

无序分子固体中三重态-三重态能量转移的开关及俘获机制

Jack R. Morgan, M. A. El-Sayed

(加州大学洛杉矶分校化学和生物化学系)

无序固体中离子或分子间的分离是随机变化的。对于固体中不同的分子或离子来说,其光学跃迁能量也可以在很宽的范围变化,从而将导致很大的非均匀线宽($\Delta\nu_{inh}$)。这样就有可能在同一化学样品中且在固体中不同的局部环境中,利用激光发光谱线变窄技术来研究能量转移及光谱弥散问题。而且,在温度 $kT \ll \Delta\nu_{inh}$ 的条件下,能量转移就变成单一方向,即向着跃迁能量等于或低于非均匀加宽内的激光激发施主的能量的那些分子或离子转移。这样,利用在非均匀加宽线内简单地改变激光波长的方法,就可以研究能量转移速率与机制同受主浓度(即施主-受主分离)之间的关系。然后,分析脉冲激光的一簇分子或离子(施主)的发射光谱强度的时间特性,就可能阐明激发转移的机制。这类研究是用特制的无序固体,即取向无序的分子固体,例如匀整的 BCN 固体的三重态能量转移进行的。这种固体中, T_1-S_0 跃迁能量是非均匀加宽的, $\Delta\nu_{inh}=64\text{cm}^{-1}$ 。对于这种体系中的三重态-三重态能量跃迁来说,可以用一维电子交换机制,在激光波长下,施主的克分子数大于 0.1 的条件来描述施主发射强度的时间特性。在较长的激光波长下,对于受主克分子数小于 0.1 的情况,较低能量受主是处在交换机制不起作用的平均距离之上。用长间距的三维电偶极子-偶极子机制来描述强度时间特性,就可以解释在这些激光波长上所观测的结果。不仅以实验观测到的时间特性,而且用定量的受主浓度关系均可说明这种体系中三重态-三重态能量转移过程的开关机制的可能性。

在更大规模的施主-受主分离情况下,偶极子-偶极子机构就不起作用,而且激发能量在某些随机分布区被俘获。这样就有可能观测到来自这些部位的辐射过程。结果,在低温下所观测到的固体发射曲线取决于俘获区发射的能量分布。根据上述考虑并对 BCN 固体在 4.2K 下观测了其磷光曲线,结果很相符。利用上述可能的能量转移机构,讨论了实验观测到的发射曲线的理论处理方法。