

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ АЛЬФА-СЦИНТИЛЛЯЦИЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ 9, 10-ДИХЛОРАНТРАЦЕНА

А.С. Аверюшкин, А.Г. Витухновский, Н.Д. Жевандров, Б.Л. Питель

УДК 535.373.2

Статистическим однофотонным методом измерена кинетика альфа-сцинтилляций монокристаллов 9,10-дихлорантрацена при возбуждении вдоль разных кристаллографических осей. Анализ кинетических кривых позволил получить отношения коэффициентов диффузии для трех кристаллографических осей, согласующиеся со структурными данными: $D_a : D_b : D_c = 2.3:1.0:1.5$.

Исследования экситонных процессов в упорядоченных системах являются фундаментальными для многих вопросов физики твердого тела, химии и биологии. Большой интерес для изучения миграции электронного возбуждения представляют системы с высокой степенью анизотропии.

Одной из таких систем является монокристаллический 9, 10-дихлорантрацен (9, 10-ДХА). Эти кристаллы при комнатной температуре существуют в двух модификациях: α и β (соответственно моноклинной и триклинной сингонии) /1/. В кристаллической решетке молекулы 9, 10-ДХА образуют "пачки" с плоскостями, перпендикулярными кристаллографической оси a . В α -форме 9, 10-ДХА постоянные решетки по осям a и c близки ($a = 7,04 \text{ \AA}$, $c = 8,63 \text{ \AA}$), а по оси b — значительно больше ($b = 17,93 \text{ \AA}$) /1-3/. Соседние молекулы (и их осцилляторы) в пачке образуют угол $\sim 60^\circ$.

Монокристаллы α -формы 9, 10-ДХА обладают заметной флуоресценцией с $\lambda_{\text{max}} \approx 490 \text{ нм}$ при оптическом возбуждении при комнатной температуре /1, 3-5/. Исходя из собственной структуры кристалла, в 9, 10-ДХА можно ожидать значительную степень анизотропии диффузии экситонов.

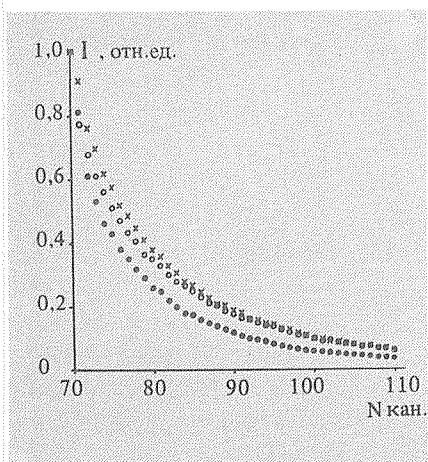
Для исследования анизотропии диффузии триплетных экситонов в α -форме 9, 10-ДХА* регистрировалась медленная компонента затухания сцинтилляций при возбуждении альфа-частицами вдоль разных осей кристалла. Медленная компонента излучается в результате триплет-триплетной (ТТ) аннигиляции, которая зависит от диффузии триплетных экситонов и ее анизотропии. Применялась однофотонная "старт-стоповая" методика исследо-

* Монокристаллы 9, 10-ДХА любезно предоставлены В. Железным (ФИ ЧСАН).

вания кинетики флуоресценции и замедленной флуоресценции при возбуждении альфа-частицами [6, 7].

Ориентированный относительно источника альфа-частиц (^{239}Pu) монокристалл 9, 10-ДХА, помещенный в светоизолированную камеру, облучался коллимированным ($\sim 15^\circ$) пучком альфа-частиц. Альфа-сцинтилляции образца регистрировались двумя ФЭУ. Стартовый ФЭУ, открытый полностью, регистрировал начало сцинтилляции, стоповый ФЭУ с диафрагмой — не более одного фотона за все время затухания сцинтилляции. Импульсы с ФЭУ через линию задержки и согласователи поступали на время-амплитудный преобразователь (ВАП) и затем на аналого-цифровой преобразователь, выполненные в стандарте КАМАК. ЭВМ, связанная с крейтером КАМАК, программно добавляет единицу в канал с номером, соответствующим амплитуде импульса с ВАП, и при многократном повторении регистрации в памяти ЭВМ накапливается кривая затухания в цифровом виде.

Кривые затухания сцинтилляций монокристалла 9, 10-ДХА, полученные по данной методике при возбуждении по направлениям кристаллографических осей a, b, c, представлены на рис. 1. Кривые затухания сцинтилляций состоят из двух компонент: быстрая (флуоресценция) и медленная (замедленная флуоресценция) — обусловленная ТТ-аннигиляцией. Большое время накопления кривых затухания сцинтилляций обеспечивало хорошую статистическую достоверность результатов (относительная ошибка в начале кривой затухания медленной компоненты составляла $\pm 1\%$; в конце $\pm 3\%$).



Р и с. 1. Экспериментальные кривые затухания интенсивности альфа-сцинтилляций монокристалла 9,10-ДХА при возбуждении вдоль кристаллографических осей a(x), b(●) и c(o). (1 канал = 2 нс).

Различие формы медленной компоненты при возбуждении по разным кристаллографическим осям можно объяснить следующим образом. Трек альфа-частицы в кристалле в начальный момент представляет собой цилиндр с отношением длины к радиусу $\sim 10^3$ с высокой плотностью экситонов (до 10^{19} см $^{-3}$). Наличие больших градиентов концентрации экситонов в направлениях, перпендикулярных треку, приводит к диффузионному размыванию трека. Различие коэффициентов диффузии триплетных экситонов при различной ориентации трека приводит к различию в изменении концентрации n триплетных экситонов в треке и, следовательно, к различным формам кривых затухания медленной компоненты сцинтилляций (замедленной флуоресценции). Интенсивность свечения медленной компоненты сцинтилляций пропорциональна n^2 .

Уравнение, описывающее изменение концентрации триплетных экситонов в треке (например, для направления возбуждения вдоль оси z), имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = D_a \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + D_b \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} - \frac{n}{\tau} - \gamma n^2. \quad (1)$$

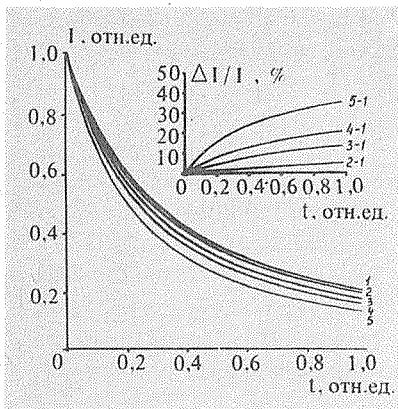
Начальное распределение экситонов предполагается гауссовским [8]. Членом спонтанного распада n/τ можно пренебречь из-за большой величины времени жизни τ триплетного состояния даже в условиях трека, так как выход люминесценции при корпускулярном возбуждении отличается от выхода фотолюминесценции примерно лишь на порядок [9].

Учет относительной роли аннигиляционного члена γn^2 в уравнении (1) проводился путем решения на ЭВМ уравнения, приведенного к безразмерным параметрам и переменным, вида:

$$\frac{dn}{dt} = D \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) n - B n^2 \quad (2)$$

(для антрацена $B = 0,01$, $D_a \approx D_b \approx D_c = 1/10$).

На рис. 2 представлены рассчитанные на ЭВМ кривые затухания интенсивности замедленной флуоресценции $I(t) = \int n^2(r, t) dV$, где $n(r, t)$ — решение уравнения (2) с различными значениями B . При малых значениях B кривые почти не отличаются от кривой затухания при отсутствии ТТ аннигиляции ($B=0$). Это свидетельствует о незначительном влиянии ТТ аннигиляции на процесс диффузии триплетных экситонов и дает возможность пренебречь в дальнейших расчетах аннигиляционным членом в уравнениях (1).



Р и с. 2. Рассчитанные на ЭВМ кривые затухания интенсивности замедленной флуоресценции для различных значений $B = 0$ (1); $0,1$ (2); $0,3$ (3); $0,5$ (4); 1 (5). На врезке – отклонения рассчитанных на ЭВМ кривых для разных B от кривой 1.

Используя аналитические решения этих уравнений, можно вычислить [8] зависимость интенсивностей медленной компоненты от времени и коэффициентов диффузии в направлениях, перпендикулярных треку. Например, для возбуждения вдоль оси z :

$$I_c(t) = ((1 + D_a t)(1 + D_b t))^{-1/2}. \quad (3)$$

С целью получения отношения коэффициентов диффузии $D_a : D_b : D_c$ сравнивались зависимости (3) с соответствующими экспериментальными кривыми затухания медленной флуоресценции. При таком сравнении учитывалось наличие фона F . Учет фона производился двумя способами, причем и первый, и второй способы привели к одинаковому результату.

Первый способ - это вычисление уровня фона по "хвосту" экспериментальной кривой (последние 20 точек). Второй способ связан с асимптотическим приближением при больших t кривой (3) к $(D_a D_b t^2)^{-1/2}$. Такое приближение справедливо в нашем случае, так как кривая замедленной флуоресценции фиксировалась для $t \geq 20$ (в условных безразмерных единицах) и первой степенью t можно было пренебречь. Из экспериментального массива $I^3(t)$, описывающего затухание замедленной флуоресценции, на ЭВМ получили зависимость $(I^3(t) - F)^{-1}$ и по методу наименьших квадратов, варьируя F , находили наилучшее совпадение с прямой при $t \geq 20$. В результате аппроксимации экспериментальных кривых затухания с вычтенным фоном функцией вида $I(t) = (D_a D_b t^2)^{-1/2}$ по методу наименьших квадратов на ЭВМ получено произведение $D_a D_b$. Аналогичным образом получены два других произведения - $D_a D_c$ и $D_b D_c$. подбор фона и аппроксимация кривых контролировались путем выдачи информации на графический дисплей. Из найденной тройки произведений

получаем соотношение для коэффициентов диффузии триплетных экситонов в монокристаллах 9,10-ДХА для трех кристаллографических осей:

$$D_a : D_b : D_c = 2,3:1,0:1,5.$$

Полученный результат качественно согласуется со структурными данными по 9, 10-ДХА, имеется явная корреляция между постоянными решетки по осям a , b , c и значениями соответствующих коэффициентов диффузии. Меньшим значениям постоянных решетки (a и c) соответствуют большие значения коэффициентов диффузии (D_a и D_c). Для более точного количественного сопоставления коэффициентов диффузии триплетных экситонов по разным направлениям необходим учет не только трансляционного, но и ориентационного фактора анизотропии.

Авторы благодарны В.А. Выслоуху за помощь при расчетах на ЭВМ.

Поступила в редакцию 3 июня 1985 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuwano H., Kondo M. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2779 (1966).
2. Trotter J. Acta. Cryst., 12, 54 (1959).
3. Tanaka J., Shibata M. Bull. Chem. Soc. Japan. 41, 34 (1968).
4. Dobiasova L., Zelezny V. Kristall und Technik, 15, 9, 81 (1980).
5. Zelezny V. et al. Phys. Stat. Sol. (B), 117, K95 (1983).
6. Аверюшкин А.С. и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, № 5, 11 (1984).
7. Averjushkin A.S. et al. Mat. Science. 10, 15 (1984).
8. Вербицкий С.С. и др. Опг. и спектроск., 55, 664 (1983).
9. Чижикова З.А., Галанин М.Д. Письма в ЖЭТФ, 30, 187 (1956).
10. Ern V. et al. Phys. Rev., 148, 862 (1966); Sharma R.D.J. Chem. Phys., 46, 3475 (1965).