

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ОТ ОСНОВЫ К ВОЗБУЖДЕННЫМ И НЕВОЗБУЖДЕННЫМ МОЛЕКУЛАМ ПРИМЕСИ

А. С. Аверюшкин, А. Г. Витухновский, Н. Д. Жевандров

УДК 535.373.2

Совместное исследование собственной и сенсibilизированной фосфоресценции, а также гетероаннигиляционной замедленной флуоресценции примеси флуорантена в молекулярном кристалле дифенила показало, что эффективность передачи энергии триплетными экситонами на триплетно-возбужденные молекулы примеси значительно больше, чем на невозбужденные.

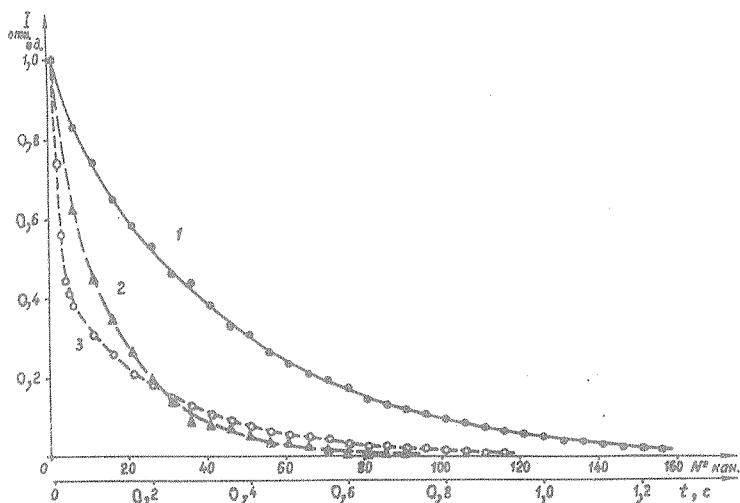
Примесные кристаллы дифенила с флуорантеном (концентрация  $10^{-3}$  м/м), одновременно обладающие сенсibilизированной фосфоресценцией и замедленной аннигиляционной флуоресценцией примеси /1,2/, дают нетривиальную возможность сравнивать эффективность переноса энергии возбуждения триплетными экситонами основы на невозбужденные и триплетно-возбужденные молекулы примеси.

Собственная фосфоресценция примеси флуорантена при ее автономном возбуждении ( $\lambda_{ex} = 365$  нм) затухает экспоненциально ( $\tau = 0,35$  с). Кривые затухания сенсibilизированной фосфоресценции и замедленной флуоресценции при возбуждении через основу ( $\lambda_{ex} = 280$  нм) отличаются от экспоненциальных. Время затухания сенсibilизированной фосфоресценции короче, чем собственной. Замедленная флуоресценция наблюдается только при возбуждении через основу, т.е. является гетероаннигиляционной.

Кривые затухания измерялись при комнатной температуре в разных областях спектра для фосфоресценции ( $\lambda_{rad} = 585$  нм) и замедленной флуоресценции ( $\lambda_{rad} = 460$  нм) (рис. 1). Временной диапазон измерений  $10^{-3} - 3$  с. Исследование сенсibil-

лизированной флуоресценции и замедленной флуоресценции примеси - флуорантена проводилось при возбуждении основы - дифенила импульсами излучения ксеноновой лампы мощностью 250 Вт длительностью 3 с ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ нм}$ ) вблизи максимума спектра поглощения кристалла чистого дифенила /3/. Для измерения кинетики затухания послесвечения применялся метод регистрации отдельных фотонов, попадающих на ФЭУ через монохроматор.

Поток импульсов с формирователя ФЭУ поступал на время-амплитудный преобразователь и затем на аналого-цифровой преобразователь (блоки в стандарте КАМАК). Управление экспериментом и накопление данных обеспечивала мини-ЭВМ "Электроника-60"; затем накопленный массив данных передавался по линии связи на ЭВМ высокого уровня. Кривые затухания накапливались в результате многократного повторения процесса, причем уровень возбуждения поддерживался стабильным.



Р и с. - I. Кривые затухания собственной флуоресценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{rad}} = 585 \text{ нм}$ ) - I, замедленной флуоресценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{rad}} = 460 \text{ нм}$ ) - 2 и сенсibilизированной флуоресценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{rad}} = 585 \text{ нм}$ ) - 3

К моменту прекращения возбуждения, вследствие переноса энергии от основы как синглетными, так и триплетными экситонами, в единице объема кристалла оказывалось  $n$  триплетно-возбужденных примесных молекул. После прекращения возбуждения передача энергии от основы к примеси осуществляется только триплетными экситонами. Процесс передачи энергии экситонами основы молекулам примеси включает три стадии: диффузию экситона, локализацию экситона около молекулы примеси и передачу энергии примесной молекуле /4,5/.

По данным /6,7/ собственное время жизни триплетных экситонов в дифениле  $\sim 10^{-4}$  с. За это время триплетные экситоны успевают продиффундировать и локализоваться как около невозбужденных, так и триплетно-возбужденных молекул примеси, так как среднее расстояние между молекулами примеси составляет около  $10^{-6}$  см, и диффузионная длина триплетных экситонов в дифениле  $\sim 10^{-4}$  см. Числа невозбужденных и триплетно-возбужденных молекул примеси, около которых локализованы триплетные экситоны основы, обозначим  $N_1$  и  $N_2$  соответственно.

Вероятность передачи энергии триплетного экситона примесной молекуле в этих двух случаях обозначим  $\beta_1$  и  $\beta_2$  соответственно. Задача состоит в определении соотношения этих величин из экспериментальных кинетических кривых. Процессы затухания сенсibilизированной фосфоресценции и замедленной флуоресценции могут быть описаны следующей системой кинетических уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = -n/\tau + \beta_1 N_1 - \beta_2 N_2, \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_1}{dt} = -\beta_1 N_1 + N_2/\tau, \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_2}{dt} = -\beta_2 N_2 - N_2/\tau. \end{array} \right. \quad (3)$$

В начальный момент, после прекращения оптического возбуждения основы ( $t = 0$ ):  $n(t)|_{t=0} = n_0$ ;  $N_1(t)|_{t=0} = N_1^0$ ;  $N_2(t)|_{t=0} = N_2^0$ . В уравнении (1)  $\beta_1 N_1$  - прирост триплетно-возбужденных молекул примеси вследствие передачи энергии от основы;  $\beta_2 N_2$  - убыль триплетно-возбужденных молекул вследствие гетероаннигиляции.

Уравнение (2) описывает изменение числа невозбужденных молекул примеси, около которых локализованы экситоны основы, а уравнение (3) — числа возбужденных молекул. Член  $-N_2/\tau$  описывает убыль за счет высвечивания возбужденных молекул; при этом такие пары переходят в разряд  $N_1$  и поэтому член  $N_2/\tau$  добавлен в уравнении (2).

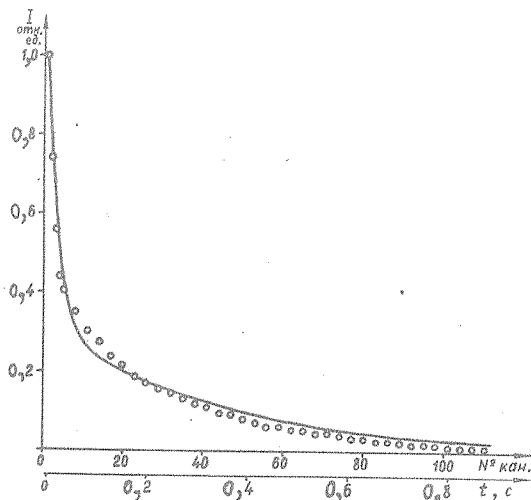
Аналитическое решение системы уравнений (1), (2), (3) описывает изменение числа возбужденных молекул примеси с учетом процессов сенсбилизации и аннигиляции, т.е. процесс сенсбилизированной флуоресценции.

Для удобства сравнения с экспериментальной кривой решение преобразовывалось к виду:

$$Y(\tilde{t}) = \left\{ 1 + R_1 \frac{(1 - e^{-RD\tilde{t}})}{(D - RD + 1)} - R_1 \frac{RD[1 - e^{-(D+1)\tilde{t}}]}{(D - RD + 1)(D + 1)} + \right. \\ \left. + R_2(1 - e^{-RD\tilde{t}}) - R_1(1 - e^{-D\tilde{t}}) \right\} e^{-\tilde{t}}, \quad (4)$$

где  $\tilde{t} = t/\tau$ ;  $Y(\tilde{t}) = n(\tilde{t})/n_0$ ;  $R = \beta_1/\beta_2$ ;  $R_1 = N_2^0/n_0$ ;  $R_2 = N_1^0/n_0$ ;  $D = \tau\beta_2$ . Значение  $\tau$  определялось по кривой затухания собственной флуоресценции (кривая 1, рис. 1). Значение  $\beta_2$  и параметры  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  варьировались с целью получения наилучшего совпадения расчетной кривой с экспериментальной. Вариации параметров расчетной кривой и приведение ее к экспериментальной проводились на ЭВМ по методу наименьших квадратов. Минимум суммы квадратов отклонений расчетной кривой от экспериментальной получен для единственного набора параметров:  $R = 0,5$ ;  $R_1 = 0,8$ ;  $R_2 = 0,06$ ;  $D = 43$ . Если бы гетероаннигиляция приводила к замедленной флуоресценции с выходом равным 1, то величина  $\beta_2$  равнялась бы  $1/\tau_{del}$  ( $\tau_{del}$  — характерное время затухания замедленной флуоресценции — кривая 2 на рис. 1). В реальности это конечно не так, и  $\beta_2 > 1/\tau_{del}$  поэтому величина  $1/\tau_{del}$  дает только нижний предел, от которого проводилась вариация. Удовлетворительное согласие расчетной кривой с усредненной экспериментальной кривой затухания сенсбилизированной флуоресценции флуорантена в дифериле показано на рис. 2. Таким образом, сравнение расчета с экспериментом показывает, что  $\beta_2$  — вероятность передачи энергии возбуждения от локализованного экситона на

триплетно-возбужденную молекулу примеси в 2 раза больше, чем  $\beta_1$  - вероятность переноса энергии от локализованного экситона на невозбужденную молекулу примеси. Кроме того, сравнение  $N_2^0$  и  $N_1^0$  (параметры  $R_1$  и  $R_2$ ) показывает, что и степень локализации триплетных экситонов основы около возбужденных примесных молекул примерно на порядок выше, чем около невозбужденных.



Р и с. 2. Сравнение экспериментальных данных с расчетной кривой затухания сенсibilизированной фосфоресценции флуорантена в дифениле ( $\lambda_{ex} = 280$  нм,  $\lambda_{rad} = 585$  нм)

Полученный результат представляет некоторый общий интерес. Известна парадоксальная ситуация: у молекулярных кристаллов крайне редко обнаруживается фосфоресценция, в том числе у тех, молекулы которых в жестких некристаллических средах этой фосфоресценцией обладают. Причину этого обычно связывают с отсутствием локализации триплетных возбуждений, с наличием в кристаллах триплетных экситонов. За длительное время жизни триплетных

экситонов они имеют большую вероятность потушиться на поверхности кристалла и дефектах решетки, а также попарно проаннигилировать, породив замедленную флуоресценцию. Полученные в данной работе результаты о большей вероятности переноса энергии на триплетно-возбужденную молекулу говорят в пользу такого объяснения отсутствия фосфоресценции в молекулярных кристаллах.

Авторы выражают благодарность Б. Л. Пятаку за помощь в работе.

Поступила в редакцию  
21 июня 1982 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Н. Д. Жевандров, Т. В. Ильиных; Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 334 (1978).
2. А. С. Аверкишкин и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 44, 774 (1980).
3. Yasukiho Gondo, J. Chem. Phys., 12, 3928 (1964).
4. А. М. Бонч-Бруевич и др., Оптика и спектроскопия, II, 623 (1961).
5. В. П. Ковалев и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 524 (1963).
6. J. L. Laporte et al., Chem. Phys. Lett., 51, 561 (1977).
7. J. L. Laporte, Y. Chausset, J. Mol. Struct., 45, 451 (1978).