

Ю. А. БЕРЛИН, В. В. КУЛАКОВ, В. Г. НИКОЛЬСКИЙ

**ТУННЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ РАДИОФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ 77° К. КОНКУРЕНЦИЯ
РЕАКЦИЙ РЕКОМБИНАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ИХ ЗАХВАТА
АКЦЕПТОРОМ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 IX 1973)

Воздействие ионизирующего излучения на органическое вещество при низкой температуре приводит, как известно, к появлению длительного послесвечения. Это свечение имеет рекомбинационный характер. Исследуя кинетику затухания изотермической люминесценции (и.л.), удается в большинстве случаев выделить несколько компонент, отличающихся друг от друга временем жизни. Характерно, что затухание наиболее длительной компоненты, как правило, может быть в пределах точности эксперимента аппроксимировано гиперболой (^{1, 2}).

Для описания длительной компоненты и.л. предложено несколько моделей (³⁻⁶). Предполагая в каждом конкретном случае определенный закон распределения электронов по ловушкам (^{3, 4}) или наличие соответствующего распределения времен молекулярной релаксации (⁵), удается объяснить наблюдаемый на опыте гиперболический закон затухания и.л.

За последнее время было обнаружено, что при достаточной низких температурах кинетика и.л. некоторых органических веществ не меняется с понижением температуры (⁷). Обнаружено, кроме того, что увеличение концентрации радикалов, которые являются эффективными акцепторами зарядов, приводит к ослаблению интенсивности радиофотолюминесценции (р.ф.л.) и к сокращению ее длительности (⁸). На примере облученного полиэтилена показано, что такое сокращение длительности р.ф.л. также не зависит от температуры в интервале 77–120° К (⁸). На основании этих результатов сделан вывод, что при низких температурах рекомбинация зарядов и связанное с ней испускание света преимущественно определяются туннельными переходами электронов (^{7, 9}).

Учитывая изложенное, нами предложена модель, описывающая кинетику долгоживущей компоненты р.ф.л. органических веществ при 77° К, которая основана на представлениях о туннельном механизме переноса зарядов.

Согласно нашим представлениям, освещение γ -облученных образцов при 77° К видимым или и.-к. светом приводит к высвобождению электронов из структурных ловушек (рис. 1). При этом часть электронов рекомбинирует с катионами или захватывается радикалами, а оставшиеся вновь стабилизируются в межмолекулярных полостях. В результате такого перераспределения некоторые из электронов оказываются локализованными на столь близком расстоянии от положительных ионов, что приобретают определенную вероятность прорекомбинировать с ними путем подбарьерных переходов в течение наблюдаемого промежутка времени.

В рассматриваемой модели предполагается, что вид функции распределения вторично захваченных электронов структурными ловушками в кулоновском поле положительного иона аналогичен виду функции распределения электронов, стабилизированных после первичной ионизации

вещества ⁽¹⁰⁾:

$$F(r, \gamma) = 4\pi C r^2 \exp \left[-\frac{(r-r_0)^2}{\gamma^2} \right], \quad (1)$$

здесь C — постоянная нормировки, r_0 и γ — параметры функции распределения, связанные со средним начальным расстоянием соотношением

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} F(r, \gamma, r_0) r dr / \int_0^{\infty} F(r, \gamma, r_0) dr. \quad (2)$$

В ходе расчетов сделаны упрощающие предположения, что все структурные ловушки имеют одинаковую глубину E и что распределение радикалов по веществу при дозах более 1 Мрад является равномерным. Запишем теперь выражение для скорости рекомбинации зарядов:

$$Q_n = k_n(r) F(r, t), \quad (3)$$

где k_n — константа скорости туннельной рекомбинации зарядов, расположенных на расстоянии r друг от друга, а $F(r, t)$ — функция распределения электронов по структурным ловушкам через время t , прошедшее после возбуждения образца светом.

При рассмотрении кулоновского барьера величина k_n может быть вычислена в квазиклассическом приближении по формуле ⁽¹¹⁾:

$$k_n(r) = \nu D_n(r) = \nu \exp \left\{ -\frac{2r}{\hbar} (2mI_0)^{1/2} \left[1 - \frac{e^2}{\epsilon r} \frac{\ln[(I_0 \epsilon r e^{-2})^{1/2} + (1 + I_0 \epsilon r e^{-2})^{1/2}]}{I_0^{1/2} (I_0 + e^2 \epsilon^{-1} r^{-1})^{1/2}} \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь I_0 — энергия основного состояния электрона в прямоугольной яме с радиусом R , и глубиной V_M ; при этом V_M может быть определена по известному значению I_0 с помощью условия возникновения связанных состояний, ν — частотный фактор, равный $[2(V_M - I_0)/m]^{1/2} / (2R_0)$.

Захват электрона радикалом в первом приближении можно рассматривать как подбарьерный переход электрона из структурной ловушки через несимметричный потенциальный барьер в другую, более глубокую ловушку. В этом случае константа скорости имеет вид:

$$k_R(\xi) = \nu D_R(\xi) = \nu \frac{4K_1 K_3}{(K_1 + K_3)^2 \operatorname{ch} k_2 \xi + (K_2 - K_1 K_3 / K_2)^2 \operatorname{sh} K_2 \xi}, \quad (5)$$

где ξ — расстояние между локализованным электроном и радикалом, K_1 , K_2 и K_3 — волновые числа, равные соответственно

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2} (V_M - I_0) \right)^{1/2}, \quad \left(\frac{2mI_0}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad \left(\frac{2m}{\hbar^2} (V_R - I_0) \right)^{1/2},$$

V_R — глубина потенциальной ямы радикала, ν — частотный фактор.

Таким образом, скорость исчезновения e_{cr}^- при наличии двух указанных конкурирующих процессов равна:

$$-\partial F(r, \xi, t) / \partial t = Q_n + Q_R = [k_n(r) + k_R(\xi)] F(r, \xi, t). \quad (6)$$

Решение (6), полученное в предположении, что ближайший к захваченным электронам радикал находится на фиксированном расстоянии ξ , имеет вид:

$$F(r, \xi, t) = F(r, 0) \exp[-(k_n(r) + k_R(\xi)) t], \quad (7)$$

где $F(r, 0)$ — начальное (т. е. в момент выключения возбуждающего света) распределение пар электрон — катион по расстояниям.

В действительности существует определенное начальное распределение радикал — электрон по расстояниям $\varphi(\xi, 0)$. Вероятность обнаружить ближайший к электрону радикал на расстоянии от ξ до $\xi + d\xi$ равна про-

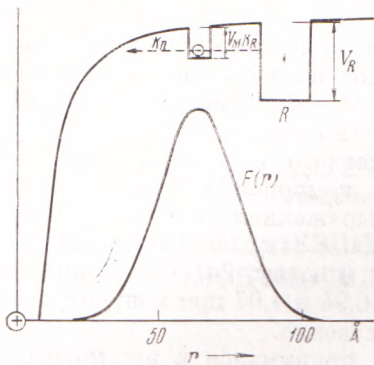


Рис. 1

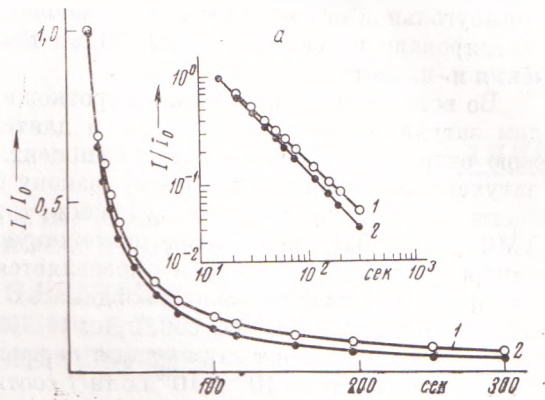


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение захваченного электрона в кулоновском поле положительного иона

Рис. 2. Кинетические кривые р.ф.л. при разных концентрациях свободных радикалов в системе: 1 — 10^{18} спин/г, 2 — 10^{19} спин/г. Кривые — экспериментальные данные, точки — расчет с использованием формулы (11). а — то же в двойных логарифмических координатах

изведению вероятности отсутствия радикала внутри сферы с радиусом ξ на вероятность найти хотя бы один радикал в шаровом слое $d\xi$. В результате имеем уравнение:

$$\varphi(\xi, 0) = \left[1 - \int_0^{\xi} \varphi(u, 0) du \right] \cdot 4\pi\xi^2 C_R, \quad (8)$$

где C_R — концентрация радикалов в системе. Решение (8) дает искомое распределение радикалов относительно локализованных электронов

$$\varphi(\xi, 0) = 4\pi\xi^2 C_R \exp(-4/3\pi\xi^3 C_R). \quad (9)$$

С учетом (9) выражение (7) переписывается следующим образом:

$$F(r, t) = \int_0^{\infty} F(r, 0) \exp[-(k_n(r) + k_R(\xi))t] \varphi(\xi, 0) d\xi. \quad (10)$$

Подстановка (10) в (3) и последующее усреднение по всем r дает окончательное выражение для скорости рекомбинации:

$$I_{\text{р.ф.л.}} = Q_n = \int_0^{\infty} F(r, 0) k_n \exp(-k_n(r)t) dr \int_0^{\infty} \varphi(\xi, 0) \exp(-k_R(\xi)t) d\xi. \quad (11)$$

Это выражение получено для случаев, когда вероятностью последовательного перехода электрона из одной структурной ловушки в другую можно пренебречь, т. е. когда концентрация этих ловушек $\leq 10^{18} - 10^{19}$ см $^{-1}$.

Для проверки развитой модели была исследована р.ф.л. образцов мегилциклогексана (МЦГ)*, облученных гамма-лучами при 77° К. МЦГ фирмы «Spolana» подвергали дополнительной очистке по методике (12). Чтобы увеличить интенсивность р.ф.л. и облегчить тем самым наблюдение долгоживущей компоненты свечения, в МЦГ в качестве люминофора вводили тетраметил-*n*-фенилендиамин (ТМФД). Концентрация ТМФД составляла $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л и в исследуемом интервале доз облучения была значительно меньше концентрации свободных радикалов. Через несколько часов после облучения исследовали р.ф.л. на установке, конструкция которой описана в (8). Люминесценцию возбуждали световым импульсом

прямоугольной формы (λ 800 мμ), после чего кинетику послесвечения регистрировали на самописце ЭПП-0,9 в течение 300 сек. с момента выключения и.-к. света.

Во всех случаях наблюдали короткоживущую люминесценцию с периодом затухания меньше 10^{-3} сек. и длительное послесвечение, которое, в свою очередь, состоит из двух компонент. Более интенсивная компонента затухает по экспоненциальному закону с $\tau=2,7$ сек., что, по всей видимости, соответствует времени жизни триплетного состояния молекулы ТМФД (¹³). Затухание более долгоживущей компоненты (рис. 2) носит гиперболический характер и определяется выражением $I=At^{-m}$. Поэтому в двойных логарифмических координатах кривые затухания представляют собой в интервале 15–300 сек. прямые линии (см. рис. 2а). Определяемые из наклонов этих прямых значения m равны 0,94 и 1,07 при концентрации радикалов в системе 10^{18} и 10^{19} спин/г соответственно.

При анализе экспериментальных данных принимался в рассмотрение участок кривой затухания р.ф.л., который начинается спустя 15 сек. после выключения и.-к. света. Это делалось с целью разграничения процессов мономолекулярной дезактивации возбужденных молекул ТМФД, характеризующих начальную кинетику затухания и более медленного процесса рекомбинации зарядов.

Теоретическая обработка кривых затухания р.ф.л. была выполнена на ЭВМ «Мир-2». В ходе расчетов величина радиуса структурных ловушек в МЦГ при 77° К принималась 2,67 Å (¹⁴), а глубина потенциальной ямы радикала была выбрана равной 3 эв (¹⁵). Энергия основного состояния локализованного электрона определялась из спектров возбуждения системы ТМФД–МЦГ (¹⁶). Согласно полученным в этой работе данным, в МЦГ при низких температурах имеются стабильные структурные ловушки с $I_0=0,88$ эв. Таким образом, остается неизвестным лишь вид функции распределения ионных пар по начальным расстояниям. Удовлетворительное соответствие результатов расчетов развитой модели с экспериментом было достигнуто для функции вида (1).

На рис. 2 показаны кривые затухания р.ф.л., наблюдаемые при разных дозах облучения. При этом экспериментальные зависимости $I_{\text{рфл}}$ от t были перестроены нами в координатах $I_{\text{рфл}}/I_{\text{рфл}}^0$, где $I_{\text{рфл}}^0$ — интенсивность свечения в момент времени $t=15$ сек. На кривых нанесены и значения, рассчитанные по формуле (11). Теоретические данные были получены при следующем выборе параметров функции распределения (1):

$$1 \text{ кривая } r_0=57 \text{ \AA}, \quad \gamma=20 \text{ \AA}; \quad 2 \text{ кривая } r_0=56 \text{ \AA}, \quad \gamma=10 \text{ \AA}.$$

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ю. В. Ковалев, Хим. высоких энергий, т. 1, 127 (1967). ² А. Déroutède, J. Luminescence, v. 3, 302 (1971). ³ Г. Ф. Новиков, К. К. Аметов, Б. С. Яковлев, Хим. высоких энергий, т. 7, 136 (1973). ⁴ D. Ceccaldi, J. Bullo, Chem. Phys. Letters, v. 9, 551 (1971). ⁵ В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Хим. высоких энергий, т. 7, 412 (1973). ⁶ J. Bullo, A. C. Alberecht, J. Chem. Phys., v. 51, 2220 (1969). ⁷ F. Kieffer, C. Mayer, J. Rigout, Chem. Phys. Letters, v. 11, 359 (1971). ⁸ В. В. Кулаков, В. Г. Никольский, Хим. высоких энергий, т. 6, 514 (1972). ⁹ В. В. Кулаков, В. Г. Никольский, там же, т. 8, № 2 (1974). ¹⁰ А. Mozumder, J. Chem. Phys., v. 48, 1659 (1968). ¹¹ А. И. Михайлов, ДАН, т. 197, 136 (1971). ¹² W. F. Schmidt, A. O. Allen, J. Chem. Phys., v. 52, 4788 (1970). ¹³ K. D. Cadogan, A. C. Alberecht, J. Phys. Chem., v. 72, 929 (1968). ¹⁴ A. Ekstrom, J. E. Willard, J. Phys. Chem., v. 72, 4599 (1968). ¹⁵ В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 369. ¹⁶ T. V. Troung, A. Bernas, J. Phys. Chem., v. 76, 3894 (1972).

* Ранее в работе (7) показано, что кинетика и.л. этого вещества сохраняется неизменной при увеличении температуры от 4 до 77° К.