

## ЭФФЕКТ ШТАРКА В ПЛЕНКАХ ТЕТРАЦЕНА И ПЕРИЛЕНА

Л. М. Блинов и Н. А. Кириченко

Из измерений электропоглощения (эффекта Штарка) напыленных в вакууме пленок молекулярных кристаллов тетрацена и перилена в области первого синглетного перехода сделаны оценки поляризуемостей трех возбужденных электронно-колебательных состояний молекулы тетрацена и двух электронно-колебательных состояний молекулы перилена. В случае перилена обнаружены особенности в спектрах эффекта Штарка, которые выявляют межмолекулярные оптические переходы в ионные и полярные состояния кристалла перилена (состояния с переносом заряда).

В нашей предыдущей работе [1] рассмотрены особенности воздействия электрического поля на молекулярные кристаллы. Острые максимумы электропоглощения Эффекта Штарка ряда органических полупроводников с молекулами сложной формы мы интерпретировали на основе представлений о расщеплении в электрическом поле полос поглощения, соответствующих оптическим переходам с образованием полярных экситонов с переносом заряда (аналог экситонов Ванье в ковалентных кристаллах). В работе [2] методом электроотражения подобные же переходы обнаружены в кристаллах 9,10-хлорантрацена. Ввиду важности ионных и полярных состояний в процессах генерации и рекомбинации зарядов и переноса энергии возбуждения в молекулярных кристаллах мы сделали попытку исследования методом штарковской спектроскопии энергетического спектра пленок сравнительно хорошо изученных кристаллов тетрацена и перилена.

Выбор этих объектов был продиктован следующими причинами: с одной стороны, это простые, чисто ароматические соединения (формулы см. на рис. 1 и 3) с известной кристаллографической структурой, образующие при вакуумном напылении оптически гладкие пленки; с другой стороны, в структурном отношении кристаллы тетрацена и перилена существенно различаются. Оптический спектр кристаллов (и пленок) тетрацена [3, 4] аналогичен спектру молекул тетрацена в растворе [5] и не содержит особенностей, отражающих какие-либо специфические межмолекулярные взаимодействия. Напротив, оптический спектр перилена в твердой фазе резко отличен от спектра раствора перилена [4-6], кристаллы имеют димерную структуру и обнаруживают эксимерную флуоресценцию [6, 7]. Именно на таком кристалле, как перилен, должны обнаруживаться межмолекулярные оптические переходы в полярные состояния [6] с помощью штарковской спектроскопии, нечувствительной к «фону сильного поглощения» с образованием нейтральных экситонов Френкеля.

### Э к с п е р и м е н т

Тетрацен, использованный в данной работе, очищался двукратной вакуумной сублимацией; перилен — фильтрованием через слой  $Al_2O_3$  с последующей перекристаллизацией.

Пленки для штарковских измерений наносились на кварцевую подложку, покрытую слоем  $SnO_2$ , испарением в вакууме  $10^{-5}$  тор. Толщина

пленок ( $d$ ) измерялась на микроинтерферометре Линника, оптическая плотность ( $D$ ) на спектрофотометрах Hitachi EPS-3T или «Сару 17». В последнем случае велась одновременная запись спектра производной оптической плотности по длине волны ( $dD(\lambda)/d\lambda$ ). После измерения параметров  $d$ ,  $D$  и  $dD(\lambda)/d\lambda$  на пленки наносился полупрозрачный алюминиевый электрод и таким образом получался «сэндвич», пригодный для измерений электропоглощения (точнее электропропускания)  $\Delta T/T$ .

Измерение спектров  $\Delta T/T$  осуществлялось с помощью модуляционной методики с применением ксеноновой лампы ДКСШ-200, монохроматора ЭМР-3 с разрешением 6–12 Å, фотоумножителя ФЭУ-64 и избирательной схемы усиления с фазочувствительным детектором. На образцы подавалось напряжение с частотой 280 гц, регистрация сигнала осуществлялась на двойной частоте 560 гц. Более подробно методика измерений описана в [8].

### Результаты для тетрацена

Спектр оптической плотности пленки тетрацена толщиной 0.14 мкм в области 1-го синглетного перехода в состоянии  $B_{2u}$  приведен на рис. 1, где на вставке изображена схема соответствующих энергетических уровней. Максимумы поглощения света 505, 473, 442, 418 нм (волновые числа соответственно  $\nu_0=19\,800$ ,  $\nu_1=21\,140$ ,  $\nu_2=22\,620$ ,  $\nu_3=23\,920$  см<sup>-1</sup>) воспроизводятся (так же как и результаты штарковских измерений) для пленок различной толщины от 0.12 до 0.37 мкм, соответствуют усредненным давидовским дублетам в спектрах поглощения монокристаллов тетрацена [3] и связаны с переходами на различные колебательные подуровни состояния  $B_{2u}$ . Спектральное положение самого длинноволнового максимума зависит от толщины пленки и, по-видимому, связано со структурными дефектами или поверхностью образцов [9]. Кривая  $\Delta T/T$  на рис. 1 отражает спектральный ход эффективного значения сигнала электропропускания пленки на частоте 560 гц при напряжении на пленке  $U_{эф.}(280 \text{ гц}) = 12$  в. Нулевые точки спектра  $\Delta T/T$  четко совпадают с максимумами спектра оптической плотности. Форма спектра  $\Delta T/T$  для каждого отдельного пика поглощения хорошо описывается формой первой производной  $dD(\lambda)/d\lambda$  к спектру оптического поглощения (рис. 2). Следовательно, все полосы под действием поля сдвигаются в длинноволновую сторону, однако величина этого сдвига несколько различна для разных полос. Это видно из рассмотрения вставки к рис. 2, где величина  $\Delta T/T$  отложена графически в зависимости от параметра  $\lambda(D + \lambda dD/d\lambda)$  отдельно для каждой из трех колебательных полос первого синглета.

В соответствии с теорией электрохромизма [10] линейная зависимость  $\Delta T/T$  от указанного параметра означает, что молекула тетрацена при электронном переходе изменяет только свою поляризуемость ( $\alpha$ ) на величину  $\Delta\alpha$ , а изменения дипольного момента ( $\Delta\mu$ ) не происходит ( $\mu=0$  как в основном, так и во всех рассматриваемых возбужденных состояниях). Формула, связывающая среднюю по всем координатным направлениям величину  $\overline{\Delta\alpha}$  молекулы тетрацена с сигналом электропропускания, получена из [10] с учетом геометрии наших образцов, отсутствия ориентационных явлений в твердом теле и наблюдения сигнала на двойной частоте ( $2\omega$ ) приложенного поля

$$\frac{\Delta T_{эф.}(2\omega)}{T} = \frac{1.15}{hc} \left( \frac{U_{эф.}^2(\omega)}{d^2 \sqrt{2}} \right) \left( \frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \overline{\Delta\alpha} \lambda \left( D + \lambda \frac{dD}{d\lambda} \right).$$

В этой формуле (система СГС) множитель  $(\epsilon + 2)/3$  происходит от учета локального поля, действующего на молекулу, в приближении Лоренца. При этом диэлектрическая постоянная ( $\epsilon$ ) определялась экспериментально по измерениям емкости образцов и находилась в пределах  $3 \div 4$  для пленок разной толщины. Величина  $\overline{\Delta\alpha}$  в формуле считается равной значению  $(6\Delta\alpha - \Delta\alpha_m)/5$  в теории [10], где  $\Delta\alpha_m$  — изменение поляризуемости молекулы вдоль той координаты, которая совпадает с направлением момента

оптического перехода. Строгий учет анизотропии молекулы в данном случае смысла не имеет, так как вследствие некоторой неоднородности поля в пленке (разные  $\epsilon$  для разных толщин!) точность определения абсолютной величины  $\overline{\Delta\alpha}$  невысока ( $\approx 30\%$ ). Однако с хорошей точностью ( $\approx 5\%$ ) можно провести относительное сопоставление величин  $\overline{\Delta\alpha}$  для различных полос поглощения одного и того же образца. Результаты соот-

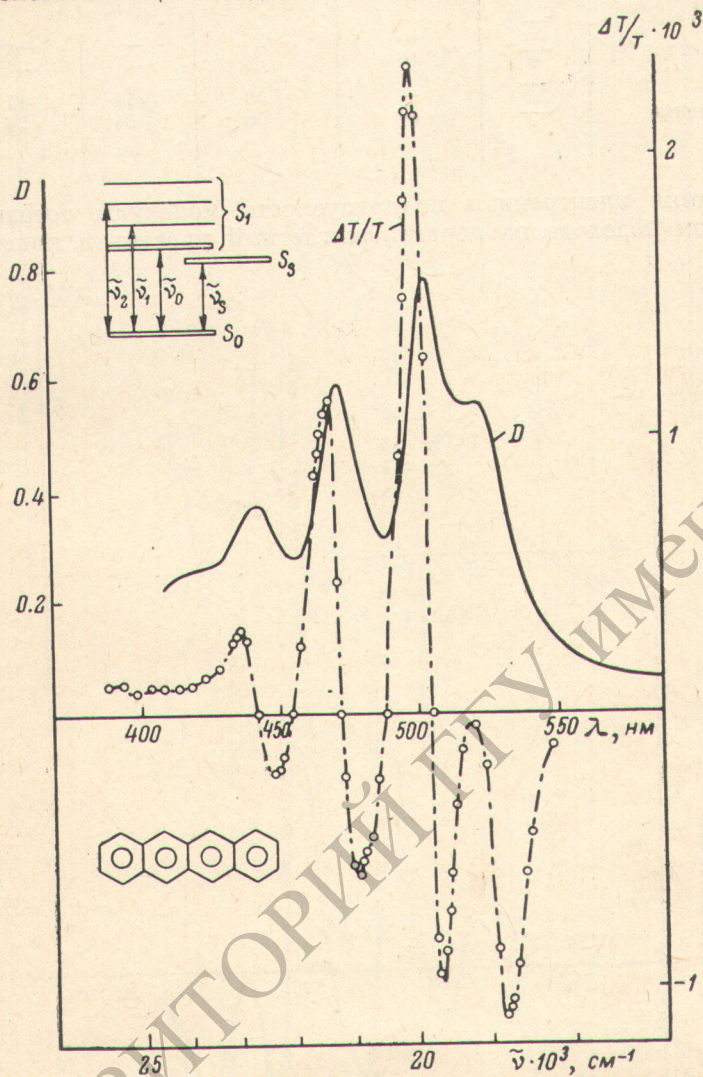


Рис. 1. Оптическая плотность и спектр эффекта Штарка  $\Delta T/T$  пленки тетрацена толщиной 0.14 мкм в зависимости от длины волны  $\lambda$ .

В нижнем углу — формула молекулы тетрацена, в верхнем — схема энергетических уровней ( $\nu_0 = 19\ 120, \nu_1 = 21\ 140, \nu_2 = 22\ 620\ \text{см}^{-1}$ ).

ветствующих расчетов (средние по трем образцам разной толщины) приведены в таблице, причем данные для растворов взяты из [5], а величина  $\alpha$  для основного состояния молекулы в кристалле принята равной аналогичной величине для молекулы в растворе. Для состояния, обусловленного дефектами (или поверхностью) пленки, величина  $\overline{\Delta\alpha}$ , как и энергетическое положение уровня, сильно зависит от толщины пленки и увеличивается примерно от  $10 \cdot 10^{-24}$  до  $20 \cdot 10^{-24}\ \text{см}^{-3}$  с ростом толщины от 0.14 до 0.37 мкм.

Результаты исследования эффекта Штарка в пленках тетрацена позволяют сделать несколько новых заключений.

Средние поляризуемости основного ( $S_0$ ) и трех колебательных состояний (0, 1, 2,) первого синглетного возбуждения ( $S_1$ ) молекулы тетрацена (в ед.  $10^{-24}$  см<sup>3</sup>)

		$S_0$	$S_1^0$	$S_1^1$	$S_1^2$
Раствор [5]	$\frac{\overline{\Delta\alpha}}{a}$	—	+26	—	—
	$\frac{\Delta\alpha}{a}$	40	66	—	—
Пленка	$\frac{\overline{\Delta\alpha}}{a}$	—	+16	+14	+11
	$\frac{\Delta\alpha}{a}$	40	56	54	51

а. Средняя электронная поляризуемость молекулы тетрацена при электронном переходе на первый синглетный уровень в кристалле из-

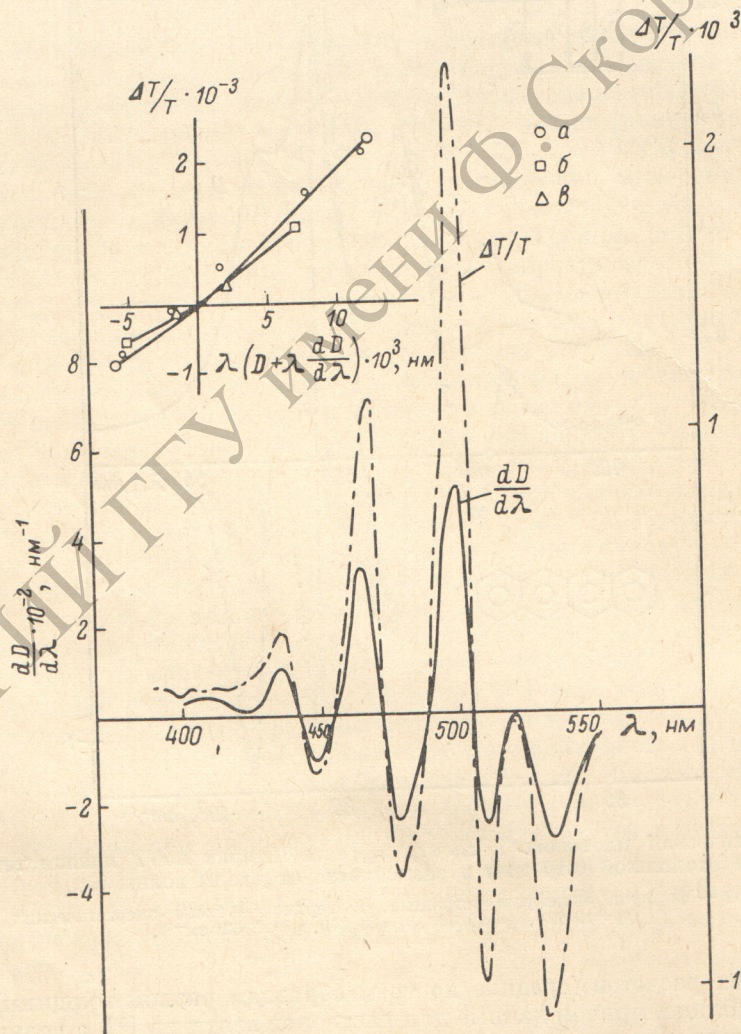


Рис. 2. Спектр эффекта Штарка (тот же, что и на рис. 1) и спектр первой производной  $dD(\lambda)/d\lambda$  пленки тетрацена.

На вставке — график для расчета  $\Delta\alpha$  для трех колебательных подуровней:  $a - S_1^0$ ,  $b - S_1^1$ ,  $v - S_1^2$ .

меняется примерно на ту же величину ( $\overline{\Delta\alpha} \approx 15 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>), что и для свободной молекулы ( $26 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>). Различие обусловлено главным образом выбором разной модели для расчета внутреннего поля (модель Ло-

рентца в нашем случае, Онзагера — в [5]). Предварительное значение  $\overline{\Delta\alpha}$ , приведенное нами в [11], является завышенным.

б. Поляризуемость электронно-возбужденной молекулы снижается [на  $(2 \div 5) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ] при поглощении этой молекулой одного или двух внутримолекулярных фононов. По-видимому, это связано с тем, что полносимметричные колебания слегка нарушают систему сопряжения в моле-

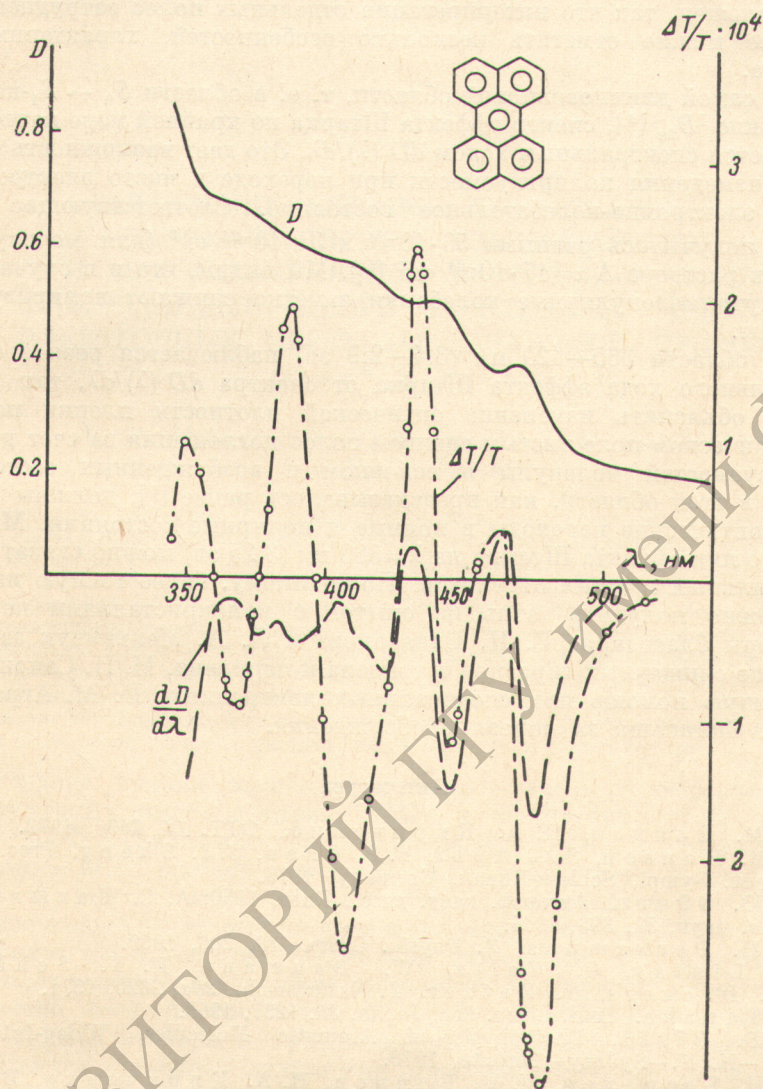


Рис. 3. Спектры оптической плотности, первой производной  $dD(\lambda)/d\lambda$  и эффекта Штарка ( $\Delta T/T$ ) пленки перилена, толщиной 0.44 мкм.

В верхнем углу — формула молекулы перилена. Кривая  $\Delta T/T$  получена при напряжении на пленке 21 в.

куле тетрацена и вызывают уменьшение поляризуемости за счет той ее части, которая обусловлена сопряжением.

в. Явно выраженных полос эффекта Штарка, которые можно было бы связать с оптическими переходами в полярные состояния, в случае тетрацена не обнаружено. Оценка величины вероятности (или матричного элемента) перехода в состояние с переносом заряда, сделанная на основе чувствительности нашей методики в области 410—430 нм, т. е. там, где по данным [12] должны располагаться соответствующие полосы поглощения, показывает, что она примерно в 250 раз меньше вероятности (или матричного элемента) первого синглетного внутримолекулярного перехода.

## Результаты для перилена

В отличие от тетрацена оптические спектры пленок перилена сильно зависят от условий приготовления образцов и, в частности, от толщины пленки. Для одного из образцов ( $d=0.44$  мкм) спектральные кривые  $D(\lambda)$ ,  $dD(\lambda)/d\lambda$  и  $\Delta T/T$  приведены на рис. 3. Спектр поглощения пленки весьма сложен, так что интерпретация отдельных полос затруднена. Тем не менее можно отметить несколько особенностей, характерных для перилена.

а. В самой длинноволновой области, т. е. в области  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода в состоянии  ${}^1B_{2u}$  [6], спектр эффекта Штарка по крайней мере качественно описывается спектральным ходом  $dD(\lambda)/d\lambda$ . Это дает возможность сделать оценки изменения поляризуемости при переходе в чисто электронное и первое электронно-колебательное состояние. Соответствующие значения  $\Delta\alpha$  получились равными  $56 \cdot 10^{-24}$  и  $31 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> (для молекулы перилена в растворе  $\Delta\alpha=17 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> [5]). Мы видим, что и в случае перилена внутримолекулярные колебания заметно снижают поляризуемость молекулы.

б. В области 360—420 нм (3.4—2.9 эв) наблюдается резкое отличие спектрального хода эффекта Штарка от спектра  $dD(\lambda)/d\lambda$ , так что не удается объяснить изменение оптической плотности пленки перилена в электрическом поле чистым сдвигом полос поглощения за счет разности поляризуемостей молекулы в основном и возбужденных состояниях. Именно в этой области, как предсказывалось ранее [6], должны проявляться оптические переходы в ионные и полярные состояния. Мы полагаем, что пик эффекта Штарка на  $\lambda=380$  нм (3.25 эв) можно связать с наиболее сильным из этих переходов. По-видимому, более точную информацию можно получить лишь из опытов с монокристаллами перилена.

Авторы благодарят Е. И. Балабанова и Л. А. Мельничук за предоставление очищенных образцов тетрацена и перилена, М. Н. Сапожникова за большую помощь при спектральных измерениях, В. М. Аграновича и Э. А. Силиньша за полезные обсуждения.

### Литература

- [1] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко. ФТТ, 14, 2490, 1972.
- [2] D. M. Hanson, S. C. Abbi, F. P. Chen, S. J. Sheng. Proc. 6 Molec. Cryst. Symp., Schloss-Elmau, Germany, 1973.
- [3] А. Ю. Эйчис. Автореф. канд. дисс., Киев, 1950; А. С. Давыдов. Усп. физ. наук, 82, 393, 1964.
- [4] H. H. Perkampus. Z. Physik. Chem., 10, 206, 1959.
- [5] W. Liptay, G. Waltz, W. Baumann, H. Y. Schlosser, H. Deckers, N. Detzer. Z. Naturforsch., 26a, 2020, 1971.
- [6] J. Tanaka. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1237, 1963.
- [7] J. V. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley-Interscience, L.—N. Y.—Sydney—Toronto, 1970.
- [8] Б. П. Беспалов, Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко, В. Г. Румянцев. ЖСХ, 14, 662, 1973.
- [9] J. Katul, A. B. Zahlan. Phys. Rev. Lett., 6, 101, 1961.
- [10] В. Липтэй. Сб. «Современная квантовая химия», т. I. Изд. «Мир», М., 1968.
- [11] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко. Тез. докл. на XI Европ. Конгрессе по молекулярной спектроскопии, № 161. Таллин, 1973.
- [12] M. Pore, J. Burgos, J. Giachino. J. Chem. Phys., 43, 3367, 1965.

Поступило в Редакцию 27 августа 1973 г.