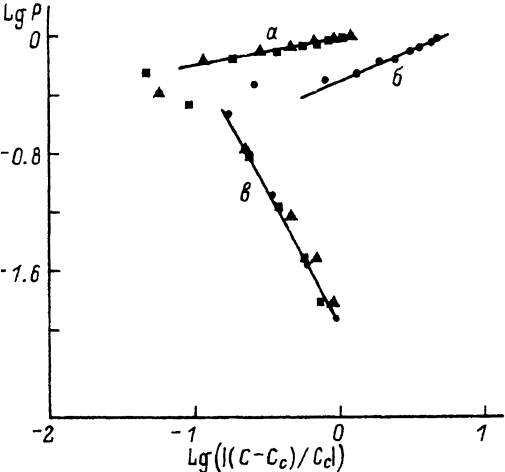


Рис. 2. «Скейлинговая» зависимость для переноса энергии.

Обозначения те же, что и на рис. 1. $a-\beta=0.18$, $б-\beta=0.11$, $в-\gamma=1.8$.

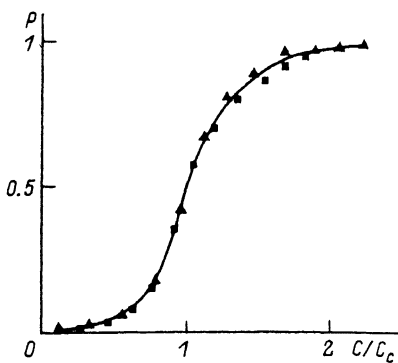


Рис. 3. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации бензофенона в ПММА.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

отличается от зависимости вероятности захвата от концентрации донора, полученной в рамках кинетической модели Блумена и Силби [12].

Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона в ПММА (рис. 1) резко отличается от аналогичной зависимости для бензофенона в этаноле, полученной при тех же условиях, и согласуется с поведением системы при комнатной температуре [1]. В этом случае для определения критической концентрации мы воспользовались эмпирическим критерием $P(C_c) = 0.5$ [9]. На рис. 2, 3 представлены «скейлинговые» и универсальные зависимости для миграции энергии по триплетным уровням бензофенона в ПММА для двух температур. Как видно из табл. 2, значение критического индекса β значительно меньше теоретического для трехмерного пространства и близко к теоретическому для двумерного пространства. Такое значение критического индекса может быть обусловлено либо проявлением эффективно двумерной топологии миграции энергии, либо влиянием микроскопической структуры полимерной матрицы. При выборе критической концентрации по формуле (6) с использованием теоретического значения индекса δ для двумерного случая были получены значения индексов $\beta = 0.07$ и $\gamma = 2.8$, сильно отличающиеся от теоретических.

Для того чтобы в трехмерной системе имел место двумерный перенос энергии, необходимо наличие двух факторов: сильной анизотропии взаимодействия между молекулами и их упорядоченного расположения в системе. В случае смешанных молекулярных кристаллов такое упорядоченное расположение обеспечивается кристаллической матрицей, в узлах которой располагаются примесные молекулы. В исследуемой системе такое упорядочение возможно, только если молекулы бензофенона образуют кристаллическую структуру. На рис. 4 представлены спектры флуоресценции растворов бензофенона в ПММА с концентрацией $C = 0.01$ и $2 M$, а также аморфного и поликристаллического бензофенона. Аморфный бензофенон получался путем погружения расплава в жидкий азот. Поликристаллический бензофенон получен при перекристаллизации из этанола. Из этого рисунка видно, что спектры аморфного и поликристаллического бензофенона в целом совпадают. Однако в спектре кристаллического бензофенона имеется коротковолновая полоса с длиной волны максимума 417 нм. Известно [13, 14], что такая полоса присутствует в спектре флуоресценции чистого кристал-

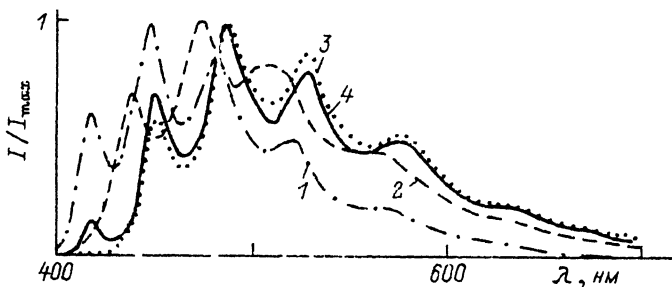


Рис. 4. Спектры флуоресценции бензофенона в ПММА (1, 2), аморфного (3) и поликристаллического бензофенона (4).

Концентрация бензофенона в ПММА $C = 0.01$ (1) и 2 M (2). $T = 125 \text{ K}$, $\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ nm}$.

ла бензофенона. На рис. 4 видно, что в спектре флуоресценции аморфного бензофенона коротковолновая полоса отсутствует. Отсутствует она также и в спектре образца с концентрацией бензофенона в ПММА $C = 2 \text{ M}$. Поэтому можно говорить о том, что в ПММА молекулы бензофенона при больших концентрациях образуют структуру, близкую к аморфной, но никак не кристаллическую.

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что наблюдаемое отличие критических индексов от теоретических значений обусловлено влиянием полимерной матрицы. Представления об универсальности критических индексов основаны на том факте, что индексы определяются структурой кластеров в окрестности порога протекания. Основную роль при этом играют геометрические свойства кластеров, проявляющиеся на больших расстояниях (порядка радиуса корреляции). Эти расстояния намного превосходят период решетки (в случае решеточной системы) или радиус сферы (в случае задачи сфер). Поэтому геометрия кластера не зависит от того, на какой решетке задана задача. Задача может быть вообще не решеточной, а на узлах, случайно расположенных в пространстве, и это не повлияет на структуру больших кластеров. Однако на эту геометрию может сильно влиять неоднородность системы с точки зрения возможности размещения в ней примесных молекул.

При использовании в качестве матриц молекулярных кристаллов либо низкомолекулярных растворителей (например, как в данной работе, этанол) либо при моделировании перколяционных процессов на решетках различного типа примесные молекулы могут располагаться в любом узле кристаллической матрицы (если речь идет о смешанных молекулярных кристаллах) или в любой точке системы (если речь идет о растворах в низкомолекулярных растворителях). Следовательно, данные матрицы являются однородными и для них справедливы рассуждения, приведенные выше. Аморфные полимеры, к которым относится и ПММА, с этой точки зрения являются сильно неоднородными матрицами. Например, по модели Йеха [15], аморфный полимер состоит из связанных между собой зерен (доменов) диаметром $4\text{--}10 \text{ nm}$. В центре зерен находятся упорядоченные области с более или менее параллельными участками цепей размером $2\text{--}4 \text{ nm}$. Упорядоченная область окружена пограничной областью, в которую входят концы, петли и складки цепей. Пространство между зернами заполнено неупорядоченными клубками макромолекул. Примесные молекулы в аморфном полимере концентрируются преимущественно в неупорядоченных областях, имеющих наибольший свободный объем. Следовательно, в полимерной матрице геометрия кластеров примесных молекул будет определяться также и структурой самой матрицы, что может сказываться и на критических индексах.

На рис. 1 представлены зависимости вероятности захвата возбуждения лобовой от концентрации донора для бензофенона в ПММА при двух темпера-

турах. Использование задачи сфер теории протекания [3] позволяет определить величину разброса энергетических уровней бензофенона в ПММА.

В динамической перколяции связность молекул, характеристики кластеров и критическая концентрация определяются скоростью переноса энергии между молекулами. Две молекулы являются связанными между собой, если константа скорости переноса энергии больше константы скорости дезактивации возбужденного состояния. Для обменно-резонансного взаимодействия константа скорости переноса между молекулами определяется формулой Декстера-Инокути-Хираяма [16]. Тогда условие связности можно записать в виде

$$\frac{1}{\tau} < \frac{1}{\tau} \exp \left(\frac{2R_0}{L} - \frac{2r}{L} \right), \quad (8)$$

где τ — время жизни триплетного состояния, R_0 — критический радиус переноса, L — эффективный боровский радиус, r — расстояние между молекулами.

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

$$\frac{1}{\tau} < \frac{1}{\tau} \exp \left(\frac{2R_0}{L} - \frac{2r}{L} \right) \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (9)$$

где T — температура, k — постоянная Больцмана. Возникновение в правой части соотношения (9) бальмановского фактора обусловлено тем, что связность подразумевает наличие возможности переноса энергии в обоих направлениях. Если мы рассматриваем кластер как совокупность молекул, связанных друг с другом как непосредственно, так и посредством цепочек связанных молекул, то и в этом случае условие связности будет задаваться соотношением (9), где в качестве ΔE берется разница между максимальным и минимальным значениями энергии электронного состояния молекул, имеющими место в рассматриваемом кластере. Очевидно, что данная величина ΔE определяется величиной разброса энергетических уровней молекул в системе. Правая часть соотношения может быть записана следующим образом:

$$K(r, T) = \frac{1}{\tau} \exp \left(\frac{2R(T)}{L} - \frac{2r}{L} \right), \quad (10)$$

$$R(T) = R_0(T) - \frac{L}{2} \frac{\Delta E}{kT}. \quad (11)$$

В формуле (11) R_0 записан в виде функции от температуры, поскольку он зависит от температуры через время жизни триплетного состояния.

В работе [17] показано, что с помощью задачи сфер можно определить значение R , входящего в формулу (10), используя соотношение

$$2.7 = (4/3) \pi N_c R^3, \quad (12)$$

где N_c — критическая концентрация примесных молекул в системе. Если известны значения $R(T)$ для двух температур, то можно записать следующее соотношение:

$$R(T_1) - R(T_2) = R_0(T_1) - R_0(T_2) + \frac{L}{2} \frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (13)$$

Таблица 3

Данные для определения величины ΔE по формуле (14)

T, K	C_c, M	R, A	τ, mc	L, A	$\Delta E, cm^{-1}$
200	0.9	10.6	3.7	0.77	476
125	1.1	9.9	4.72		

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 (13) можно записать в виде

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

Эта формула использовалась нами для определения ΔE . Величина эффективного борковского радиуса для бензофенона взята из работы [18]. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Полученное значение величины ΔE совпадает с величиной разброса энергетических уровней молекул бензофенона в ПММА, определенной в работе [19] на основании зависимости вероятности захвата P от температуры. Успешное применение задачи сфер к исследуемым системам указывает на характерный характер миграции энергии.

Список литературы

- [1] Багнич С. А., Дорохин А. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1382—1386.
- [2] Борисевич Н. А., Багнич С. А., Дорохин А. В. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. № 2. С. 333—388.
- [3] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 126—183.
- [4] Stauffer D. // Phys. Rep. 1979. V. 54. N 1. P. 1—74.
- [5] Kopelman R., Monberg E. M., Ochs F. W. // Chem. Phys. 1977. V. 19. N 3. P. 413—427.
- [6] Melhuish N. H. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. N 328. Pt 12. P. 3384—3392.
- [7] Ермолаев В. Л. // УФН. 1963. Т. 80. № 1. С. 3—40.
- [8] Hoshen J., Kopelman R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 7. P. 2817—2823.
- [9] Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера. М., 1987. С. 61—91.
- [10] Kopelman R. Topics in Applied Physics. Berlin, Springer, 1976. V. 15. Chap. 5. P. 297—340.
- [11] Ahlgren D. C., Kopelman R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. N 1. P. 135—138.
- [12] Blumen A., Silbey R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 8. P. 3707—3714.
- [13] Nakahara A., Koyanagi M., Kanda Y. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. N 1. P. 552—554.
- [14] Shain A. L., Sharnóff M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N 5. P. 2335—2343.
- [15] Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 240 с.
- [16] Inokuti M., Hirayama F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 6. P. 1978—1989.
- [17] Багнич С. А. // Автореф. канд. дис. Минск, 1991. 19 с.
- [18] Королев В. В., Грицан Н. П., Хмелинский И. В., Бажин Н. Н. // Хим. физ. 1987. Т. 6. № 7. С. 892—898.
- [19] Багнич С. А., Дорохин А. В., Першукевич П. П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 504—508.

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

Поступило в Редакцию
15 апреля 1992 г.