

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ПО ВЫСШИМ ВИБРОННЫМ УРОВНЯМ В СМЕШАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В. А. Бендерский, В. Х. Брикенштейн, П. Г. Филиппов и А. В. Яценко

В кристаллах антрацена с примесью тетрацена измерен спектр поглощения для перехода $S_n - S_1$ примеси в области энергий 2.5–2.8 эВ относительно низшего возбужденного уровня S_1 . Найдена спектральная зависимость квантового выхода передачи энергии с высших вибронных уровней примеси на матрицу $Y(\omega)$. Величина Y достигает 0.3 при $\lambda_{\text{возб.}} = 478$ нм. Результаты объясняются образованием в области энергии 5 эВ смешанных состояний матрицы и примеси, которые распадаются на низшие возбужденные состояния примеси (с вероятностью $1 - Y \approx 0.7$) и матрицы.

Основными методами исследования процессов электронно-колебательной релаксации являются наблюдение флуоресценции при пикосекундном возбуждении высших вибронных состояний [1, 2], изучение горячей флуоресценции при стационарном [3, 4] или пикосекундном [5] возбуждении, исследования зависимости квантового выхода и времени жизни флуоресценции [6, 7] в зависимости от избытка колебательной энергии в первом возбужденном электронном состоянии. Результаты, полученные к настоящему времени для сложных органических молекул, относятся либо к газовой фазе [6, 7], либо к растворам красителей [8–10], либо к молекулярным кристаллам со слабой связью примеси и матрицы (системам Шпольского) [3, 5]. В то же время особый интерес представляет случай примесных молекул в молекулярном кристалле при сильном взаимодействии высших вибронных уровней матрицы и примеси. Имеется сравнительно мало информации относительно колебательной и фононной релаксации в примесных молекулярных кристаллах, кроме нескольких измерений оптической ширины линии, которые дают нижний предел для времен релаксации [11, 12] и качественных результатов исследования горячей люминесценции с вибронного уровня $S_1 + 614 \text{ см}^{-1}$ в кристаллах нафталина и бифенила с примесью антрацена [5].

Возможен другой метод исследования электронно-колебательной релаксации, основанный на взаимодействии примеси с матрицей — передача энергии по высшим вибронным состояниям. Однако из-за быстрой электронно-колебательной релаксации их вклад в передачу энергии может быть обнаружен только тогда, когда низший возбужденный акцепторный уровень S_{1a} расположен выше донорного S_1 [т. е. передача энергии по низшим возбужденным уровням ($S_1 \rightarrow S_{1a}$) энергетически невозможна] и молекулы донора и акцептора находятся на наименьших доступных расстояниях (примеси, объединенные в кластеры [13], примесь и окружающие молекулы матрицы). В последнем случае оптический переход в высшие вибронные состояния примеси (S_n) лежит в области основного поглощения кристалла, так что их однофотонное возбуждение, не затрагивающее матрицу, оказывается невозможным и необходимо использовать либо двухфотонное, либо более эффективное двухступенчатое возбуждение примеси в области прозрачности матрицы: $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$, $S_1 + h\nu \rightarrow S_n$. В [14] в кристаллах антрацена с примесью тетрацена реализован послед-

ний способ накачки и обнаружен перенос энергии с высших вибронных уровней примеси на матрицу. Измерена спектральная зависимость произведения $\sigma_1(\omega)\sigma_2(\omega)Y(\omega)$, где $Y(\omega)$ — квантовый выход передачи энергии, $\sigma_1(\omega)$ — сечение поглощения для перехода $S_1 \rightarrow S_0$ и $\sigma_2(\omega)$ — сечение поглощения перехода $S_n \rightarrow S_1$. Значение $\sigma_2 Y$ при $\lambda_{\text{возб.}} = 478$ нм равно $1.3 \cdot 10^{-17}$ см². Для более детального изучения процесса электронно-колебательной релаксации необходимо знать зависимость $Y(\omega)$, для определения которой следует найти $\sigma_2(\omega)$. С этой целью в настоящей работе в кристаллах антрацена с примесью тетрацена проведены измерения зависимости $\sigma_2(\omega)$ и найден спектр $Y(\omega)$.

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Основная трудность в измерении спектра поглощения $S_n \rightarrow S_1$ в области энергий $2.5 \div 2.8$ эВ, в которой необходимо найти зависимость $Y(\omega)$, состоит в том, что в этой же области энергий расположен максимум поглощения $\sigma_1(\omega)$. Следовательно, для проведения измерений необходимо перевести большую часть молекул тетрацена из состояния S_0 в состояние S_1 . В [15] было показано, что при возбуждении кристалла лазером на N_2 в полосе поглощения антрацена, когда за счет передачи энергии экситонов примеси происходит накачка уровня S_1 при концентрациях экситонов $n_S \geq 10^{17}$ см⁻³ (интенсивность света накачки $I \geq 10^{22}$ см⁻²·с⁻¹) практически все молекулы примеси в слое поглощения $1/k$ (k — коэффициент поглощения, равный $2 \cdot 10^4$ см⁻¹) переводятся в состояние S_1 .

Таким образом, для измерений спектра поглощения $S_n \rightarrow S_1$ необходима схема с использованием двух источников возбуждения: первый создает заселенность S_1 -уровня тетрацена (лазер на N_2), а второй — зондирующий (перестраиваемый лазер на красителе с интенсивностью \tilde{I}_0) служит для измерения поглощения. Результаты относятся к 300 К. Методика возбуждения и регистрации спектров флуоресценции и измерения I_0 описана в [14, 16]. Исследовались кристаллы антрацена с примесью тетрацена в концентрации $N_T = 1 \div 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Для измерений использовались кристаллы толщиной $0.5 \div 0.7$ мкм, в которых $kd \sim 1$. Для увеличения оптического пути зондирующий свет пропускаться вдоль ab -плоскости кристалла. Луч зондирующего света фокусировался вблизи одного из торцов кристалла (или на специально создаваемый дефект поверхности) и регистрировался свет, выходящий из противоположного торца (рис. 1), т. е. использовались моды полного внутреннего отражения, распространяющиеся в тонкой пластинке антрацена [16]. Поскольку доля света, попадающего в кристалл, мала ($\sim d/a$ [17], где a — диаметр фокусировки, составлявший $0.2 \div 0.3$ мм), использовалась показанная на рис. 1 специальная геометрия освещения кристалла и регистрации выходящего из торца зондирующего света, предотвращающая попадание в монохроматор света, не прошедшего через кристалл.

Для определения оптического пути (l) зондирующего света в кристалле измерялась интенсивность света, прошедшего через кристалл $I_0(\lambda)$ в отсутствие накачки лазером на N_2 . В этих условиях

$$\ln \frac{I_0(\lambda) \tilde{I}(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0) I(\lambda)} = k_0(\lambda_0) l \left[1 - \frac{k_0(\lambda)}{k_0(\lambda_0)} \right], \quad (1)$$

где спектр поглощения тетрацена для перехода $S_1 \rightarrow S_0$ [$k_0(\lambda)$] измерялся обычным методом в кристаллах толщиной $20-30$ мкм с той же концентрацией примеси, $k_0(\lambda_0) = \sigma_1(\lambda_0) N_T$ — коэффициент поглощения при $\lambda_0 = 460$ нм, $\sigma_1(\lambda_0) = 3 \cdot 10^{-17}$ см². Из сопоставления измеренной зависимости $I_0(\lambda)/I_0(\lambda_0)$ с известным спектром поглощения $k_0(\lambda)/k_0(\lambda_0)$ определялась величина $k_0(\lambda_0) l$, как это показано на рис. 1 для одного из образцов. Значения $k_0(\lambda_0) l$ для разных образцов кристаллов менялись от 0.8 до 1.5 и соответствовали оптической длине $l \approx 2.5-3$ мм. Найден-

ные значения l примерно совпадали с расстоянием от места фокусировки луча зондирующего лазера до торца, с которого производилась регистрация выходящего света.

При включенной накачке азотным лазером интенсивность прошедшего через кристалл света $[I_1(\lambda)]$ уменьшается [на разных длинах волн $I_1(\lambda)/I_0(\lambda)$ изменялось от 0.9 до 0.2], т. е. в кристалле возникает погло-

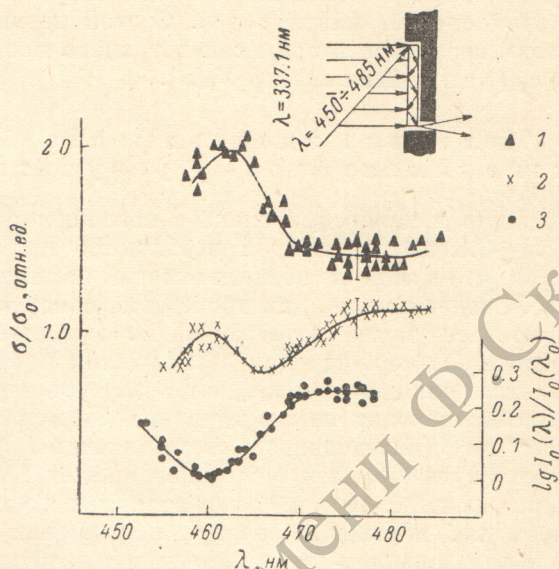


Рис. 1.

1 — спектр $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения с учетом поправки на $T_n \leftarrow T_1$ -поглощение; 2 — спектр $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения; 3 — изменение интенсивности света, прошедшего через кристалл в зависимости от длины волны. В верхней части рисунка схематично показана геометрия эксперимента.

щение большее, чем для перехода $S_1 \rightarrow S_0$ тетрацена. Измерялась величина

$$\ln \frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)} = k_0(\lambda_0) l \left[\frac{k_0(\lambda)}{k_0(\lambda_0)} - \frac{k_1(\lambda)}{k_0(\lambda_0)} \right], \quad (2)$$

где $k_1(\lambda)$ изменялся в пределах от 4.5 до 6.5 см^{-1} в интервале длин волн 460–485 нм, и наряду с поглощением $S_n \leftarrow S_1$ в молекуле тетрацена может определяться рядом причин, которые мы рассмотрим ниже.

1. Поглощение на экситонах антрацена (n_S достигает $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $I = 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) за счет их перехода из первого возбужденного в высшие синглетные состояния. Для проверки этого предположения снималась зависимость отношения $I_1(\lambda)/I_0(\lambda)$, интенсивность люминесценции антрацена (L_a) и тетрацена (L_t) от I , как это показано на рис. 2. Видно, что до тех пор, пока концентрация возбужденного тетрацена не изменяется, величина $I_1(\lambda)/I_0(\lambda)$ также остается постоянной, в то время как концентрация экситонов ($n_S \sim L_a$) изменяется в 4 раза.¹ Таким образом, наблюдаемый спектр $k_1(\lambda)$ не связан с поглощением на экситонах матрицы.²

¹ В верхней части рис. 2 показано изменение $\lg I_1(\lambda)/I_0(\lambda)$ в зависимости от $n_a/N_t \sim L_t/L_t^{\text{max}}$ — относительной заселенности S_1 -уровня тетрацена. Из наклона полученной прямой, используя найденные значения $k_1(\lambda_0)/k_0(\lambda_0)$, можно найти величину $k_0(\lambda_0)l$, которая хорошо совпадает со значением, найденным по данным рис. 1, что служит дополнительной проверкой правильности определения $k_0(\lambda_0)l$.

² Следует отметить, что этот вывод согласуется с данными [21] по спектрам поглощения высших возбужденных синглетных состояний антрацена, согласно которым в области энергий 2.5–2.8 эВ (относительно S_1) сечение поглощения перехода $S_n \leftarrow S_1$ не превышает 10^{-18} см^2 .

2. Наблюдаемое поглощение не связано также с анион- или катион-радикалами тетрацена, которые могут образовываться в результате ионизации синглетных экситонов на примеси, так как, согласно [18, 19], в исследуемой области энергий их сечение поглощения не превышает 10^{-19} см².

3. Наконец, $k_1(\lambda)$ может быть обусловлен поглощением в возбужденных триплетных состояниях тетрацена (переход $T_n \leftarrow T_1$). Согласно [20], максимум $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения тетрацена (в матрице тетрагидро-2-метилгидрофурана) расположен в исследуемом интервале энергий и сечение поглощения (в максимуме) составляет $3.5 \cdot 10^{-16}$ см². При квантовом выходе образования триплетов $\Phi_T \sim 0.1$ (концентрация триплетов $n_a^T = \Phi_T \cdot N_T \approx 1 \cdot 2 \cdot 10^{-16}$ см⁻³) наблюдаемое значение $k_1(\lambda)$ можно было бы объяснить $T_n \leftarrow T_1$ -поглощением. Спектр $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения в исследуемых кристаллах был

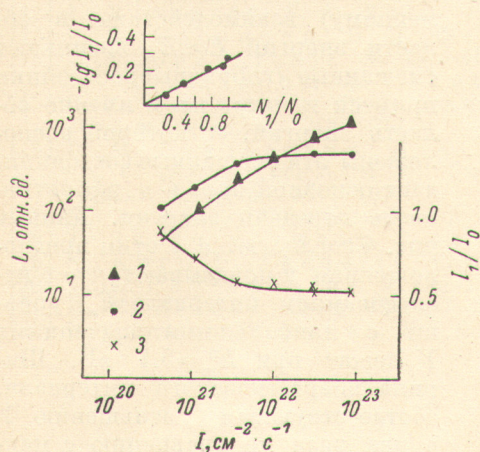


Рис. 2. Изменение интенсивностей люминесценции антрацена (1), тетрацена (2) и величины $I_1 I_0$ (3) в зависимости от интенсивности возбуждающего света.

в исследуемых кристаллах был

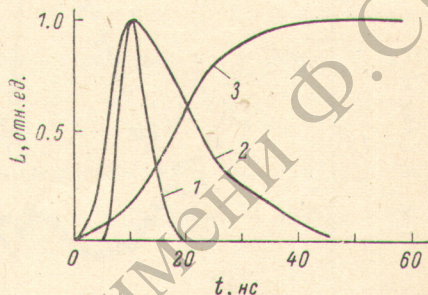


Рис. 3. Форма импульса зондирующего лазера (1), люминесценции тетрацена (2) и концентрации триплетных возбужденных (3).

измерен в условиях, когда импульс зондирующего лазера подавался на кристалл с регулируемой задержкой (t_a) относительно импульса накачки азотным лазером. Измерения проводились при $t_a \geq 100$ нс, когда $n_a^T \gg n_a$ (время жизни S_1 -состояния тетрацена составляет 12 нс).

На рис. 1 приведен измеренный спектр $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения. Из величины $\sigma_T n_a^T l$ ($K_T = \sigma_T N_T \approx 6,5$ см⁻¹ при $\lambda = 480$ нм), используя данные [22] для σ_T , получаем $n_a^T \approx 1.5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, т. е. $\Phi_T \sim 0.1$. Поскольку, однако,

$n_a^T = k_{ST} \int_0^t n_a(t') dt'$ (k_{ST} — константа синглет-триплетной конверсии), то

при измерениях с большими задержками концентрация триплетов значительно больше, чем при измерениях в максимуме импульса накачки (t_m). Как видно из рис. 3, на котором показана форма импульса люминесценции тетрацена и его интеграл, $n_a^T(t_m) \approx \frac{1}{6} n_a^T(t_3)$ и вклад k_T в величину k_1 , которая измеряется при $t = t_m$, не превышает 20%, т. е. является малой поправкой к измеряемому $S_n \leftarrow S_1$ -поглощению. На рис. 1 показан спектр $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения молекулы тетрацена в матрице антрацена с учетом поправки на $T \leftarrow T_1$ -поглощение.

На рис. 4 приведен измеренный в [14] спектр возбуждения люминесценции антрацена, полученный при двухступенчатой накачке тетрацена. Как показано в [14], интенсивность люминесценции антрацена $L_a(\omega) \sim \sigma_1(\omega) \sigma_2(\omega) Y(\omega)$. Зная теперь $\sigma_2(\omega)$ и $\sigma_1(\omega)$ мы можем определить спектральную зависимость $Y(\omega)$, показанную на рис. 4. Как видно из рис. 4, зависимость $Y(\omega)$ носит резонансный характер с максимумом вблизи 5.1 эВ относительно уровня S_0 . Из значения $\sigma_2 Y$ находим максимальную величину $Y = 0.3$ при $\lambda = 478$ нм.

Обсуждение результатов

Передача энергии в кристаллах антрацена с примесью тетрацена при двухступенчатом возбуждении примеси происходит в процессе электронно-колебательной релаксации вибронных уровней, расположенных в интервале энергий от $E_m = E_x + \hbar\omega$ до E_s (E_x и E_s — энергии низших возбужденных синглетных состояний примеси и матрицы, равные соответственно 2.5 и 3.12 эВ). Энергия $E_m = 5.0 \div 5.3$ эВ отвечает области второго электронного перехода антрацена, характеризуемого большой силой осциллятора ($f=1.7$) и уровням тетрацена, близким к порогу автоионизации [22]. В связи с этим можно ожидать, что благодаря сильному диполь-

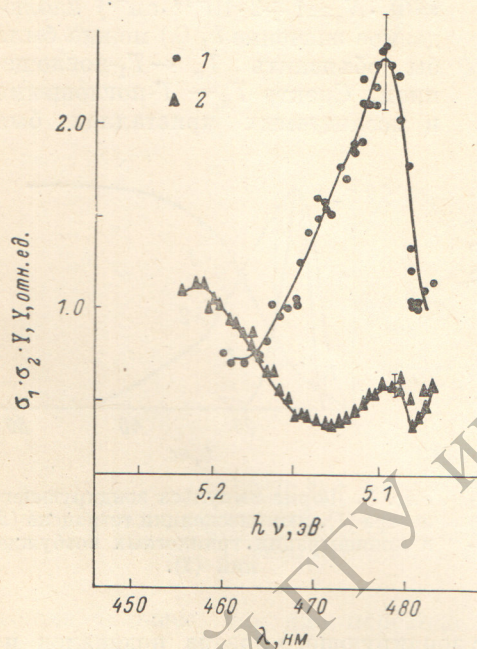


Рис. 4.

1 — спектральная зависимость квантового выхода передачи энергии $Y(\omega)$; 2 — спектр возбуждения флуоресценции матрицы при оптической накачке примеси ($L_0 \sim \sigma_1 \sigma_2 Y$).

симальным значением, составляет ~ 0.07 эВ. Уровни с $E_m < E_m^0$ вносят меньший вклад в процесс переноса. С другой стороны, уменьшение Y при $E_m > E_m^0$ (рис. 4) означает, что релаксация состояний с $E > E_m^0$ происходит, минуя уровни с большими значениями Y . Если электронно-колебательную релаксацию считать каскадным процессом с испусканием квантов внутримолекулярных колебаний и фононов, уменьшение Y с ростом E_m можно связать с тем, что при релаксации высших вибронных состояний испускаются преимущественно большие (по ширине области больших Y) кванты внутримолекулярных колебаний.

Таким образом, резонансную зависимость $Y(\omega)$ можно объяснить тем, что в кристалле антрацена с примесью тетрацена в области энергий около 5 эВ возникают смешанные состояния матрицы и примеси, которые распадаются на низшие возбужденные состояния примеси (в данном случае с вероятностью $1 - Y \approx 0.7$) и матрицы. Кроме того, при релаксации вибронных состояний с более высокой энергией эти смешанные состояния заселяются с меньшей вероятностью, чем при прямом оптическом возбуждении.

Можно думать, что изучение зависимости $Y(\omega)$ в более широком энергетическом интервале позволит найти спектр предполагаемых смешанных состояний и судить о характере их релаксации. Расширение интервала измерений $Y(\omega)$ возможно, в частности, путем использования двух синхронизованных лазерных импульсов разной частоты, один из которых возбуждает примесь в состояние E_x , а второй — в высшее вибронное состояние.

Авторы благодарят В. М. Аграновича, В. Л. Броуде, М. Д. Галанина, А. А. Овчинникова и Э. И. Рашбу за полезное обсуждение.

Литература

- [1] G. Porter, E. S. Reid, C. S. Tredwell. Chem. Phys. Lett., 29, 469, 1974.
- [2] R. R. Alfano, S. L. Shapiro. Opt. Commun., 6, 98, 1972.
- [3] K. Rebane, P. Saari. J. Luminescence, 12/13, 23, 1976.
- [4] Т. Б. Тамм, П. М. Саарп. Опт. и спектр., 36, 328, 1974.
- [5] R. M. Hochstrasser, J. E. Wessel. Chem. Phys., 6, 19, 1974.
- [6] G. R. Fleming, C. Lewis, G. Porter. Chem. Phys. Lett., 31, 33, 1975.
- [7] S. Okasama, E. C. Lim. Chem. Phys. Lett., 37, 403, 1976.
- [8] C. V. Shank, E. P. Ippen. Chem. Phys. Lett., 45, 291, 1977.
- [9] G. Mourou, M. M. Maley. Opt. Commun., 11, 282, 1974.
- [10] C. Lin, A. Dines. Opt. Commun., 9, 21, 1973.
- [11] С. Дум, Р. М. Нохстрассер. J. Chem. Phys., 51, 2456, 1969.
- [12] J. Richards, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 54, 2014, 1971.
- [13] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Письма ЖЭТФ, 4, 471, 1966.
- [14] V. A. Benderskii, V. Kh. Brikenstein. A. G. Lavrushko, P. G. Filippov, A. V. Yatsenko. Chem. Phys. Lett., 1977.
- [15] П. Г. Филиппов, В. А. Бендерский, В. Х. Брикенштейн. Опт. и спектр., 45, 212, 1978.
- [16] В. А. Бендерский, В. Х. Брикенштейн, В. Л. Броуде, А. Г. Лаврушко, И. И. Тартаковский, П. Г. Филиппов. Квант. электрон., № 4, 1977.
- [17] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения, гл. 4. «Мир», М., 1970.
- [18] T. Shida, S. Iwata. J. Am. Chem. Soc., 95, 3473, 1973.
- [19] N. Karl, H. Feederle. Phys. Stat. Sol., 34, 497, 1976.
- [20] T. G. Pavlououlus. J. Chem. Phys., 56, 227, 1972.
- [21] D. Vebelaar. Chem. Phys., 3, 205, 1974.
- [22] B. Nickel, G. Roden. Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem., 81, 281, 1977.

Поступило в Редакцию 9 января 1978 г.