

О ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМАХ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СРЕДЫ НА ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

В. М. Анисимов, К. Я. Бурштейн, О. Н. Карпунин
и М. А. Кожушнер

Рассмотрен триплет-синглетный перенос в двух полимерных матрицах. Для пары циклогексанон(донор)-9,10-дибромантрацен (акцептор) радиусы переноса в полистироле (ПС) 35 Å, в полиметилметакрилате 21 Å. Для других пар также наблюдается зависимость радиуса переноса от полимерной матрицы. Рассмотрены возможные причины такой зависимости: участие в процессе передачи реального и виртуального экситона среды. Кроме того, изучена конкуренция $T-S$ и триплет-триплетного переносов и показано, что скорость $T-T$ -переноса по крайней мере в 10^5 раз больше скорости $T-S$ -переноса.

Перенос энергии электронного возбуждения между молекулами является одним из возможных путей воздействия на скорость фотохимических реакций. В ряде работ, например, утверждается, что путем переноса энергии на специальные добавки-светостабилизаторы можно значительно замедлить скорость фотопревращения полимеров [1]. При этом основную роль играют две характеристики процесса переноса энергии — расстояние, на котором акцептор способен воспринять энергию возбужденной частицы, и скорость, с которой может происходить передача энергии. Передача энергии по обменно-резонансному механизму происходит значительно быстрее, чем по индуктивно-резонансному [2], однако индуктивно-резонансное взаимодействие происходит на значительно больших расстояниях. В ряде работ [3] отмечается, что передача энергии по индуктивно-резонансному механизму иногда идет на большие расстояния, чем можно получить, исходя из теории диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором в среде с данной диэлектрической проницаемостью [4]. В настоящей работе изучен триплет-синглетный ($T-S$)-перенос энергии в полистироле (ПС) и полиметилметакрилате (ПММА), показано, что увеличение радиуса переноса энергии в ПС можно объяснить взаимодействием донора и акцептора с триплетным уровнем полистирола. Рассмотрена также конкуренция триплет-триплетного ($T-T$)- и триплет-синглетного ($T-S$)-переносов и оценена скорость $T-T$ -переноса между некоторыми донорами и акцепторами.

Возбужденные частицы в полимерной матрице получались либо путем фотовозбуждения специально введенной в полимер примеси, либо путем химического синтеза возбужденной молекулы циклогексанона (ЦГ), образующейся при термическом распаде дициклогексилпероксидикарбоната в результате клеточной рекомбинации циклогексилалкоксирадикалов [5]. Интенсивность и спектральный состав фотолюминесценции регистрировались с помощью монохроматора ССР, а интегральная интенсивность с помощью фотоумножителя ФЭУ-38.

Образцы готовились либо в виде пленок [5], либо в виде порошков путем лиофилизации [6]. Полимеры и вводимые добавки очищались, как и в [5].

Так же как и в работе [5], были измерены радиусы переноса энергии с триплетного уровня циклогексанона, полученного путем химического

синтеза возбужденной молекулы на синглетные уровни 9,10-дибромантрацена (ДБА) и 4-окси-3-трет.-бутилазобензола (АБ). Результаты приведены в табл. 1, для пары ЦГ-ДБА приведены также радиусы, рассчитанные по теории Фёрстера [4]. Для пары ЦГ-ДБА в ПС измерения велись при 60 и 70° С, в ПММА — при 60 и 80° С. Радиусы переноса от температуры не зависят. Для ЦГ-АБ измерения велись при 60° С. Аналогичный $T \rightarrow S$ -перенос был изучен при фотовозбуждении с использованием ацетофенона (АФ) в качестве триплетного донора энергии и ДБА в качестве синглетного акцептора. Так как возбуждающий свет ($\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм) поглощался не только донором, но и акцептором, то измерения передачи энергии велись путем сравнения интенсивности люминесценции акцептора в присутствии и отсутствии донора. Поэтому точность измерения радиуса переноса энергии этим методом была значительно ниже. Полученное таким образом значение также приведено в табл. 1. Из этой таблицы видно, что

Таблица 1
Радиусы переноса в ПС и ПММА

Способ возбуждения	Донор	Акцептор	$R_0, \text{\AA}$	
			ПС	ПММА
Химический	Циклогексанон	ДБА	35	21
		4-Окси-3-трет.-бутилазобензол	42	26
Фото Теория Ферстера	Ацетофенон	ДБА	30 ± 5	20 ± 4
	Циклогексанон	ДБА	14 ± 2	15 ± 2

радиусы переноса в ПС систематически выше, чем в ПММА и экспериментальные значения в ПС значительно выше теоретических, тогда как в ПММА они близки. Возможно несколько причин такого несоответствия. Чтобы убедиться, что получаемые результаты не связаны с неравномерностью распределения донора и акцептора по образцу или с каким-либо влиянием загрязнений, хемилюминесцентным методом было проведено измерение радиусов переноса энергии в образцах, приготовлявшихся разными способами: путем приготовления пленок из метилхлорида и бензола, а также путем лиофилизации. Во всех случаях получены хорошо согласующиеся результаты. Таким образом, можно полагать, что донор и акцептор распределены равномерно, а увеличение радиуса переноса энергии в ПС связано с каким-то участием молекул полистирола в процессе переноса энергии. ПС в отличие от ПММА обладает триплетным уровнем, близким по энергии к уровням донора и акцептора [7]. Поэтому перенос энергии в ПС может идти с участием этого уровня. Можно рассмотреть два механизма участия триплетного уровня ПС в процессе передачи энергии.

Во-первых, энергия может быть передана на полимер, возбудить его и мигрировать от одного полимерного звена к другому. Если движение по полимеру представляет собой достаточно быстрые скачки, т. е. время жизни возбуждения τ_0 значительно больше времени скачка τ , то вероятность переноса энергии K_n определяется выражением

$$k_n = \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\sigma d \tau_0 n_a}} \quad (1)$$

где σ — сечение захвата возбуждения акцептором, d — длина звена полимерной цепи, n_a — концентрация акцептора.

Для описания экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, необходимо принять, что $\tau = (10^{-8} \div 10^{-9})$ сек. Например, для пары ДБА-ЦГ

$$k_n = 0.5 \quad \text{при} \quad n_a = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$$

и соответственно $\tau/\sigma d \tau_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

$$\sigma d = 10^{-22} \text{ см}^3; \quad \tau_0 = 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ сек.}; \quad \tau = 2 (10^{-8} \div 10^{-9}).$$

Такая величина τ вполне возможна в исследуемых полимерных системах.

Другой механизм передачи энергии состоит в том, что триплетный уровень ПС может принимать участие в передаче энергии через так называемые «виртуальные экситоны». При этом сам полимер не возбуждается, но уже его взаимодействие с донором и акцептором приводит к увеличению эффективности передачи. Предполагая, что возбужденные электронные состояния полимерной цепочки можно описывать как экситоны и что передача энергии в полимере идет так же, как в упорядоченной системе, согласно [8], можно написать следующее выражение для скорости передачи энергии:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\left| \sum_i \frac{V_{di} V_{ai}}{\epsilon_{0i} n} e^{-n \sqrt{\frac{\Delta_i}{\epsilon_{0i}}}} \right|^2 \rho_a \rho_d}{\left(1 + \sum_i \frac{|V_{di}|^2}{\epsilon_{0i}^{3/2} \Delta_i^{1/2}} \right) \left(1 + \sum_i \frac{|V_{ai}|^2}{\epsilon_{0i}^{3/2} \Delta_i^{1/2}} \right)} d\epsilon, \quad (2)$$

где индекс i нумерует экситонные зоны, связанные происхождением с электронно-колебательными уровнями полимерных звеньев, где V_{di} и V_{ai} — матричные элементы взаимодействия донора и акцептора с i -й экситонной зоной, ϵ_{0i} — ее ширина, Δ_i — разность между ее краем и уровнем возбуждения примесей ϵ , ρ_d и ρ_a — плотности уровней донора и акцептора, $n = R/d$, R — расстояние переноса, d — длина звена полимера

$$V_{di} = \langle \Psi_{0p} \Psi_{ed} | \hat{V} | \Psi_{ip} \Psi_{0d} \rangle. \quad (3)$$

Здесь Ψ_{0p} и Ψ_{0d} — невозбужденные состояния полимера и донора, Ψ_{ip} и Ψ_{ed} — возбужденные состояния полимера (i — экситонной зоны) и донора. С изменением i или ϵ V_{di} будет меняться в соответствии с изменением франк-кондоновского фактора при переходе донора из возбужденного состояния в основное и полимера из основного состояния в возбужденное. Но те же факторы входят и в матричные элементы радиационных переходов. Поэтому можно считать, что $|V_{di}|^2$ пропорционально произведению интенсивностей соответствующих переходов. Для $|V_{ai}|^2$ все аналогично. При этом с точностью до множителя порядка единицы можно считать, что

$$|V_{di}|^2 = \epsilon_{0i}^2 f_d \epsilon_p, \quad |V_{ai}|^2 = \epsilon_{0i}^2 f_p \epsilon_a,$$

где f_p и f_d — форма линии испускания донора и полимера и ϵ_p и ϵ_a — форма линии поглощения полимера и акцептора.

Был проведен расчет на ЭВМ величины радиуса передачи энергии при некоторых значениях параметров, входящих в (2). Форма линий спектров поглощения и испускания донора и акцептора были аппроксимированы гауссовыми кривыми, приведенными на рис. 1. Кроме того, принималось, что все ϵ_{0i} равны между собой и равны ϵ_0 , длина полимерного звена $3 \text{ \AA}$. Получаемая зависимость скорости передачи энергии от расстояния между донором и акцептором близка к фёрстеровской, т. е. $W \sim R^{-6}$.

Таким образом, физический смысл параметра характеризующего радиус переноса энергии аналогичен R_0 в уравнении Фёрстера. Значения R_0 , полученные путем такого расчета, приведены в табл. 2 в зависимости от τ_0 и τ_0 — времени жизни донора.

Таблица 2
Зависимость радиусов переноса (R_0 , $\text{\AA}$)
от параметров τ_0 и ϵ_0

τ_0 , сек.	ϵ_0 , эВ	
	10^{-3}	10^{-2}
10^{-4}	15	45
10^{-5}	10	30

Из табл. 2 видно, что при значениях ϵ_0 , близких к 10^{-2} — 10^{-3} эв, возможна передача энергии по этому механизму на расстояния, близкие к полученным экспериментально. В работе [9] было показано, что в кристаллическом бензоле величина ϵ_0 составляет 10^{-3} , что по порядку величины достаточно для описания наблюдаемого явления.

Таким образом, оба механизма достаточно хорошо описывают наблюдаемые результаты.

Если энергия электронного возбуждения может быть передана на несколько акцепторов, либо если необходимо затормозить какую-то быструю фотохимическую реакцию, то большое значение начинают приобретать скорости передачи энергии.

По определению радиусом передачи энергии в рассмотренных выше случаях является такое расстояние, на котором вероятность передачи энергии на акцептор равна вероятности дезактивации по другим механизмам, т. е. скорости передачи энергии равна скорости дезактивации.

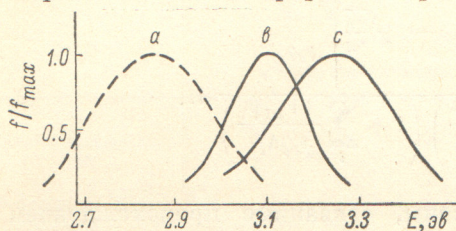


Рис. 1.

a — спектры испускания донора и полимера (максимум испускания $\epsilon_{\text{max}} = 2.86$ эв, полуширина $\sigma = 0.14$ эв); *b* — спектр поглощения акцептора ($\epsilon_{\text{max}} = 3.10$ эв, $\sigma = 0.07$ эв); *c* — спектр поглощения полимера ($\epsilon_{\text{max}} = 3.26$ эв, $\sigma = 0.14$ эв).

Однако в случае передачи энергии по обменному механизму часто предполагается, что внутри некоторого объема передача энергии происходит практически мгновенно.

В работе [10] была показана принципиальная возможность изучения конкуренции передачи энергии с одного донора (ЦГ) на два различных акцептора ДБА и бензил. Если передача энергии на синглетный акцептор ДБА происходит со скоростью, пропорциональной R^{-6} , то можно оце-

нить нижнюю границу скорости передачи энергии по обменному механизму на триплетный акцептор, бензил.

Скорость переноса энергии ξ на n S -акцепторов

$$\xi = \sum_1^n \frac{U_1}{R_i^6}, \quad (4)$$

где $U_1 = R_0^8 / \tau_0$, R_i — расстояние от донора до i -го акцептора.

Найдем функцию распределения $S_1(\xi)$, используя теорию безгранично делимых распределений [11]

$$\rho_1(\xi) = \frac{2\pi n_1}{3} \frac{1}{\xi^{3/2}} \exp\left(-\frac{4\pi^3 n_1^2}{9\xi}\right). \quad (5)$$

Если в системе не будет T -акцептора, то зависимость интенсивности люминесценции S -акцептора будет описываться формулой Фёрстера [8]

$$P = \int_0^\infty \frac{\xi}{\xi + W} \rho_1(\xi) d\xi = \sqrt{\pi} X e^{X^2} [1 - \Phi(X)], \quad (6)$$

где $X = \frac{2}{3} \pi^{3/2} n_1 R_0^3$.

Здесь $W = 1/\tau$, n_1 — концентрация S -акцептора, Φ — функция ошибок.

Пусть теперь в системе находится T -акцептор. Если молекула T -акцептора попала в сферу объемом V , окружающую донор, то перенос произойдет со скоростью U_2 , если не попала, то перенос не произойдет. Если в сферу объемом V , окружающую донор, попало k молекул T -акцепторов, то скорость переноса

$$\xi' = k U_2. \quad (7)$$

$$p_2(k) = \frac{(Vn_2)^k}{k!} e^{-Vn_2}, \quad (8)$$

где n_2 — концентрация T -акцептора.

В присутствии T -акцептора зависимость люминесценции S -акцептора от его концентрации описывается соотношением

$$P = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{\xi}{\xi + kU_2 + W} p_1(\xi) p_2(k) d\xi = e^{-Vn_2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(Vn_2)^k}{k!} F\left(\frac{X}{(1 + kU_2\tau_0)^{1/2}}\right), \quad (9)$$

где $F(y) = \sqrt{\pi} ye^{y^2} [1 - \Phi(y)]$, в которое входит параметр $U_2\tau_0$.

На рис. 2 кривая a — зависимость интенсивности люминесценции S -акцептора (ДБА) от его концентрации в отсутствие T -акцептора бензила, e — то же в присутствии 2%-го бензила. Кривая c — получена из (9) для интенсивности люминесценции 2%-го ДБА в присутствии 2%-го бензила в зависимости от параметра $U_2\tau_0$. Из рис. 2 видно, что $U_2\tau_0 \geq 10^5$, так как $\tau_0 = 10^{-4} - 10^{-5}$ сек., то T — T -перенос происходит за время короче $10^{-9} - 10^{-10}$ сек. Из рис. 2 также видно, что на S -акцептор фактически перенос происходит лишь от тех молекул донора, которые не могут передать свою энергию на T -акцептор (на это уже указывалось нами ранее [10]).

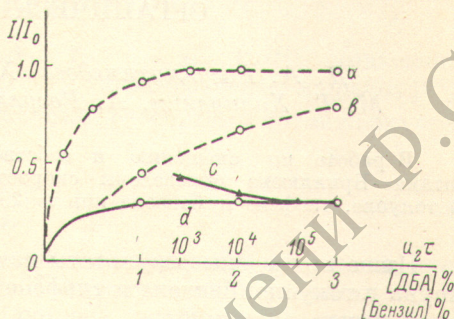


Рис. 2.

a — зависимость интенсивности люминесценции ДБА от его концентрации в отсутствие бензила, d — в присутствии 2% бензила, e — зависимость интенсивности люминесценции бензила от его концентрации, c — интенсивность люминесценции 2% ДБА в присутствии 2% бензила [рассчитана по (9)].

Выводы

1. Показано, что расстояние триплет-синглетного переноса энергии в полистироле систематически выше, чем в полиметилметакрилате и чем следует из теории Фёрстера.
2. Это явление объяснено в работе участием молекул полистирола в процессе передачи энергии (либо образование реальных экситонов полистирола, переносящих энергию возбуждения, либо передача по механизму «виртуальных» экситонов).
3. Показано, что в изученных системах триплет-синглетный перенос энергии не может конкурировать с триплет-триплетным переносом и время триплет-триплетного переноса энергии короче $10^{-9} - 10^{-10}$ сек.

Авторы благодарят В. Я. Шляпнитоха за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Литература

- [1] А. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников. Химия выс. энерг., 2, 220, 1968.
- [2] В. Л. Ермолаев. Усп. физ. наук, 80, 3, 1963.
- [3] Я. А. Герской. Канд. дисс., М., 1967.
- [4] Th. Förster. Disc. Farad. Soc., 27, 7, 1959.
- [5] Д. Филиппс, В. Анисимов, О. Карпухин, В. Шляпнитоха. Изв. АН СССР, сер. хим., 7, 1529, 1970.
- [6] О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпнитоха. Высокомолекуляр. соед., 1971.
- [7] Landolt-Börnstein. Gruppe II, Band 3.
- [8] М. А. Кожушнер. ЖЭТФ, 56, 1910, 1969.
- [9] N. Robinson. J. Chem. Phys., 37, 2150, 1962.
- [10] В. Анисимов, К. Бурштейн, Е. Богоявленская, О. Н. Карпухин. Опт. и спектр., 23, 814, 1970.
- [11] Б. В. Гнеденко. Курс теории вероятности. Изд. «Наука», М., 1969.
- [12] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Изд. «Наука», М., 1964.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1971 г.