

ВОЗБУЖДЕНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ УРОВНЕЙ В
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Д. В. Воронов, Н. Д. Жевандров

УДК 535.373

Исследована флюоресценция молекулярного кристалла дибензила при фото- и электронном возбуждении. Установлено, что при электронном возбуждении относительная вероятность возбуждения триплетных уровней увеличивается в 30 раз по сравнению с фотовозбуждением. Изучены спектры, закон затухания и другие свойства флюоресценции.

В последние годы заметно возрос интерес к триплетным экситонам в молекулярных кристаллах. При этом особое внимание уделяется поиску различного рода взаимодействий между ними, что естественно требует получения высоких концентраций триплетных состояний.

Известно, что при фотовозбуждении прямые переходы из основного состояния в триплетное запрещены по спине. Поэтому представляется целесообразной попытка создания больших концентраций триплетных состояний в молекулярных кристаллах при возбуждении электронным пучком.

В пользу этого метода говорят следующие обстоятельства /1/. Для прямого возбуждения триплетного уровня электронным ударом (при соответствующей энергии электронов) нет запрета по спине. Поэтому соотношение возбужденных синглетов и триплетов определяется их статистическими весами 1:3 в пользу триплетов. Если облучение образца производится высокоэнергетичными электронами, то описанное возбуждение может осуществляться в кристалле вторичными электронами. Кроме того рекомбинация молекул, ионизованных первичными электронами, может приводить к образованию возбужденных молекул опять же в соотношении 1:3 в пользу триплетов. И наконец, часть возбужденных синглетов, образованных тем или другим путем, также перейдет в триплетное состояние вследствие интеркомбинационного перехода, что при фотовозбуждении является единствен-

ным каналом. При этом свой вклад в этот процесс при электронном возбуждении будут вносить не только первые, но и более высокие возбужденные состояния.

Все это позволяет ожидать высокого выхода образования возбужденных триплетов при возбуждении электронным пучком.

В литературе имеются сведения, связанные с исследованиями по радиационной химии /2,3/ и по люминесценции полимеров /4/, подтверждающие приведенные выше соображения.

В настоящей работе сообщается о попытке получения высоких концентраций возбужденных триплетных состояний в молекулярных кристаллах при возбуждении электронным пучком.

В качестве первого объекта исследования нами был выбран кристалл дибензила, обладающий сильной флуоресценцией при фото-возбуждении /5/.

Аппаратура и методика измерений

Исследования образцов дибензила проводились на электронно-вакуумной установке типа ПРС, с приставками для охлаждения образцов /6,7/.

Образец (кристалл или порошок) помещался в специальную герметизированную кювету. Одним окном служило кварцевое стекло, через которое регистрировалось излучение образца, другим окном служила Al фольга (толщиной $\sim 5 \cdot 10$ мкм). Возбуждение кристалла осуществлялось вторичными электронами (с максимумом их энергетического распределения $\lesssim 100$ эв), образующимися при прохождении через алюминиевую фольгу высокоэнергетичных электронов ($E_0 = 10 + 20$ Кэв). При этом плотность тока возбуждающего электронного пучка после прохождения Al фольги падает на $\sim 3 \cdot 4$ порядка.

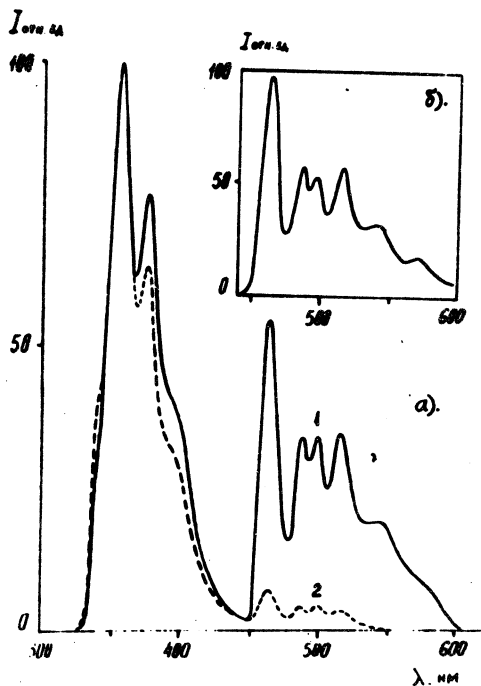
Спектры излучения регистрировались фотоэлектрическим методом с применением кварцевого монохроматора ЭМР-3 и ФЭУ-18. Измерение спектров послесвечения проводилось с помощью фотоэлектрической схемы модуляции электронного пучка. Законы затухания исследовались фотографированием с осциллографа сигналов послесвечения.

Экспериментальные результаты

На рис. 1а представлены спектры фото- и катодолуминесценции молекулярного кристалла дибензила при стационарном возбуждении.

На рис. 1б приведен спектр послесвечения, измеренный на фотоскопической установке при фотовозбуждении.

Видно, что спектр флуоресценции практически совпадает с длинноволновой структурной полосой. Отсюда следует, что структур-



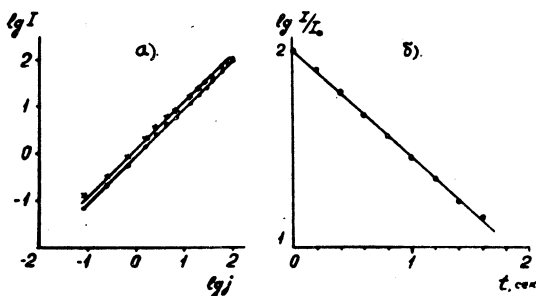
Р и с. 1. Спектры люминесценции кристалла дибензила при $T = 300^{\circ}\text{K}$. а) спектры свечения при стационарном возбуждении: 1 - катодолюминесценция ($E_0 = 20$ кэв, $j = 8 \cdot 10^{-5}$ а/см²); 2 - фотолюминесценция ($\lambda_0 = 313$ нм). б) спектр послесвечения

ная полоса в видимой области спектра - флуоресценция с триплетного уровня, а полоса 340+420 нм - флуоресценция с первого синглетного уровня. Длительность флуоресценции при обоих видах возбуждения порядка одной секунды.

Наиболее важный экспериментальный результат состоит в том, что если спектры люминесценции при фото- и катодовозбуждении нормировать по интенсивности флуоресценции, то флуоресценция

при электронном возбуждении оказывается более интенсивной, чем при фотовозбуждении примерно в 30 раз.

Этот результат подтверждает изложенные выше соображения о преимущественном возбуждении триплетных состояний электронным



Р и с. 2. а) Зависимость интенсивности фосфоресценции (о) и флуоресценции (х) кристалла дибензила от плотности возбуждения ($j = 10^{-8} + 10^{-4} \text{ а/см}^2$) при $E_0 = 20 \text{ кэВ}$. б) Затухание фосфоресценции дибензила ($E_0 = 12 \text{ кэВ}$; $j = 8 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$)

пучком и позволяет считать этот метод возбуждения перспективным для создания больших концентраций возбужденных триплетных состояний в молекулярных кристаллах.

В исследованных пределах изменения плотности тока электронного пучка ($10^{-8} + 10^{-4} \text{ а/см}^2$) не обнаружено отклонений от линейной зависимости интенсивности фосфоресценции от плотности тока. Закон затухания фосфоресценции даже при наибольших плотностях тока остается экспоненциальным. На рис.2 приведены результаты этих измерений, полученные при $T = 300^\circ\text{К}$. Охлаждение кристаллов до температуры жидкого азота не изменило характера результатов.

Эти данные свидетельствуют о том, что при исследованных плотностях возбуждения процесс фосфоресценции дибензила остается мономолекулярным.

Представляется целесообразным применять электронное возбуждение для излучения триплетных уровней и фосфоресценции также других молекулярных кристаллов.

Авторы приносят благодарность Ю. В. Хрущеву за помощь в работе.

Поступила в редакцию
3 апреля 1974 года

Л и т е р а т у р а

1. J. V. Birks. "The Triplet state" Proc. of Intern. Symposium, Beirut, 1967. Cambridge University Press, 1967, p. 403.
2. С. Я. Пшежецкий. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. Изд. "Химия", М., 1968 г.
3. Возбужденные частицы в химической кинетике, под ред. К. Бамфорда и К. Типпера, Изд. "Мир", М., 1973 г.
4. Г. М. Баренбейм, А. Н. Доманский, К.К. Туроверов. Люминесценция биополимеров и клеток. "Наука", М.Л., 1966 г.
5. Н. Д. Жевандров, В. И. Грибков. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 557 (1970).
6. Б. И. Почтарев, К. К. Расплетин, Д. В. Фетисов. Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 452 (1959).
7. Ю. В. Воронцов, А. Г. Овчинников. ПТЭ, № 3, 190 (1963).