

УДК 535.373.2

Огульчанський Т. Ю., Ящук В. М.

МІГРАЦІЯ ТРИПЛЕТНИХ ЗБУДЖЕНЬ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ, ЩО МІСТЯТЬ π -ЕЛЕКТРОННІ СИСТЕМИ БЕНЗОФЕННОГО ТИПУ В БІЧНОМУ ЛАНЦЮЗІ

Розглянуто міграцію енергії електронного збудження в макромолекулах гомополімеру, що містять бічні хромофорні групи бензофенного типу, завдяки чому в макромолекулах існують лише триплетні екситони. Визначено довжину пробігу екситону за даних умов на підставі застосування дифузійного наближення до опису руху екситонів.

1. Вступ

Внаслідок перенесення енергії електронного збудження люмінесценція полімерних макромолекул в значній мірі визначається наявністю домішок та структурних дефектів. Відомо також, що перенесення енергії електронного збудження до центрів фотохімічних реакцій та фотогенерації здійснюється триплетними (Т) та синглетними (S) екситонами [1,2], розповсюдження яких вздовж макромолекули має вигляд випадкових блукань [3]. Ряд дослідників підкреслюють важливі аспекти транспорту саме Т-екситонів [4, 5]. Зокрема, в більшості випадків фотохімічні реакції в макромолекулах відбуваються за рахунок дезактивації триплетного збудження [6].

Деякі параметри триплетних екситонів, мігруючих в π -електрон-містких неспряжених полімерних макромолекулах, визначались в нашій лабораторії раніше [3, 7]. Проте перенесення енергії електронного збудження досліджувалось для полімерів, в яких існують і триплетні, і синглетні екситони. Можливим є варіант, коли частина енергії електронного збудження переноситься по синглетних рівнях, дезактивуючись через триплетний стан. Щоб уникнути певної неоднозначності, було б доречно дослідити міграцію Т-екситонів в макромолекулах в "чистому" вигляді. Таку можливість може дати вивчення макромолекул з високим значенням синглет-триплетної конверсії в мономерній ланці. Добре відомим прикладом такої системи є, наприклад, бензофенон [1]. Раніше нами було показано [8, 9], що в макромолекулах гомополімеру метакрилату монопропандіолового ефіру бензофенонкарбонової кислоти (РВСА) існує міграція енергії електронного збудження, що здійснюється триплетними (Т) екситонами, причому, завдяки високому значенню синглет-триплетної конверсії в мономерній бензофеноноподібній ланці, в РВСА відсутні S- та існують лише Т-екситони.

З іншого боку, РВСА є цікавим об'єктом дослідження як представник карболанцюгових неспряжених полімерів з бічними ланками, що містять π -електронні системи бензофенону та його похідних. Ці полімери є добре відомими полімерними фотоініціаторами [10] та проявляють кращі фотоініціюючі властивості порівняно з низькомолекулярними аналогами, — в тому числі і завдяки міграції енергії вздовж полімерного ланцюжка [11].

Метою даної роботи є продовження досліджень міграції триплетних збуджень в макромолекулах РВСА та її аналіз із застосуванням до опису руху екситонів дифузійного наближення.

2. Експеримент

Для вивчення перенесення енергії Т-екситонами досліджувалась залежність інтенсивностей випромінювання мономерних ланок РВСА від концентрації домішки. Зразки гомополімеру РВСА та низькомолекулярного аналогу його ланки — ізобутилового ефіру бензофенонкарбонової кислоти (ІВВСА) (рис. 1) були люб'язно надані нам проф. А. Ф. Маслюком (Інститут біохімії НАН України). Домішки, що відігравали роль пасток — центрів захоплення енергії збудження, вводились фотохімічним шляхом, опромінення здійснювалось ртутною лампою ДРТ-1000 при кімнатній температурі. Спектри поглинання досліджуваних розчинів записувались на спектрофотометрі Spector UV VIS, спектри люмінесценції — на установці, сконструйованій на базі спектрографа ИСП-28 з фотоелектричною приставкою, що мала в своєму складі механічний фосфороскоп для виділення довгоживучої складової випромінювання. Для збудження люмінесценції використовувалась ртутна лінія 313 нм. Дослідження проводились для розчинів в діоксані при концентрації $C \approx 10^{-4}$ моль/л.

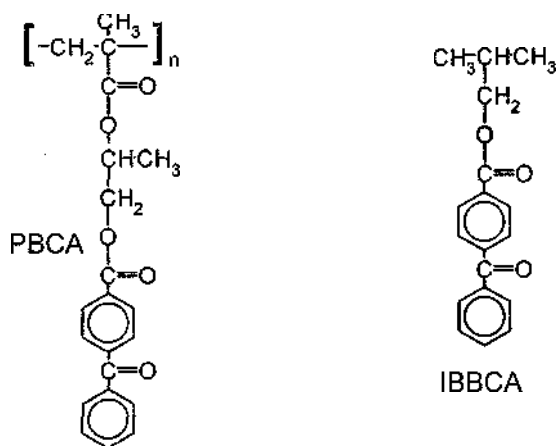


Рис. 1. Структурні формули досліджуваних речов

3. Результати та обговорення

3.1. Введення до складу макромолекул PVCBA домішкових центрів з контрольованою концентрацією

Для вивчення міграції Т-екситонів в макромолекулах PVCBA, як вказувалось вище, розчини PVCBA опромінювались з метою введення до складу макромолекул центрів захоплення Т-екситонів — фотохімічно модифікованих ланок гомополімеру. На рис. 2 представлені деякі з отриманих спектрів поглинання розчинів PVCBA та низькомолекулярного аналогу ланки IBVCA. Як видно з рисунка, навіть при відносно нетривалому опроміненні (1,5 хв) спостерігаються різкі зміни у вигляді спектрів поглинання як для PVCBA (кр. 2, 4), так і для IBVCA (кр. 1, 3). Разом з тим, характер цих змін близький для гомополімеру та низькомолекуляр-

ного аналогу, що вказує на подібність фотохімічних процесів, які відбуваються в них. Про це свідчить і те, що спектр поглинання остаточного продукту фотолізу (після 30 хв опромінення) практично однаковий і для PVCBA і для IBVCA (кр. 7, 8). Варто відзначити, що фотохімія похідних бензофенону (зокрема, в розчинах в присутності кисню) досить складна і природа фотохімічних продуктів та швидкість їх утворення залежить від наявності та місця введення замісників, природи розчинника, температури [12, 13]. Зокрема, можуть утворюватися комплекси з переносом заряду, що характеризуються інтенсивною смугою поглинання в області 325 нм [13]. Можна припустити, що різкі зміни в поглинанні після нетривалого опромінення викликані саме утворенням фотопродуктів зі значним коефіцієнтом екстинкції, в той час як їхня концентрація відносно незначна.

Спектри люмінесценції опромінених зразків розчинів низькомолекулярного аналогу IBVCA при 77 К наведені на рис. 3. Як видно з рисунка, при переході до зразків, опромінюваних протягом тривалішого часу, інтенсивність власної структурної люмінесценції IBVCA (фосфоресценції— [9]) знижується, що свідчить про деструкцію бензофеноподібної π -електронної системи. Одночасно з'являється свічення продуктів фотолізу. Наявність цього випромінювання в області ~ 24500 — 28000 cm^{-1} (рис. 3, кр. 2—6), тобто в спектральному діапазоні, де відсутня фосфоресценція IBVCA, дає змогу оцінити відносну концентрацію фотопродуктів в розчині, приймаючи інтенсивність випромінювання продуктів фотолізу за 100 % для випадку, коли власна фосфоресценція IBVCA вже не проявляється. Зокрема, для термінів опромінення 0 хв;

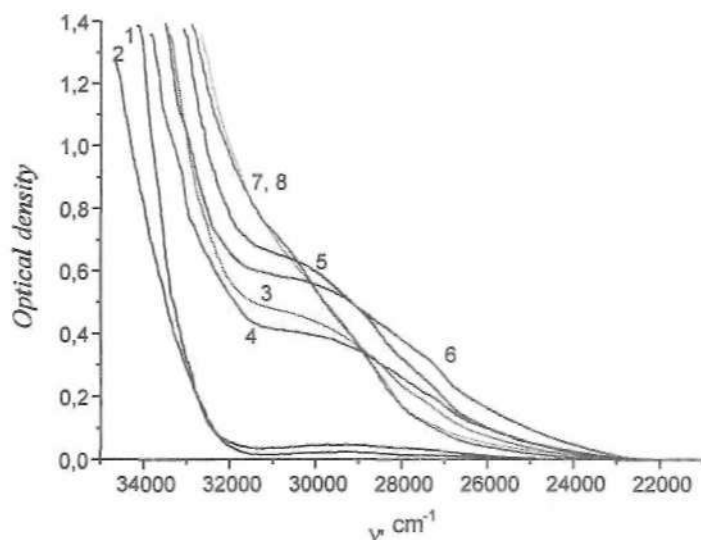


Рис. 2. Спектри поглинання IBVCA (1, 3, 5, 7) та PVCBA (2, 4, 6, 8) після опромінення протягом: 0 хв—1,2; 1,5 хв—3,4; 2 хв—5,6; 30 хв—7,8. Розчини в діоксані, $C \approx 10^{-4}$ моль/л, $T = 293 \text{ K}$.

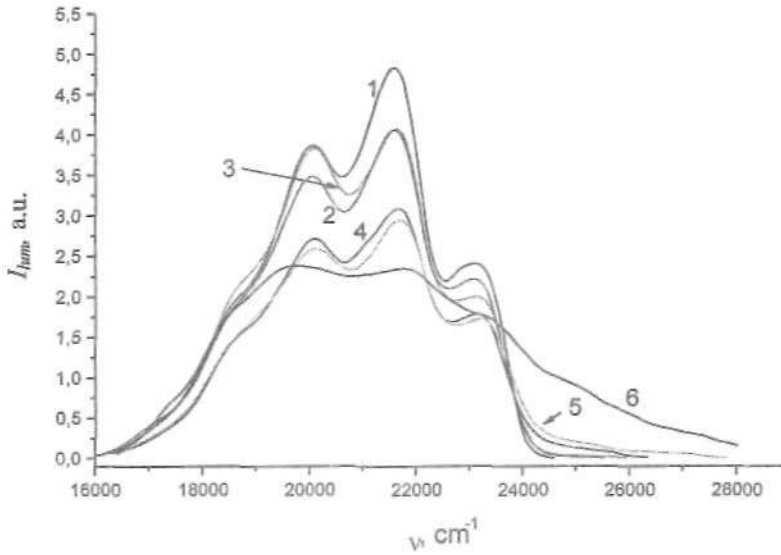


Рис. 3. Спектри люмінесценції ПВВСА після опромінення упродовж: 0 хв (1); 0,5 хв (2); 1 хв (3); 1,5 хв (4); 2 хв (5); 6 хв (6). Розчини в діоксані, $C \approx 10^{-4}$ моль/л, $T = 77$ К

0, 5 хв; 1 хв; 1, 5 хв; 2 хв; 6 хв, відповідні концентрації 0 %; 2 %; 3,3 %; 13 %; 21 %; 95 % (рис. 3).

Деякі з отриманих спектрів люмінесценції опромінених розчинів РВСА при 77 К подано на рис. 4. Як бачимо, спостерігається картина, подібна до випадку з ПВВСА — інтенсивність мономерної фосфоресценції ланок гомополімеру падає, одночасно з'являється випромінювання продуктів фото-

лізу. Звертає на себе увагу той факт, що при переході від неопроміненого зразка до опромінених, інтенсивність фосфоресценції спадає більш стрімко, ніж у випадку ПВВСА (рис. 3, рис. 4). На наш погляд, в цьому виявляється ефект макромолекули — фотохімічно модифіковані ланки гомополімеру відіграють роль пасток для мігруючих триплетних збуджень, гасячи структурну фосфоресценцію ланок РВСА.

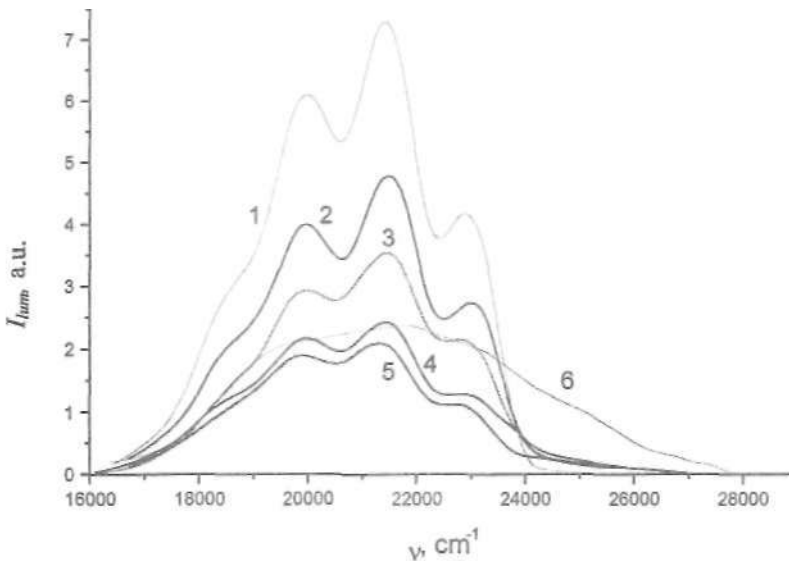


Рис. 4. Спектри люмінесценції РВСА після опромінення протягом: 0 хв (1); 0,5 хв (2); 1 хв (3); 1,5 хв (4); 2 хв (5); 20 хв (6). Розчини в діоксані, $C \approx 10^{-4}$ моль/л, $T = 77$ К

Враховуючи те, що зміни в спектрах поглинання відбуваються досить синхронно для РВСА і ІВВСА (рис. 2), можемо припустити, що, для невеликих однакових термінів опромінення, відносні концентрації вищезгаданих центрів захоплення Т-екситонів в складі макромолекул РВСА такі ж, як і для продуктів фотолізу в розчинах ІВВСА. Тобто, наприклад, терміни опромінення 0 хв; 0,5 хв; 1 хв; 1, 5 хв; 2 хв відповідають 0 %; 2 %; 3,3 %; 13 %; 21 % — відповідному вмісту домішкових центрів. Таке припущення дає змогу отримати залежність інтенсивності екситонної фосфоресценції від концентрації домішкових ланок в макромолекулі і, порівнявши її з результатами застосування дифузійного підходу, отримати деякі параметри мігруючих триплетних збуджень в макромолекулах РВСА.

3.2. Застосування дифузійного наближення до опису руху екситонів. Порівняння з експериментом

При достатньо великій довжині макромолекулярного ланцюга, що містить відносно низьку концентрацію домішок, координату χ можна вважати неперервною змінною і для лінійної концентрації екситонів $n(x)$ на ділянці, обмеженій домішковими ланками, при сталому освітленні можна записати:

$$D \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} + N_0 - \frac{n(x)}{\tau} = 0, \quad (1)$$

де D — коефіцієнт дифузії, N_0 — число екситонів, що виникають на одиниці довжини ланцюга в одиницю часу. Вважаючи, що домішкові ланки, розмішені на кінцях ділянки $(0, x)$, захоплюють Т-екси-

тони, що виходять на кінці, тобто при граничних умовах $n(0) = n(x') = 0$, отримуємо загальний розв'язок рівняння:

$$n(x) = N_0 \tau \left(\frac{e^{\lambda x'} - 1}{e^{-\lambda x'} - e^{\lambda x'}} e^{-\lambda x} + \frac{1 - e^{-\lambda x'}}{e^{-\lambda x'} + e^{\lambda x'}} e^{\lambda x} + 1 \right), \quad (2)$$

де $\lambda = (D\tau)^{-1/2}$. Інтенсивність випромінювання ділянки довжиною x' (фосфоресценція нормальних ланок) в фотонах в одиницю часу має вигляд:

$$I_r = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{x'} n(x) dx = N_0 \frac{\tau}{\tau_r} \left(x' + \frac{2}{\lambda} \cdot \frac{e^{-\lambda x'} + e^{\lambda x'} - 2}{e^{-\lambda x'} - e^{\lambda x'}} \right), \quad (3)$$

де τ_r — радіаційний час життя екситонів.

Вважаючи, що домішки розподілені рівномірно вздовж макромолекулярного ланцюжка, і $x' = a/C$, де C — відносна концентрація домішки, a — відстань між ланками, та усереднивши по довжині ділянки x' , отримаємо залежність інтенсивності фосфоресценції макроланцюжка від концентрації домішкових ланок:

$$I = N_0 \frac{\tau}{\tau_r} \left(1 + \frac{2\sqrt{D\tau}}{a} C \frac{e^{a\lambda C\sqrt{D\tau}} + e^{-a\lambda C\sqrt{D\tau}} - 2}{e^{-a\lambda C\sqrt{D\tau}} - e^{a\lambda C\sqrt{D\tau}}} \right). \quad (4)$$

Отримано вираз для абсолютної інтенсивності фосфоресценції (в фотонах за одиницю часу), експериментально визначити яку складно. Зручно користуватися відносною величиною — відношенням інтенсивностей фосфоресценції макроланцюжка при наявності і при відсутності домішкових центрів (ланок):

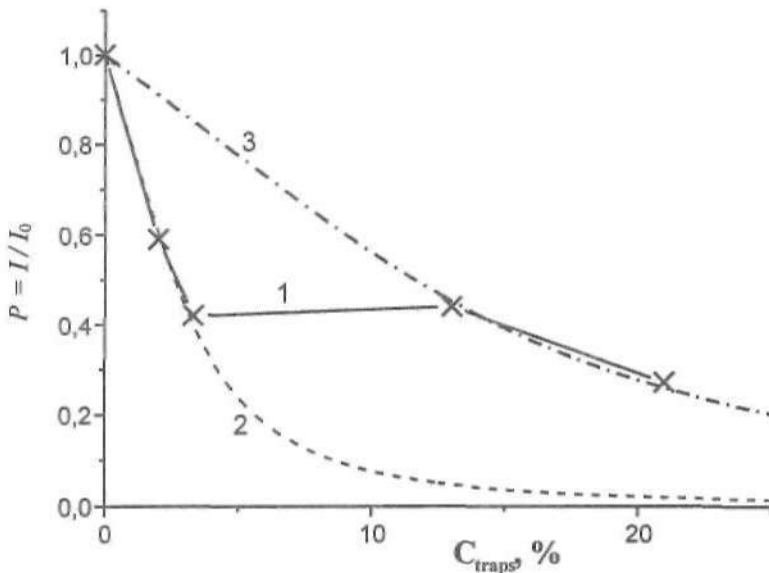


Рис. 5. Експериментальна (1) та теоретичні (2, 3) залежності P від концентрації домішок C . Крива 2 відповідає $(D\tau)^{1/2}/a = 10$, крива 3 — $(D\tau)^{1/2}/a = 2,25$

$$P = \frac{I}{I_0} = 1 + \frac{2\sqrt{D\tau}}{a} C \frac{e^{a/C\sqrt{D\tau}} + e^{-a/C\sqrt{D\tau}} - 2}{e^{-a/C\sqrt{D\tau}} - e^{a/C\sqrt{D\tau}}} \quad (5)$$

На рис. 5 представлені експериментальна та теоретична криві $P(C)$. Як видно з рисунка, початкова ділянка експериментальної залежності (кр. 1), що відповідає концентраціям домішок 0 %; 2 %; 3,3 %, добре описується теоретичною кривою $P(C)$ для $(D\tau)^{1/2} / a = 10$ (кр. 2). Відзначимо, що, як показано в [9], перенесення триплетного збудження в РВСА відбувається не між найближчими сусідніми ланками, що перебувають в транс-положенні. Тому величину a в даному випадку беремо рівною відстані між ланками через одну. Використавши комп'ютерну оптимізацію геометрії досліджуваної макромолекули [9], отримуємо $a \approx 5 \text{ \AA}$.

Відомо [14], що, в одновірному випадку, $(2D\tau)^{1/2}$ є не що інше, як довжина пробігу екситону l . Таким чином, з кривої 2 на рис. 5 маємо $(D\tau)^{1/2} \approx 50 \text{ \AA}$, і для довжини пробігу Т-екситону в даних умовах $l = (2D\tau)^{1/2} \approx 70 \text{ \AA}$. Відзначимо, що такий відносно незначний пробіг Т-екситону (порівняно, наприклад, з карбазолмісткими полімерами [3]) корелює з досить значними (принаймні, порівняно з карбазолмісткими полімерами [7]) абсолютними величинами ступеня поляризації фосфоресценції РВСА, деполаризованої в результаті міграції Т-екситонів [9].

Розглянемо можливі причини відхилення експериментальної кривої від теоретичної на кінцевій ділянці (відповідні концентрації домішок — 13 %, 22 %) (рис. 5). Як вказувалось вище, фотохімія похідних бензофенону, зокрема полімерів подібного типу, є досить складною. Взагалі, опромінення по-

лімерів, що містять карбонільну групу в боковому ланцюжку, може призводити до так званої фото-реакції Норріша типу I [1, 13], що проявляється у розриві зв'язку між карбонільною групою та сусіднім атомом вуглецю. Це призводить до відриву хромофорної групи від основного макромолекулярного ланцюжка і, відповідно, до зростання середньої відстані a між ланками, по яких відбувається міграція енергії електронного збудження в макромолекулі, а також, що, очевидно, більш суттєво, появи "дефектів" в макромолекулі, що призводить до зменшення пробігу екситону. На рис. 5 показано, що експериментальні точки, отримані для концентрацій домішок 0 %, 13 %, 22 % можуть бути описані теоретичною кривою для $(D\tau)^{1/2} / a = 2,25$ (кр. 3). Оскільки, як було відмічено, одночасно змінюються і $(D\tau)^{1/2}$ і a , можемо лише приблизно оцінити, наскільки змінюється пробіг екситону в цих умовах. При незмінному $a = 5 \text{ \AA}$ $l \approx 16 \text{ \AA}$. Отже, довжина пробігу екситону в макромолекулах опроміненого РВСА зменшується до $\sim 16 \text{ \AA}$.

4. Висновки

1. В макромолекулах РВСА відбувається міграція триплетних екситонів, для опису руху яких можливо застосувати дифузійне наближення.

2. Довжина пробігу Т-екситону за даних умов $l \approx 70 \text{ \AA}$.

3. При опроміненні РВСА в макромолекулах відбуваються фотохімічні реакції, які призводять до утворення дефектів (місць, де переривається перенесення енергії електронного збудження) та відповідного зменшення довжини пробігу Т-екситону до $\sim 16 \text{ \AA}$.

1. Гиллет Дж. Фотофізика и фотохимия полимеров.— М.: "Мир", 1988.— 435 с.
2. Faidysh A. N., Slobodyanik V. K., Yashchuk V. N. Intramolecular energy transfer by singlet and triplet excitons in macromolecules // J. Lumin.— 1979.— Vol. 21.— P. 85.
3. Yashchuk V. M. (N). Migrating electronic excitations in π -electron-containing polymers // Moi. Cryst. Liq. Cryst.— 1998.— Vol. 324.— P. 211.
4. Turro N. J., Kochevar I. E., Noguchi X., and Chow M.-F. Electronic excitation transfer in polymers. 3. Singlet-singlet, triplet-singlet, and triplet-triplet energy transfers. Evidence for triplet migration among pendant phenyl groups of polystyrene // J. Am. Chem. Soc.— 1978.— Vol. 100 — P. 3170.
5. Turro N. J., Cha Y., Gould I. R. and Moss R. A. Direct photochemical population of triplet diazirines: comparison of triplet energies by direct excitation and by energy transfer // J. Photochem.— 1987.— Vol. 37.— P. 81.
6. Guillet J., Ainscough A. N., Kilp T., Poos S. and Turro N. J. Studies of the role of acetone triplets in the initiation of vinyl polymerization // Polym. Photochem.— 1986.— Vol. 7.— P. 439.
7. Горбань И. С., Яшук В. Н., Кальницкий А. Я., Найденов В. П. Особенности элементарного акта переноса энергии электронного возбуждения в макромолекулах // Журнал прикладной спектроскопии.— 1987.— Т. 47, № 1.— С. 96.
8. Ogul'chansky T. Yu., Yashchuk V. M.(N.), Syromyatnikov V. G., Maslyuka E., Savchenko I. O., Berestriskii G. K. Triplet exciton migration in some unconjugated polymers containing benzophenone-type groups in side chain // Collected Abstracts of Intern.Conf. on Lum. and Opt. Spectroscopy of Condensed Matter (Osaka (Japan). 23—27 August, 1999) — 1999 — PB1—11. P. 43.
9. Ogul'chansky T. Yu., Yashchuk V. M.(N), Maslyuka F., Berestriskii G. K., Kachkovski O. D. Peculiarities of triplet exciton jump mechanism in unconjugated polymers with pendant benzophenone-type groups // Mol. Cryst. Liq. Cryst.— 2000.— in press.
10. Carlini C, Toniolo L., Rolla P.A., Barigelletti F., Bortolus P. and Flamini L. Polymeric photoinitiators containing benzophenone chromophores: relations between structure and activity // New Polymeric Mat— 1987.— Vol. 1, N 1.— P. 63.
11. Carlini C, Angiolini L., Caretti D. and Corelli E. Recent advances on photosensitive polymers: polymeric photoinitiators // Polymers for Adv. Technologies.— 1996.— Vol. 7.— P. 379.
12. Шляпникох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров.— М.: Химия, 1979.— 344 с.
13. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров.— М.: Мир, 1978.— 675 с.
14. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.— М.: Наука, 1978.— 384 с.

Ogul'chansky T. Yu., Yashchuk V. M.

**TRIPLET EXCITATION MIGRATION
IN MACROMOLECULES CONTAINING BENZOPHENONE-
TYPE π -ELECTRON SYSTEMS IN SIDE CHAIN**

An electron excitation energy transfer in macromolecules of homopolymer containing pendant benzophenone-type chromophore groups is examined. The range of triplet excitons (only these excitons exist in similar macromolecules) is determined using the diffusion approach.