

ФЛОСФОРЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ДИБЕНЗИЛА ПРИ
РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Г. Витухновский, Н. Д. Кевантров

УДК 535.373

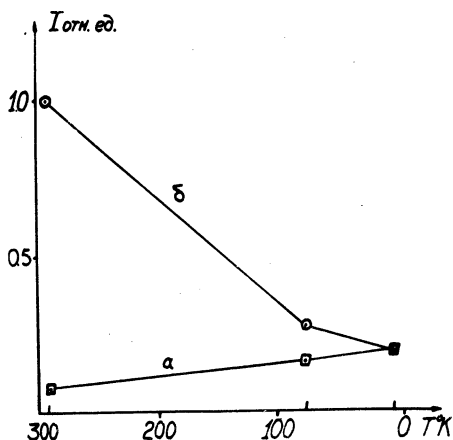
Результаты экспериментального исследования флосфоресценции кристаллов дибензила показывают, что в этом веществе имеются два излучательных триплетных уровня, расположенных ниже первого синглетного.

В одной из предыдущих работ /1/ нами была обнаружена необычная зависимость флосфоресценции молекулярного кристалла дибензила от длины волны возбуждающего света. Отступление от экспоненциального закона затухания флосфоресценции в определенных условиях при большой интенсивности возбуждения приводило к предположению о проявлении взаимодействия триплетных экситонов. Однако дальнейшие опыты показали, что эти явления имеют место и при небольших интенсивностях возбуждения, и причину их следует искать в особенностях расположения и свойств триплетных уровней дибензила. Для этого оказалось необходимо комплексное экспериментальное исследование спектров флосфоресценции, законов затухания, зависимости флосфоресценции от длины волны возбуждающего света и температуры, зависимости интенсивности флосфоресценции от интенсивности возбуждения и поляризации флосфоресценции. В данном сообщении приводятся эти экспериментальные результаты.

Для возбуждения применялись длины волн 313 и 365 нм, лежащие в области первой электронной полосы поглощения. При этом 365 нм находится вблизи 0-0 перехода, а 313 нм соответствует возбуждению на более высокие колебательные подуровни. При комнатной температуре возбуждение 313 нм приводит к интенсивной, а 365 нм - к весьма слабой флосфоресценции. Зависимость от температуры в этих двух случаях резко различна - в первом случае интенсивность падает при охлаждении до температуры жидкого азота и далее - до температуры жидкого гелия, а во втором случае - растет (рис.1).

При температуре жидкого гелия интенсивности флюоресценции в том и другом случае становятся одного порядка.

Спектр флюоресценции при комнатной температуре был измерен только при возбуждении излучением $\lambda = 313$ нм и совпал со спектром флюоресценции при возбуждении электронным пучком [2]. При возбуждении длинами волн 313 и 365 нм при температуре жидкого



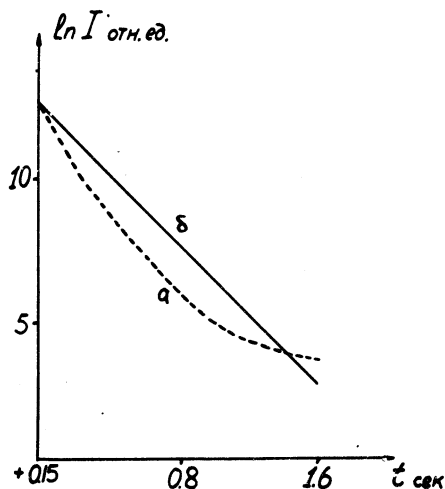
Р и с. 1. Зависимость интенсивности флюоресценции от температуры.
 а - $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм; б - $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм

азота спектры флюоресценции различаются, во втором случае заметно возрастает длинноволновая часть спектра относительно коротковолновой.

Законы затухания и зависимость от интенсивности возбуждения изучались при возбуждении флюоресценции секундными импульсами, получаемыми с помощью фотозатворов от ламп ПРК-4 и ДКСШ-1000. Перекрываемый интервал изменений интенсивности возбуждения 10^5 раз. Максимальная энергия возбуждающего импульса (измеренная с помощью КИМ-1) - 1 Дж/мм². Это соответствует возбуждению 0,1% молекул кристалла. Обработка большого экспериментального материала проводилась с помощью ЭВМ М-220М. Были усреднены данные многих измерений на различных кристаллах, с помощью обобщенного метода наименьших квадратов построены оптимальные кривые и определены дисперсии для линейных и квадратичных аппроксимаций экспериментальных дан-

ных. Отклонение от линейности оценивалось с помощью критерия Фишера /3/.

Фосфоресценция при возбуждении светом с $\lambda = 313$ нм при комнатной температуре затухает строго по экспоненциальному закону



Р и с. 2. Затухание фосфоресценции при $T = 300^\circ\text{K}$.

а - $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм; б - $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм.

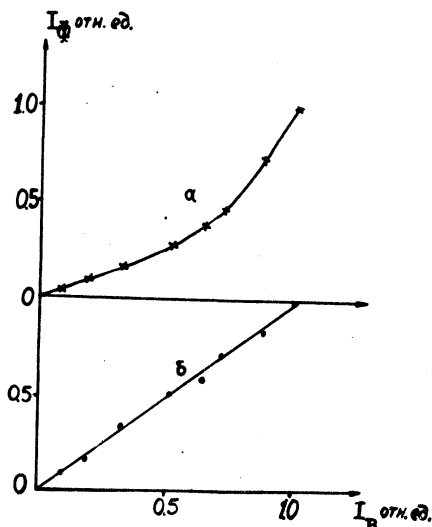
(рис.2). Таков же закон затухания фосфоресценции дибензила при возбуждении электронным пучком /2/, а также β -частицами /4/, $\tau_{\text{фос}}$ во всех случаях порядка 1 сек.

В отличие от этого закон затухания при возбуждении светом с $\lambda = 365$ нм при комнатной температуре сильно отличается от экспоненциального (рис.2), а при температурах жидкого азота и жидкого гелия затухание становится неэкспоненциальным при возбуждении и той и другой длиной волны.

Зависимость интенсивности фосфоресценции $I_{\text{ф}}$ от интенсивности возбуждения $I_{\text{в}}$ при комнатной температуре и возбуждении светом $\lambda = 313$ нм линейна, а при возбуждении светом $\lambda = 365$ нм - линейна (рис. 3). При низких температурах эта зависимость нелинейна в обоих случаях.

Поларизация флуоресценции при возбуждении светом с $\lambda = 313$ нм и 365 нм при одной и той же ориентации кристалла различна. В первом случае она составляет 12%, во втором равна нулю.

Вся совокупность экспериментальных данных доказывает, что у дибензила есть два излучающих триплетных уровня T_1 и T_2 , рас-



Р и с. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции от интенсивности возбуждения при $T = 300^{\circ}\text{K}$. а - $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм; б - $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм

положенных ниже синглетного уровня s_1 . Такое расположение не является исключением среди органических кристаллов /5/, например, оно имеет место у антрацена и нафталина. Случай излучения с высших возбужденных уровней также известен /6/, например, в азулене для синглетов /7/, а также в бифенилене /8/ для триплетов. Наиболее интересным обстоятельством у дибензила является возможность излучения с двух триплетных уровней. Это может быть в том случае, если безызлучательная внутренняя конверсия $T_2 \rightarrow T_1$ запрещена по симметрии. Экспериментальные данные показывают, что интеркомбинационная конверсия $s_1 \rightarrow T_2$ возможна лишь с высоких колебательных уровней, т.е. при более энергетическом возбуждении ($\lambda = 313$ нм, электронным пучком) и при комнатной температуре. Вследст-

вие затрудненности внутренней конверсии $T_2 \rightarrow T_1$, в этом случае T_2 является единственным уровнем, излучательные переходы с которого дают флуоресценцию. При понижении температуры или понижении энергии возбуждения ($\lambda = 365$ нм) более вероятной становится интеркомбинационная конверсия на нижний триплетный уровень T_1 . Однако в этом случае также возможно и некоторое заселение уровня T_2 , во-первых, туннелированием, а, во-вторых, в результате триплет-триплетной аннигиляции экситонов на уровне T_1 . Таким образом, в этом случае возможно излучение флуоресценции с обоих уровней T_1 и T_2 . Закон затухания суммарной флуоресценции при этом будет неэкспоненциален. Вследствие триплет-триплетной аннигиляции должно произойти нарушение линейности зависимости I_{Φ} от I_{ν} . Необычные свойства дибензила интересны, в частности, тем, что позволяют впервые обнаружить триплет-триплетную аннигиляцию такого типа. Поляризационные и спектральные измерения существенно подтверждают предлагаемую схему процессов.

Поступила в редакцию
12 апреля 1974 года

Л и т е р а т у р а

1. Н. Д. Жевандров, В. И. Грибков. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 557 (1970).
2. Ю. В. Воронов, Н. Д. Жевандров. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, I7, (1974).
3. Д. Худсон. Статистика для физиков. М., 1970 г.
4. Т. П. Беликова. Оптика и спектр., 6, II7 (1959).
5. G. Vaubel, L. Peter. Phys. Stat. Sol. (B), 51, 155 (1972).
6. J. V. Birks. Phys. Lett., 19, 25 (1965).
7. M. Beer, H. C. Longuet-Higgins. J. Chem. Phys. 23, 1390 (1955).
8. J. W. Hilpern. Trans. Farad. Soc., 61, 605 (1965).