

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РУБРЕНА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Б. М. Румянцев, В. И. Лесин и Е. Л. Франкевич

Изучалась флуоресценция кристаллического рубрена, возбуждаемая в полосе синглет-синглетного поглощения. Показано, что синглетное возбуждение в рубрене тушится в результате безызлучательного распада на два триплетных экситона, константа скорости которого зависит от внешнего магнитного поля. Из анализа влияния температуры на флуоресценцию кристаллического рубрена в магнитном поле определена энергия активации этого процесса, равная 0.09 ± 0.01 эв, и определена энергия триплетного уровня рубрена, равная 1.21 эв.

Влияние магнитного поля на быструю флуоресценцию тетрацена, возбуждаемую в полосе синглет-синглетного поглощения, было обнаружено в [1] и к настоящему времени хорошо изучено [2, 3]. Ранее было показано, что в магнитном поле изменяется скорость образования синглетных экситонов в результате рекомбинации двух триплетов [4]. Из этого в силу принципа детального равновесия следует, что должна изменяться также скорость обратного процесса — распада синглетного экситона на два триплетных. Поскольку последний процесс конкурирует с излучательным переходом синглетного возбуждения, то влияние магнитного поля проявляется в величине квантового выхода флуоресценции.

Процесс безызлучательного распада синглетного экситона на два триплетных является активированным. Энергия активации равна $E_a = 2E_T - E_S$, где E_T и E_S — энергии триплетного и синглетного экситонов соответственно. До сих пор такой процесс был обнаружен лишь для тетрацена ($E_a = 0.16$ эв [2]); в антраcene слабое тушение флуоресценции магнитным полем наблюдалось в случае распада колебательно-возбужденного синглетного состояния на два триплетных [5].

Методика и вещества

Исследовалось влияние магнитного поля напряженностью до 4 кэ на быструю флуоресценцию пленок рубрена, полученных сублимацией в вакууме $P = 10^{-5}$ мм рт. ст., и микрокристаллов рубрена, полученных выращиванием в парах в атмосфере гелия. Толщина пленок и размеры микрокристаллов составляли $10 \div 100$ мкм.

Образцы помещались в кювету, в которой поддерживался вакуум $P = 10^{-2}$ мм рт. ст., чтобы предотвратить фотоокисление. Температура поверхности образца измерялась термопарой медь—константан, спай которой прикреплялся к поверхности образца и декорировался белой краской. Это сводило к минимуму прямой нагрев термопары падающим светом.

Спектр возбуждения флуоресценции рубрена подобен спектру поглощения его раствора в бензоле и имеет четыре широких максимума при длинах волн 520, 488, 458 и 428 ± 3 нм. Спектр флуоресценции находится в области 530 \div 650 нм. Для устранения перекрытия спектров возбуждающего света и эмиссии при исследовании флуоресценции образец

освещался светом лампы накаливания в полосе, выделяемой фильтром СС-8 ($350 < \lambda < 500$ нм) и водяным фильтром толщиной 5 см, а регистрировался длинноволновый участок спектра флуоресценции, выделяемый фильтром КС-10 с пороговым значением длины волны $\lambda = 590$ нм.

Магнитное поле прикладывалось параллельно поверхности пленок, свечение регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-16В, который был удален от полюсов магнита на 1.5 м и надежно экранирован от прямого влияния поля. Возможности установки позволяли определять изменения интенсивности флуоресценции с точностью 0.1% при наложении магнитного поля до 4 кэ.

Экспериментальные результаты

В качестве меры влияния магнитного поля на флуоресценцию использовалась величина относительного изменения интенсивности флуоресценции L при включении поля напряженностью H , равная

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{L(H) - L(0)}{L(0)}$$

На рис. 1 (кривая 1) показана зависимость $\Delta L/L$ от напряженности магнитного поля для образцов, находящихся в вакууме. Напуск кисло-

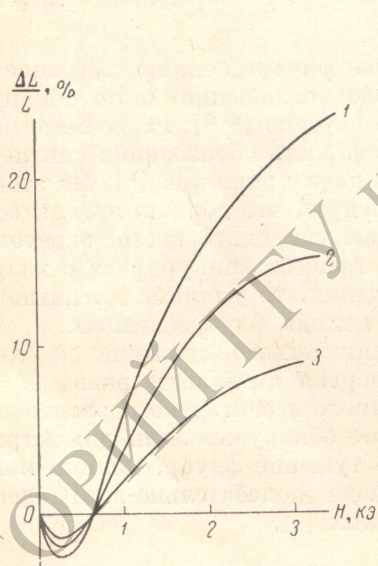


Рис. 1. Зависимости относительного изменения интенсивности флуоресценции $\Delta L/L$ от напряженности магнитного поля H .

Рубрен, напыленный на стекло, $T = 296^\circ \text{К}$. 1 — образец в вакууме, 2 и 3 — на воздухе.

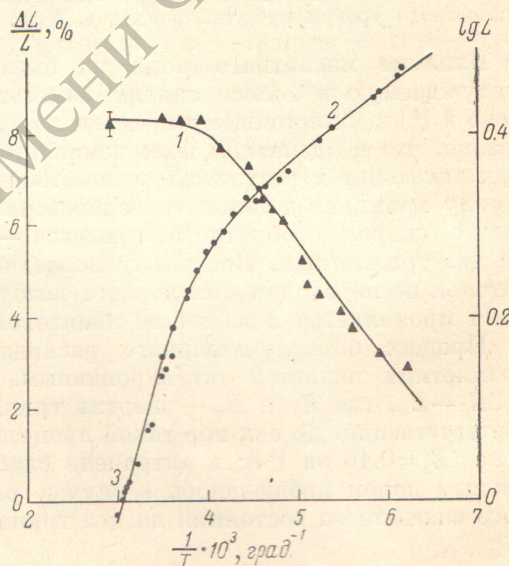


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции L (кривая 2) и величины магнитного эффекта $\Delta L/L$ ($H = 3$ кэ) (кривая 1) от обратной температуры.

рода или воздуха сопровождался медленным уменьшением величины эффекта по мере увеличения времени пребывания образца в этой атмосфере (рис. 1, кривые 2 и 3).

Интенсивность флуоресценции уменьшалась при включении поля напряженностью до 600 э, а при больших напряженностях поля возрастала, причем для образцов, находящихся в вакууме, отношение $\Delta L/L$ достигало +25%.

Магнитный эффект на микрокристаллах размером $10 \div 100$ мкм имел вид, аналогичный полученному на пленках рубрена.

Охлаждение пленок рубрена приводило к увеличению интенсивности флуоресценции и уменьшению величины магнитного эффекта (рис. 2).

Как видно, производная $d(\lg L)/d(1/T)$ непрерывно увеличивается при повышении температуры. Это обстоятельство не позволяет прямым путем оценить энергию активации процесса тушения флуоресценции. Энергия активации, в принципе, могла бы быть оценена путем экстраполяции этой производной к высоким температурам. Величина относительного изменения интенсивности свечения не зависела от температуры для $T > 270^\circ \text{K}$ и уменьшалась при охлаждении образца.

Величина магнитного эффекта $\Delta L/L$ не зависела от интенсивности возбуждения в диапазоне $10^{14} \div 10^{12}$ кв. см² сек.⁻¹.

Обсуждение результатов

Влияние магнитного поля на быструю флуоресценцию рубрена, обнаруженное в данной работе, указывает, что синглетное возбужденное рубрена эффективно «распадается» на пару парамагнитных частиц.

Экспериментальные результаты могут быть интерпретированы в рамках

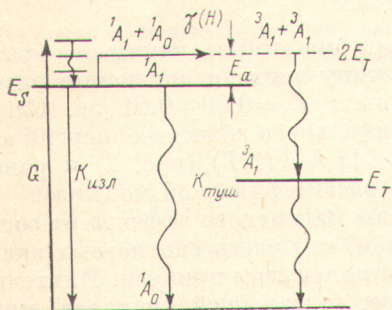


Рис. 3. Схема переходов между электронными уровнями в рубрене.

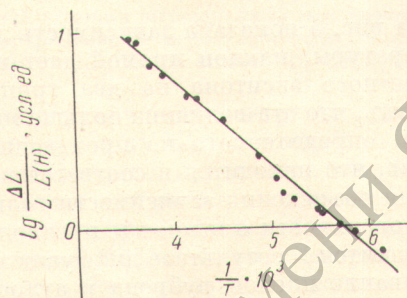
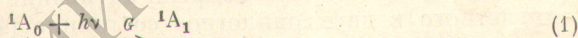


Рис. 4. Зависимость величины $\lg [(\Delta L/L) (1/L(H))]$ от обратной температуры; энергия активации, отвечающая наклону кривой, равна 0.09 ± 0.01 эв для образца на воздухе (рис. 1, кривая 3).

следующей схемы ($^m A_n$ обозначает состояние молекулы \dot{A} с мультиплетностью, находящуюся на n -м электронном уровне):



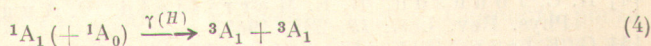
(образование синглетного экситона рубрена в результате поглощения кванта света; G — скорость образования синглетных экситонов в образце),



(излучение кванта света — флуоресценция),



(безызлучательная деградация энергии электронного возбуждения),



(диссоциация синглетного экситона на два триплетных).

Известно, что константа скорости подобного процесса γ в тетраcene зависит от напряженности магнитного поля.

На рис. 3 показана схема переходов, соответствующая предложенной модели.

Энергия активации процесса (4) E_a является разностью $2E_T - E_S$ и константа скорости тушения синглетного состояния должна записываться в форме $\gamma(H) = \gamma_0(H) \exp[-(2E_T - E_S)/kT]$. Согласно приведенной схеме (рис. 3), интенсивность флуоресценции выражается как

$$L(H) = \frac{G K_{изл.}}{K_{изл.} + K_{туш.} + \gamma(H)} \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что относительное изменение интенсивности флуоресценции при включении магнитного поля H выражается как

$$\frac{\Delta L}{L}(H) = \frac{\gamma(H) - \gamma(0)}{K_{\text{изл.}} + K_{\text{туш.}} + \gamma(H)}. \quad (6)$$

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что для пленок рубрена на воздухе при $T > 270^\circ \text{K}$ отношение $\Delta L/L$ постоянно и, следовательно, $\gamma(H) \gg K_{\text{туш.}} + K_{\text{изл.}}$. Это значит, что в указанном диапазоне температур образование триплетов в процессе (4) является основным каналом гибели синглетного возбуждения.

Энергия активации константы скорости тушения $\gamma(H)$ может быть определена по экспериментальным данным, если использовать результаты исследования магнитного эффекта. Действительно, из выражений (5) и (6) следует, что

$$\frac{\Delta L}{L} \frac{1}{L(H)} = \frac{[\gamma_0(H) - \gamma_0(0)] \exp[-(2E_T - E_S)/kT]}{K_{\text{изл.}} G}. \quad (7)$$

На рис. 4 показана зависимость логарифма этой величины от обратной температуры, наклон прямой дает величину энергии активации распада синглетного экситона на два триплетных: $E_0 = 0.09 \pm 0.01$ эв. Следует отметить, что эта величина больше максимального значения энергии активации, определяемого по производной $d \lg L/d(1/T)$ (рис. 2) и равного 0.07 эв, что находится в соответствии с рассматриваемой моделью.

Для объяснения зависимости величины магнитного эффекта от состояния поверхности пленок мы предполагаем, что часть синглетных экситонов тушится в результате диффузии их к молекулам примеси. Длительное пребывание пленок рубрена в атмосфере, содержащей кислород, приводит, по-видимому, к увеличению вероятности гибели экситона на примеси, что эквивалентно возрастанию $K_{\text{туш.}}$. Из формулы (6) видно, что возрастание $K_{\text{туш.}}$ приводит к уменьшению величины магнитного эффекта в соответствии с экспериментальными данными (рис. 1, кривые 1 ÷ 3).

Непосредственно после напуска кислорода в ячейку с образцом, наблюдалось свечение нового типа, спектр которого отличался от спектра флуоресценции рубрена.

Полученное значение энергии активации процесса перехода из первого синглетного в двухтриплетное состояние (4) позволяет определить уровень энергии триплетного экситона в рубрене как $E_T = 0.5 (2.33 + 0.09)$ эв = 1.21 эв. При этом определении использована энергия синглетного экситона рубрена, равная 2.33 эв, соответствующая длине волны O—O-перехода, равной 535 нм [6].

Литература

- [1] I. M. Donnini, F. Abetino. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 266B, 1618, 1968.
- [2] N. Geacintov, M. Pope, F. Vogel. *Phys. Rev. Let.*, 22, 593, 1969.
- [3] R. E. Merrifield, P. Avakian, R. P. Groff. *Chem. Phys. Let.*, 3, 155, 1969.
- [4] R. C. Johnson, R. E. Merrifield, P. Avakian, R. B. Flippen. *Phys. Rev. Let.*, 19, 285, 1967.
- [5] G. Klein, R. Voltz, M. Schott. *Chem. Phys. Let.*, 19, 391, 1973.
- [6] T. Nakashima, H. W. Offen. *J. Chem. Phys.*, 48, 4817, 1968.

Получено в Редакцию 3 августа 1973 г.