

## КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ $\alpha$ -9,10-ДХА

А.Г. Витухновский, М.И. Случ

*Исследована кинетика затухания флуоресценции в монокристаллах  $\alpha$ -9,10-ДХА при различных температурах. Вид закона затухания подтверждает образование эксимеров при комнатной температуре. При понижении температуры количество образующихся эксимеров уменьшается.*

Исследование процессов образования эксимеров в молекулярных квазиодномерных кристаллах является весьма интересным в связи с возможностью их применения в микроэлектронике. Имеется не так много молекулярных кристаллов, в которых исследовался процесс комплексообразования. К кристаллам этого класса принадлежат молекулярные кристаллы 9,10-дихлорантрацена (ДХА), существующие в двух модификациях  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно моноклинной и триклинной сингонии /1/. Молекулы в кристалле образуют стопки, параллельные кристаллографической оси  $a$ . Элементарная ячейка кристалла содержит четыре молекулы. При нагревании до  $180^\circ\text{C}$  в течение 20 часов  $\alpha$ -форма переходит в  $\beta$ -форму. Постоянные решетки для  $\alpha$ -формы  $a = 7,04 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,95 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,60 \text{ \AA}$ , углы  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103^\circ 06'$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . В  $\alpha$ -форме две ближайшие молекулы в стопке повернуты друг относительно друга на  $60^\circ$ . Расстояние между ближайшими молекулами  $3,52 \text{ \AA}$ . Исходя из особенностей стопочной квазиодномерной структуры кристалла, в  $\alpha$ -9,10-ДХА, с одной стороны, можно ожидать высокую степень анизотропии миграции энергии электронного возбуждения, а с другой, вследствие малости расстояния между ближайшими молекулами, образующими стопки в таких кристаллах, могут образовываться молекулярные комплексы типа эксимеров, как в  $\beta$ -форме /2, 3/.

Эксимерами /4/ в молекулярных системах называют комплексы молекул, в которых особенности оптического поглощения соответствуют мономерам, но в спектре флуоресценции наблюдаются широкие бесструктурные полосы, характерные для комплексов типа физических димеров. Таким образом, эксимер — это пара молекул, одна из которых находится в возбужденном состоянии. Эксимеры существуют только в возбужденном состоянии, основное состояние такой пары неустойчиво /5/. Рассмотрим простейшую схему процессов, происходящих в данном кристалле /2/:  $M^* \rightarrow M + h\nu_m$  — флуоресценция мономера;  $M^* + M \rightarrow E^*$  — образование эксимера из возбужденного и невозбужденного мономеров;  $E^* \rightarrow M + M + h\nu_e$  — флуоресценция эксимера. Запишем простейшие балансные уравнения для процесса флуоресценции мономеров и эксимеров на

основе этой схемы:

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = -\frac{n_m}{\tau_m} - w_{me} n_m, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\frac{n_e}{\tau_e} + w_{me} n_m \quad (2)$$

с начальными условиями  $n_m(0) = n_0$ ,  $n_e(0) = 0$ , где  $\tau_m$ ,  $\tau_e$  — времена жизни соответственно мономера и эксимера;  $w_{me}$  — скорость образования эксимера;  $n_m$ ,  $n_e$  — число возбужденных мономеров и эксимеров. Решения (1), (2) суть

$$n_m = n_0 \exp[-t/(1/\tau_m + w_{me})], \quad (3)$$

$$n_e = \frac{n_0 w_{me} \tau_m \tau_e}{\tau_e - \tau_m + w_{me} \tau_m \tau_e} [\exp(-t/\tau_e) - \exp(-t/(1/\tau_m + w_{me}))]. \quad (4)$$

Образование эксимеров в  $\alpha$ -9,10-ДХА исследовалось в /6/. В этой работе изучались температурные зависимости спектров флуоресценции, а также изменение формы спектра во време-

$I$ , отн. ед.

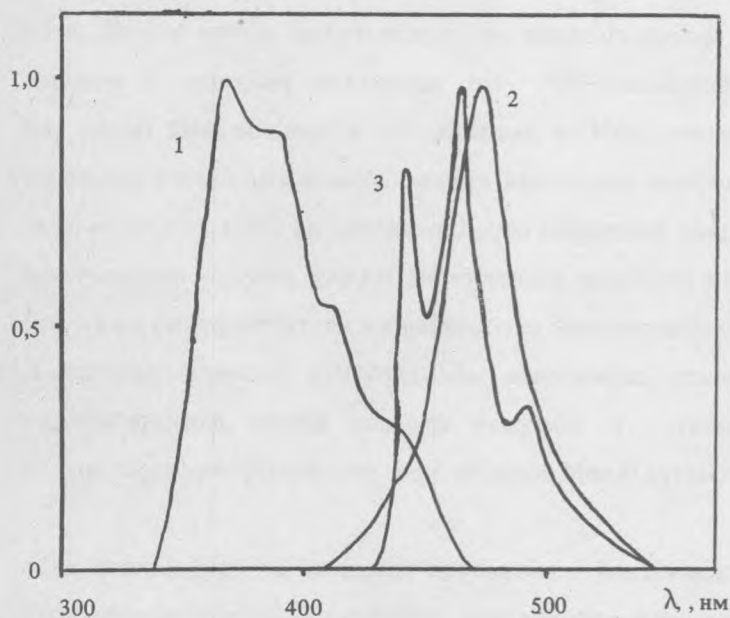


Рис. 1. Спектр отражения при 293 К (1) и спектры флуоресценции при 293 К (2) и 100 К (3) монокристалла  $\alpha$ -9,10-ДХА.

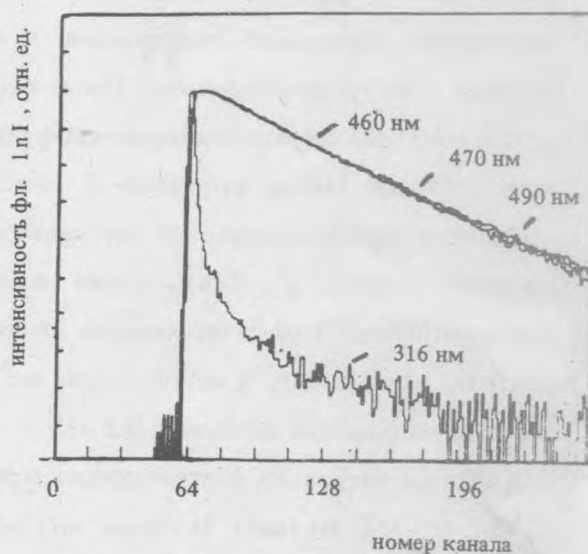


Рис. 2. Кинетика затухания флуоресценции монокристалла  $\alpha$ -9,10-ДХА при 293 К (1 канал = 0,78 нс). Кривые затухания, измеренные на длинах волн 460, 470 и 490 нм, практически совпадают.

ни. Было показано, что в кристалле  $\alpha$ -9,10-ДХА при 300 К образуются эксимеры, о чем свидетельствует структурный спектр отражения (аналог спектра поглощения), содержащий максимумы при 367, 387, 408 нм (т.е. колебательная прогрессия  $1400 \text{ см}^{-1}$ ), и бесструктурный спектр флуоресценции с максимумом 470 нм (рис. 1). При азотной температуре доля образующихся эксимеров падает и соответственно растет доля мономеров, поэтому наблюдается спектр, сдвинутый в коротковолновую область и имеющий колебательную структуру (440, 462, 490 нм), причем форма спектров флуоресценции зависит от времени с момента возбуждения, поскольку мономеры и эксимеры имеют разное время жизни. При 10 К эксимеры не образуются, поэтому спектр структурный и не изменяется во времени.

В связи с вышеизложенным, представляет интерес измерить непосредственно времена затухания флуоресценции при разных температурах и на разных длинах волн испускания, соответствующих максимумам флуоресценции (440, 462, 490, 470 нм).

При исследовании кинетики затухания использовался метод коррелированного счета одиночных фотонов /5/. Монокристалл  $\alpha$ -9,10-ДХА размером  $2 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$  помещался в азотный криостат и возбуждался импульсами света от лампы-вспышки длительностью 1,2 нс с частотой следования импульсов 20 кГц на длине волны 316 нм, выделяемой монохроматором. Свет люминесценции от образца, пройдя через регистрирующий монохроматор, попадал на "стоповый" ФЭУ, что давало возможность измерять кинетику затухания флуоресценции на определенной длине волны. Весь эксперимент управлялся микро-ЭВМ "Электроника-60", что позволяло работать в режиме накопления, записывать информацию в память ЭВМ и выдавать ее в графической форме на монитор и на графопостроитель. После окончания измерений кривые люминесценции с помощью метода обратной свертки с аппаратной функцией установки обрабатывались на ЭВМ для получения истинного вида закона затухания. В качестве критерия соответствия между экспериментальными данными и модельным законом затухания флуоресценции использовался статистический критерий проверки гипотез  $\chi^2$ . Такая схема позволила определять вид сложных законов затухания, представляющих сумму нескольких экспонент, и измерять времена жизни люминесценции центров, излучающих в одной и той же спектральной области при различных температурах с абсолютной ошибкой не больше 0,3 нс.

Кинетика затухания флуоресценции при комнатной температуре измерена на трех длинах волн — 462, 470, 490 нм (табл. 1). Закон затухания описывается одной экспонентой на всех длинах волн с временем жизни  $\tau_m = 30 \text{ нс}$  (рис. 2), так как время образования эксимеров меньше 5 пс /3/ и в (4) вторая экспонента очень быстро затухает. Время жизни не зависит от длины волны флуоресценции в пределах ошибки измерений. В растворе время жизни мономеров 10 нс /5/. Таким образом, измерения кинетики затухания при 293 К подтверждают сделанной в /6/ вывод о том, что при комнатной температуре в  $\alpha$ -9,10-ДХА образуются эксимеры. При 100 К кинетика затухания

описывается суммой двух экспонент, причем время жизни центра с  $\tau_m = 17$  нс (мономер) не зависит от длины волны, а время жизни долгоживущего центра  $\tau_c$  (эксимер) зависит (рис. 3). Увеличение  $\tau_c$

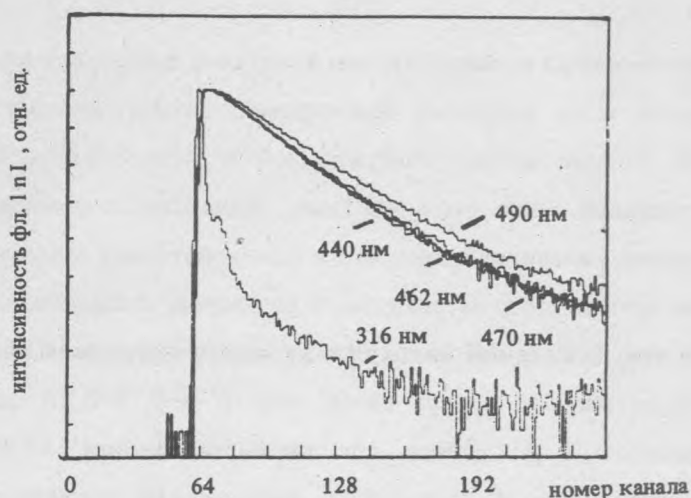


Рис. 3. Кинетика затухания флуоресценции монокристалла  $\alpha$ -9,10-ДХА при 100 К (1 канал = 0,78 нс). Кривые затухания, измеренные на длинах волн 440, 462 и 470 нм, практически совпадают.

при увеличении длины волны флуоресценции можно объяснить неоднородным уширением спектра флуоресценции эксимеров при  $T = 100$  К. Поскольку в этом случае разные эксимеры имеют разное окружение (в основном состоящее из мономеров), то на них будут действовать различные локальные поля, а это в свою очередь приводит к неоднородному уширению спектра флуоресценции и к увеличению  $\tau_c$  с длиной волны флуоресценции. Мономеров при азотной темпе-

Т а б л и ц а 1

Параметры затухания флуоресценции, определенные из эксперимента

$$I(t) = B_c \exp(-t/\tau_c), T = 293 \text{ К}$$

$$I(t) = B_m \exp(-t/\tau_m) + B_c \exp(-t/\tau_c), T = 100 \text{ К}$$

$\lambda$ , нм	$\tau_c$ , нс	$\chi^2$	$\lambda$ , нс	$\tau_m$ , нс	$B_m$ %	$\tau_c$ , нс	$B_c$ %	$\chi^2$
462	29,7	1,1	440	17,4	91,53	33,6	8,47	0,9
470	30,3	1,5	462	16,9	89,66	34,8	10,34	1,0
490	30,5	1,7	470	17,7	89,78	47,1	10,22	0,9
			490	17,8	89,58	57,9	10,42	1,0

ратуре много больше, чем эксимеров, и в среднем они все находятся в одинаковых условиях, поэтому  $\tau_m$  не зависит от длины волны флуоресценции.

Таким образом, детальное исследование кинетики затухания флуоресценции подтверждает полученные в /6/ результаты.

Электронное взаимодействие молекул в молекулярном кристалле в первую очередь определяется расстоянием между молекулами и их взаимной ориентацией. Притягивающие взаимодействия, возникающие на малом расстоянии между возбужденной и невозбужденной молекулами и приводящие к образованию эксимера, очень сходны в газах, жидкостях и монокристаллах, однако имеется и существенное различие, связанное с тем, что в монокристаллах молекулы расположены на фиксированном расстоянии друг от друга (в отличие от растворов) и образование эксимеров при фотовозбуждении происходит при релаксации молекул в их новые положения равновесия, то есть молекулы могут только поворачиваться вокруг своей оси. В  $\alpha$ -9,10-ДХА расстояние между ближайшими молекулами равно 3,52 Å; именно при таком расстоянии могут образовываться эксимеры /2/, но между мономерным и эксимерным состояниями существует определенный потенциальный барьер порядка нескольких сот  $\text{см}^{-1}$ . При комнатной температуре  $kT = 210 \text{ см}^{-1}$ , а при гелиевой  $kT = 7 \text{ см}^{-1}$ ; таким образом, можно предположить, что эксимеры в  $\alpha$ -9,10-ДХА могут образовываться при высоких температурах благодаря дополнительной энергии теплового движения молекул, а при низких не могут образовываться, поскольку не хватает энергии для преодоления потенциального барьера.

Авторы благодарны М.Д. Галанину за полезные консультации.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Кувапо Н., Кондо М. Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2778 (1966).
2. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М., Мир, 1985.
3. Мауер У. et al. Chem. Phys., **59**, 449 (1981).
4. Stevens В. Spectrochim. Acta, **18**, 439 (1966).
5. Биркс Дж., Монро И. УФН, **105**, 251 (1971).
6. Витухновский А.Г. и др. Физика мно: очастичных систем. Киев, 1988.

Поступила в редакцию 3 декабря 1990 г.