

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Г. Витухновский, Н. Д. Жевандров

УДК 535.373.2

Люминесценция примесных молекул красителя родамина 6Ж, адсорбированных на поверхности монокристаллов стильбена, использована для исследования передачи энергии из объема на поверхность кристалла. Показана анизотропия диффузии экситонов в кристалле стильбена. Наименее эффективная передача происходит вдоль оси  $b$ .

В последнее время усилился интерес к явлениям на поверхности твердых тел /1,2/, к пленкам на поверхности кристаллов, к границам в слоистых структурах, к таким явлениям, как поверхностные экситоны, экситонный механизм куперовского спаривания электронов в сэндвичевых структурах и т.п.

Явления на поверхности молекулярных кристаллов также представляют интерес с различных точек зрения, однако им посвящено еще мало экспериментальных исследований. Широко применяются методы изучения миграции энергии в молекулярных кристаллах с помощью сенсibilизованной люминесценции примеси, вошедшей в объем кристалла. Аналогичную цель исследования можно поставить в отношении передачи энергии возбуждения из объема на поверхность кристалла, используя в качестве люминесцентной примеси молекулы, адсорбированные на поверхности кристалла-основы.

Подбор подходящих пар (молекулярный кристалл основы - адсорбированная примесь), а также разработка метода нанесения примеси на поверхность кристалла основы представляют собой специальную технологическую задачу. Нами было испытано большое число разных основ и активаторов и разные способы нанесения - возгонкой при разных температурах и давлениях, осаждением из различных растворов в различных режимах и т.п.

Наилучшим оказался способ осаждения из раствора в таком растворителе, который хорошо растворяет примесь и совсем не растворяет основу. Это условие существенно сужает круг возможных пар.

При использовании этого метода в качестве активаторов было испробовано большое число водорастворимых красителей, в качестве основ — нафталин, стильбен, антрацен, дуrol, дибензил.

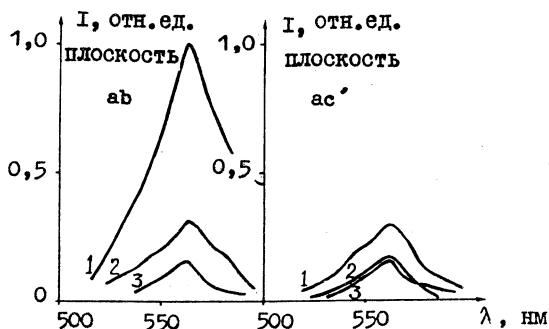
Для исследований были отобраны монокристаллы стильбена с адсорбированным красителем родамина 6Ж.

Люминесценция адсорбированных молекул красителя может быть использована как детектор передачи энергии возбуждения из объема на поверхность в кристалле стильбена. Поскольку люминесценция красителя может возбуждаться за счет его собственного поглощения и за счет передачи энергии от кристалла-подложки, то необходимо производить сравнение интенсивности этой люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света, в том числе и таких, которые поглощаются только красителем и не поглощаются кристаллом. Этот случай может служить эталоном сравнения. Он осуществляется при  $\lambda = 436$  нм, которая лежит далеко вне области поглощения стильбена, но в области сильного поглощения родамина 6Ж. Две другие применявшиеся для возбуждения длины волны 365 нм и 313 нм лежат в области поглощения стильбена. При этом 365 нм лежит на краю полосы поглощения, а 313 нм в области очень сильного поглощения. По данным работы /3/ коэффициент поглощения монокристалла стильбена (в направлении, перпендикулярном плоскости ab,) при 313 нм имеет порядок величины  $10^5$  см<sup>-1</sup>, т.е. поглощение практическое полное в слое толщиной 0,1 мкм, в то время как при 365 нм коэффициент поглощения более чем на порядок меньше ( $< 10^4$  см<sup>-1</sup>), и глубина проникновения возбуждающего света в кристалл  $> 1$  мкм.

Возбуждение и измерение люминесценции производилось с той стороны кристаллической пластинки, на которой адсорбирован краситель. Были оценены и экспериментально исследованы влияние на результаты условий возбуждения, в частности угла падения, и зависимость показателя преломления возбуждающего света от длины волны.

Полученные экспериментально отношения интенсивности люминесценции красителя на поверхности стильбена при возбуждении светом 313 нм и 436 нм (нормированные к одинаковому поглощению красителя на основании спектров его собственного поглощения) оказались значительно превышающими 1. Причиной этого следует считать перенос энергии возбуждения от стильбена к красителю (выход экс-

тонов на поверхность кристалла). Аналогичное отношение при 365 нм существенно меньше и незначительно превышает единицу. Это понятно, так как в этом случае вследствие много меньшего поглощения экситоны в стильбене создаются на значительно большей глубине в объеме кристалла.



Р и с. 1. Спектры флуоресценции родамина 6Ж на кристаллических пластинках стильбена разной ориентации при  $T = 293^{\circ}\text{K}$  и возбуждении светом с  $\lambda = 313$  нм (1), 365 нм (2), 436 нм (3).

Таким образом определяемое экспериментально отношение  $I_{313}/I_{436}$  может служить мерой выхода экситонов на данную поверхность кристалла, мерой их диффузии в данном направлении.

При использовании пластинок кристаллов стильбена разной ориентации оказалось, что результат различен для разных кристаллографических направлений. Несомненно, это является следствием анизотропии диффузии экситонов в решетке кристалла.

На рисунке 1 приведены спектры флуоресценции адсорбированного родамина 6Ж для разных ориентаций подложки и разных длин волн возбуждающего света. Максимум спектра расположен около 565 нм.

Отношения максимумов интенсивностей приведены в таблице. Индексы означают длины волн возбуждения. Необходимо, однако, обсудить некоторые факторы, осложняющие интерпретацию результатов. В первую очередь это касается возможной анизотропии поглощения кристалла стильбена. Непосредственно экспериментально ее измерить затруднительно, так как при столь сильном поглощении в области 313 нм нужны чрезвычайно тонкие монокристаллы. Данные упо-

минутой /3/ работы были получены на кристалле  $ab$  толщиной 0,2 мкм. Столь тонкие кристаллы могут быть получены лишь возгонкой и только в плоскости  $ab$ .

Таблица I

Кристаллографическая плоскость	$I_{313} / I_{436}$	$I_{365} / I_{436}$
$ab$	$6,6 \pm 0,7$	$1,9 \pm 0,5$
$ac'$	$2,0 \pm 0,4$	$1,03 \pm 0,02$
$bc'$	$3,9 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,2$

Можно, однако, оценить поправки на различное поглощение света вдоль разных кристаллографических направлений, исходя из данных о структуре кристалла стильбена /4/.

Поглощение в данном направлении определяется суммой проекции осцилляторов поглощения молекул стильбена двух разных ориентаций, составляющих элементарную ячейку, на плоскость, перпендикулярную этому направлению, и расстоянием между молекулами в решетке по данному направлению.

Осциллятор поглощения в молекуле стильбена направлен по длинной оси молекулы. На основании этих данных нетрудно произвести нормировку поглощения по всем трем интересующим нас направлениям. После внесения этих поправок уменьшилась разница по осям  $c$  и  $a$ , но сохранился и усилился основной результат — резкое различие диффузии экситонов в плоскости  $ac$  и в направлении, перпендикулярном этой плоскости (по оси  $b$ ).

Этот же результат подтвердился и при использовании вместо родамина 6Ж другого красителя — розина.

В литературе имеются данные только еще об одном экспериментальном исследовании анизотропии диффузии экситонов — для антрацена /5/. Там оказалось, что длина диффузионного смещения наименьшая вдоль оси  $c$ .

Анизотропия диффузии экситонов в молекулярных кристаллах — вопрос еще мало исследованный экспериментально. Разработка но-

вых экспериментальных подходов к этой проблеме представляет интерес. Одним из таких подходов и может служить использование сенсibilизованной люминесценции примесей на поверхности молекулярных кристаллов.

Поступила в редакцию  
23 ноября 1976 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. В. М. Агранович, УФН, 115, 199 (1975).
2. J. Noshen, R. Korelman, J. Chem. Phys., 61, 330 (1974).
3. М. С. Бродин, Опт. и спектр., 1, 876 (1956).
4. А. И. Китайгородский, "Органическая кристаллохимия," изд. АН СССР, М., 1955 г.
5. В. J. Mulder, Philips Res. Repts Suppl., N 4, 1 (1968).