

## ГОРЯЧИЕ ВИБРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ВРЕМЕНА ЖИЗНИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ ПЕРИЛЕНА

Т. Б. Тамм и П. М. Саари

В системе Шпольского у перилена в нормальном гексане при 4,2° К найден и интерпретирован ряд линий горячей вибронной люминесценции. Интерпретация подтверждена дополнительными экспериментами. Определены времена жизни трех колебательных уровней энергии молекулы перилена. Получены данные о различии времен жизни одного колебательного уровня в разных типах примесных центров, ответственных за разные компоненты мультиплета.

### 1. Введение

В краткой заметке [1] сообщалось о первом наблюдении горячей люминесценции (ГЛ) в системе Шпольского — в замороженном растворе перилена в нормальном гексане [обозначим эту систему: С(6)-II]. Настоящая публикация ставит целью более полное изложение материала о ГЛ в указанной системе.

Горячая вибронная люминесценция возникает за счет радиационных переходов  $\Pi_{\xi} \rightarrow I_{\eta}$  с колебательного уровня  $\xi$  возбужденного электронного состояния II системы на некоторый колебательный уровень  $\eta$  основного электронного состояния I. Переход ГЛ происходит в течение процесса релаксации избыточной колебательной энергии до установления теплового равновесия по колебаниям в состоянии II, т. е. в те следующие непосредственно за актом возбуждения моменты времени, когда населенность колебательных уровней еще намного превышает их населенность в тепловом равновесии при данной температуре  $T$  [2-5].

### 2. Молекула перилена как примесный центр кристалла

Молекула перилена обладает 90 колебательными степенями свободы и является чрезвычайно сложным примесным центром. По спектрам обычной люминесценции и поглощения выявлено около 10 активных в вибронных переходах колебаний [6] (табл. 1, в которой экспериментально обнаруженным частотам нами присвоены буквенные обозначения). К настоящему времени произведен расчет [7, 8] частот и вида колебаний молекулы перилена в основном электронном состоянии. Большинство экспериментально проявляющихся частот (численные значения взяты по данным наших измерений спектров обычной люминесценции) можно отнести к типу полносимметричных. Исключение составляют частоты  $b$  ( $428 \text{ см}^{-1}$ ) и  $d'''$  ( $1251 \text{ см}^{-1}$ ); учитывая их незначительную интенсивность, они могут быть отнесены к неполносимметричным колебаниям или их гармоникам (табл. 1).

Сложность перилена как примесного центра относительна. Электронный переход в нем можно описать в рамках основной модели примесного центра [9]. Частоты локальных колебаний незначительно изменяются или остаются постоянными при электронном переходе, что означает сохранение симметрии и упругих постоянных молекулы.

Т а б л и ц а 1

Сопоставление частот локальных колебаний перилена в н.-гексане при 4.2°К (в основном электронном состоянии) с вычисленными для перилена частотами колебаний симметрии  $a_{1g}$  [7]

Обозначение	$\nu_{\text{набл.}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор.}}, \text{см}^{-1}$	Примечания
	—	298	} 421 ( $b_{2g}$ ) [8] * или $2 \times 215$ (по предварительным данным, в спектре КР кристалла перилена активна частота $215 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ), в [8] вычислена также 210 ( $b_{3g}$ )
<i>a</i>	358	358	
<i>b</i>	428	—	
<i>c</i>	545	550	
<i>d</i>	794	792	
<i>d'</i>	981	973	} 1239 ( $b_{1g}$ ) [8] или $2 \times 625$ ( $b_{3g}$ )
—	—	1024	
<i>d''</i>	1105	1104	
<i>d'''</i>	1251	—	
<i>e</i>	1296	1289	
<i>f'</i>	1367	1370	
<i>f</i>	1379	1380	
—	—	1452	
<i>g'</i>	1571	1574	
<i>g</i>	1578	1580	
		3031	} Соответствующий участок спектра обычной люминесценции не исследовался
		3057	
		3088	

\* Сопоставление частоты 428 с вычисленным значением 421 ( $b_{2g}$ ) является, на наш взгляд, спорным, поскольку основная частота колебания  $b_{2g}$  по соотношениям симметрии не должна проявляться при электронном переходе  $B_{2u} \leftrightarrow A_{1g}$ .

По спектру люминесценции нетрудно вычислить безразмерные стоксовые потери  $p_n$  на локальные колебания перилена (погрешность ~10%)

$$p_a = 0.40, p_b = 0.024, p_c = 0.077, p_e = 0.091, p_f = 0.095, p_g = 0.10.$$

Видим, что электронный переход слабо взаимодействует с локальными колебаниями. Это положение характерно для систем Шпольского.

Нами было ранее установлено, что в системе С (6)-П электронный переход примесной молекулы взаимодействует также и с колебаниями матрицы. Об этом свидетельствуют сравнимые интегральные интенсивности фононных крыльев и бесфононных линий в спектрах люминесценции и поглощения [10, 11]. В этом отношении система С (6)-П составляет некоторую аномалию среди систем Шпольского, где обычно взаимодействие фононов с электронным переходом слабее и соответственно меньше относительная интенсивность фононных крыльев [12].

### 3. Методика измерений

Для исследований применялся особо очищенный перилен, любезно предоставленный нам доктором Г. Слоаном (Дюпонт, США). н.-Гексан марки «ххс» был дополнительно очищен адсорбентами. Растворы с концентрацией порядка  $2 \div 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л запаивались в стеклянных плоских кюветах. Быстрое охлаждение объектов достигалось их непосредственным погружением в жидкий гелий. Свечение возбуждалось ксеноновой лампой ДКСШ-1000 через двойной монохроматор МДР-1. Люминесценция регистрировалась двойным монохроматором ДФС-12 и охлажденным ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Слабый сигнал накапливался в многоканальном счетчике НТА-512В. Все результаты получены при температуре 4.2°К.

Свечение возбуждалось излучением с узким спектральным интервалом (сравнимым с шириной бесфононных линий), чтобы получить ГЛ с определенного вибронного уровня определенного типа примесных центров

(дающих основной компонент мультиплета). Поиск линий ГЛ велся в коротковолновом от  $(0 \rightarrow 0)$ -линии обычной люминесценции участке спектра. Однако в этот участок попадают более коротковолновые компоненты  $(0 \rightarrow 0)$ -мультиплета. Как

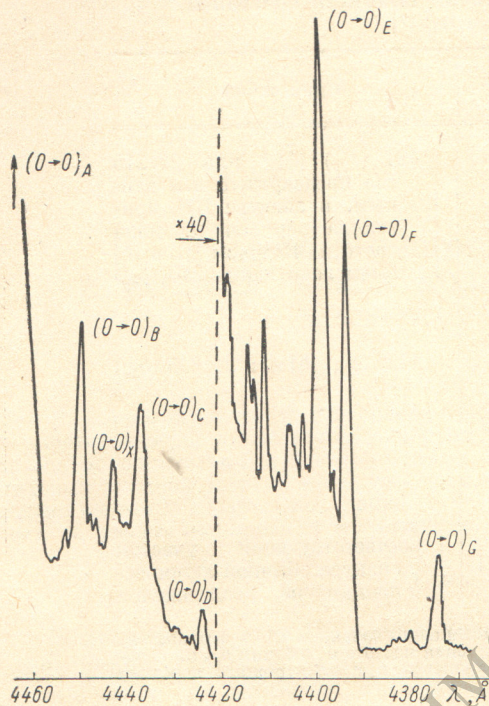


Рис. 1. Область  $(0 \rightarrow 0)$ -мультиплета спектра обычной люминесценции перилена в н.-гексане при  $4.2^\circ \text{K}$ .

Обозначены компоненты  $(0 \rightarrow 0)$ -мультиплета; основная компонента А ( $4461.7 \text{ \AA}$ ,  $22415 \text{ см}^{-1}$ ) примерно в 40 раз интенсивнее компоненты В.

показывает наш опыт, а также исследования других авторов, общее число компонентов мультиплета в спектрах систем Шпольского неопределенно — оно зависит от концентрации и режима охлаждения объекта. Следовательно, до поисков ГЛ необходимо выделить компоненты мультиплета в спектре данного конкретного объекта.

На рис. 1 показан участок спектра люминесценции, лежащий в области длин волн короче линии  $(0 \rightarrow 0)_A^1$ , где к  $(0 \rightarrow 0)$ -мультиплету можно отнести по крайней мере еще семь линий В, X, G (компоненты А, В и С соответствуют мультиплету, наблюдаемому в [6]). Это подтверждается видом спектров возбуждения отмеченных линий: спектры совпадают, если их сместить на величины сдвигов между компонентами мультиплета. Отметим, что линия  $(0 \rightarrow 0)_G$  не обязательно будет наиболее коротковолновым компонентом  $(0 \rightarrow 0)$ -мультиплета; но и в данном случае мультиплет оказывается очень протяженным ( $445 \text{ см}^{-1}$ ).

#### 4. Спектры горячей люминесценции перилена в н.-гексане

Частоты линий вибронной ГЛ, т. е. линий, соответствующих переходам с возбужденных колебательных уровней  $\xi$  верхнего электронного состояния, определяются как

$$\nu(\xi \rightarrow \eta) = \nu(\xi \leftarrow 0) + \nu(0 \rightarrow \eta) - \nu(0 \rightarrow 0). \quad (1)$$

Как видим, положения горячих линий можно найти на основе известных частот линий спектров поглощения и обычной люминесценции.

На рис. 2 приведены участки спектров свечения системы С (6)-П при резонансном возбуждении излучением с шириной полосы  $8 \text{ см}^{-1}$  на линиях поглощения  $(e \leftarrow 0)$ ,  $(f \leftarrow 0)$  и  $(g \leftarrow 0)$  (в обозначениях опущен индекс компонента мультиплета, так как в дальнейшем речь пойдет об основном компоненте А). В измеренных участках наблюдается ряд слабых линий, интенсивность которых составляет  $10^{-3} \div 10^{-4}$  от интенсивности линий обычной люминесценции. В табл. 2 дана интерпретация [на основе (1)] обнаруженных линий как линий горячей люминесценции. Из рис. 2 и табл. 2 можно заключить, что в спектрах ГЛ, как и в спектрах поглощения

<sup>1</sup> Введено обозначение  $(\xi \rightarrow \eta)_M$  для линий испускания и  $(\xi \leftarrow \eta)_M$  для линий поглощения, где  $\xi$  указывает колебательный уровень в возбужденном, а  $\eta$  — в основном электронном состоянии. Индекс М различает компоненты мультиплета: А, В, С, ... (в порядке возрастания частоты).

Таблица 2

Сводка результатов измерений линий горячей люминесценции перилена в н.-гексане при 4.2 °K при резонансном возбуждении с шириной 8 см<sup>-1</sup>

Возбуждаемый колебательный уровень $\xi$	Наблюдаемое положение, Å	Интерпретация ( $\xi \rightarrow \eta$ )	Вычисленное положение, Å	Относительная интенсивность $\frac{i(\xi \rightarrow \eta)}{i(0 \rightarrow a)} \cdot 10^4$
e	4283.1	$e \rightarrow a$	4283.0	10
	4296.1	$e \rightarrow b$	4295.9	1.4
	4317.7	$e \rightarrow c$	4317.6	4.1
	4349.8	$e \rightarrow aa$	4349.7	1.1
	4363.3	$e \rightarrow ab$	4363.0	0.6
	4386.2	$e \rightarrow ac$	4385.6	0.9
f	4262.9	$f \rightarrow a$	4262.8	7.4
	4275.6	$f \rightarrow b$	4275.5	0.5
	4283.0	$e \rightarrow a$	4283.0	0.7
	4297.1	$f \rightarrow c$	4297.0	3.1
	4329.5	$f \rightarrow aa$	4328.8	1.2
	—	$f \rightarrow ab$	4342.0	—
4364.4	$f \rightarrow ac$	4364.3	0.7	
g	4226.0	$g \rightarrow a$	4226.0	4.7
	4238.4	$g \rightarrow b$	4238.5	0.5
	4260.3	$g \rightarrow c$	4259.7	3.2
		$f \rightarrow a$	4262.8	
	4282.8	$e \rightarrow a$	4283.0	0.7
	4290.8	$g \rightarrow aa$	4290.9	0.4
	4303.5	$g \rightarrow ab$	4303.8	0.2
4326.2	$g \rightarrow ac$	4325.8	0.9	

и обычной люминесценции, проявляются полносимметричные колебания молекулы перилена. Наблюдаются в основном переходы с колебательных уровней, непосредственно заселяемых актом поглощения. Горячие линии с уровня  $e$  (рис. 2,  $a$ ) проявляются также при возбуждении на более высоколежащие уровни  $ea$  и  $ee$ , соответствующие комбинации колебаний  $a$  и  $e$  и второй гармонике  $e$ . При этом становится наблюдаемой и начальная горячая линия ( $e \rightarrow 0$ ) серии ( $e \rightarrow \eta$ ), которая ранее совпадала с полосой возбуждения.

При заселении низколежащих колебательных уровней, т. е. при возбуждении на линиях поглощения ( $a \leftarrow 0$ ), ( $b \leftarrow 0$ ), ( $c \leftarrow 0$ ), ( $aa \leftarrow 0$ ) и ( $ac \leftarrow 0$ ), ГЛ до сих пор не обнаружена. Это объясняется наложением таких линий ГЛ на значительный фон ( $0 \rightarrow 0$ )-мультиплета.

Основным критерием при интерпретации обнаруженных линий является совпадение их положений в спектре с вычисленными согласно (1), «теоретическими» положениями горячих линий (табл. 2). Интерпретация подтверждается и тем, что по числу линий и распределению их интенсивностей горячие серии ( $e \rightarrow \eta$ ), ( $f \rightarrow \eta$ ) и ( $g \rightarrow \eta$ ) повторяют начальный участок спектра обычной люминесценции (отношения факторов Франка—Кондона измеренных горячих серий приблизительно такие же, как и в серии ( $0 \rightarrow \eta$ ), т. е. в спектре обычной люминесценции).

Для дополнительной проверки природы обнаруженных линий на примере серии ( $e \rightarrow \eta$ ) исследована зависимость спектра ГЛ от частоты возбуждающего света. Как было показано в [13-16], четкая зависимость интенсивностей серий ГЛ (но не положений) от частоты возбуждения является существенной особенностью спектров ГЛ, позволяющей определить начальные колебательные уровни горячих переходов (в спектре не могут проявляться те горячие переходы, для заселения исходных уровней которых энергия возбуждающих фотонов недостаточна). На рис. 3 приведен

участок спектра ГЛ системы С (6)-П при трех положениях полосы возбуждения относительно линии поглощения ( $e \leftarrow 0$ ). Как видно, при частоте возбуждения  $\nu < \nu(e \leftarrow 0)$  наблюдается только фоновое свечение с про-

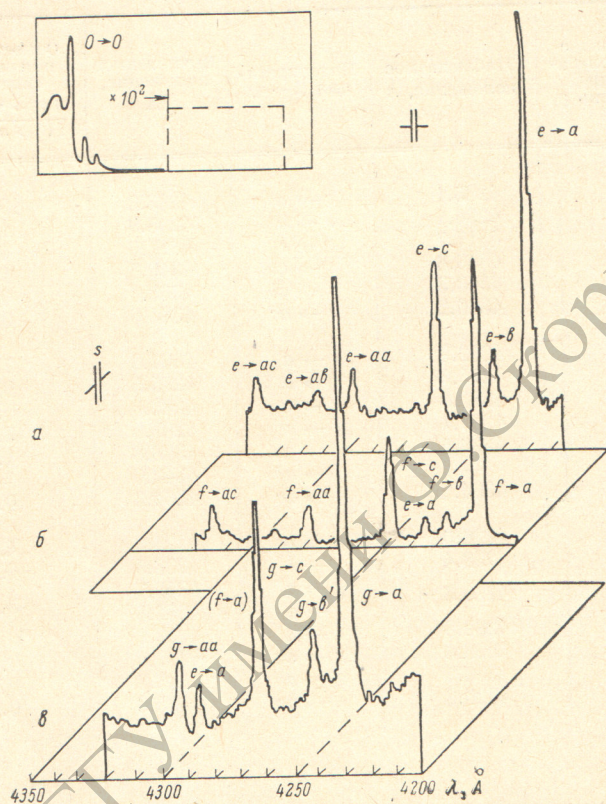


Рис. 2. Участки спектра горячей люминесценции перилена в н.-гексане при резонансном возбуждении (с шириной полосы  $s=8 \text{ см}^{-1}$ ) на бесфононных линиях поглощения.

$a - (e \leftarrow 0)_A$ ,  $б - (f \leftarrow 0)_A$ ,  $в - (g \leftarrow 0)_A$ . Сверху показано расположение исследуемого участка относительно  $(0 \rightarrow 0)$ -мультиплета обычной люминесценции.

валами интенсивности на линиях поглощения. Отсутствие горячих линий серии ( $e \rightarrow \eta$ ) показывает, что эта серия действительно испускается с колебательного уровня  $e$  (рис. 3, б).

##### 5. Времена жизни колебательных уровней молекулы перилена в матрице н.-гексана

Данные о горячей люминесценции позволяют определить времена жизни колебательных состояний в возбужденном электронном состоянии [16]. Относительные интенсивности линий ГЛ<sup>2</sup> (табл. 2) определены с точностью  $\sim 20\%$ . Погрешность измерений обусловлена как слабостью сигнала, так и небольшими различиями в условиях реабсорбции в разных образцах. Нами установлена зависимость этих интенсивностей от «степени нерезонансности»  $\Delta\nu = \nu_{\text{возб.}} - \nu(\xi \leftarrow 0)$  возбуждения ( $\Delta\nu=0$  соответствует возбуждению на исходный уровень горячего перехода; при  $\Delta\nu < 0$  ГЛ с данного уровня, естественно, отсутствует).

Сдвиг полосы возбуждения на  $30 \text{ см}^{-1}$  от линии поглощения ( $e \leftarrow 0$ ) в коротковолновую сторону приводит к уменьшению относительной

<sup>2</sup> Репером интенсивности служит определенная линия обычной люминесценции.

интенсивности линии ( $e \rightarrow a$ ) примерно вдвое; сдвиг на  $100 \text{ см}^{-1}$  от линии поглощения ( $f \leftarrow 0$ ) выражается в уменьшении относительной интенсивности линии ( $f \rightarrow a$ ) на 35% (ширина полосы возбуждения  $30 \text{ см}^{-1}$ ; в обоих случаях спад относительной интенсивности монотонен). В случае горячих линий ( $e \rightarrow \eta$ ), такое явление вполне объясняется конкуренцией поглощения в фоновом крыле линии ( $e \leftarrow 0$ ) и в слабой линии ( $d'a \leftarrow 0$ ). При расчетах времен жизни колебательных состояний следует использовать значения относительных интенсивностей, полученные при резонансном возбуждении на линиях поглощения.

Времена жизни колебательных уровней, исходных в переходах ГЛ, и соответствующие факторы Франка—Кондона определяют относительные интенсивности линий ГЛ. Если нет зависимости вероятности электронного перехода от номера колебательного уровня (приближение Кондона), то время жизни колебательного уровня  $\xi$  выражается формулой [16, 17]

$$\tau(\xi) = \tau(0) \frac{i(\xi \rightarrow \eta)}{i(0 \rightarrow a)} \frac{F(0 \rightarrow a)}{F(\xi \rightarrow \eta)}, \quad (2)$$

где  $\tau(0)$  — время жизни электронного состояния (для молекулы перилена  $\tau(0) = 5.5 \cdot 10^{-9}$  сек. [18]),  $\frac{i(\xi \rightarrow \eta)}{i(0 \rightarrow a)}$  — отношение интенсивности горячей линии ( $\xi \rightarrow \eta$ ); к интенсивности линии ( $0 \rightarrow a$ ) обычной люминесценции,  $\frac{F(0 \rightarrow a)}{F(\xi \rightarrow \eta)}$  — отношение факторов Франка—Кондона этих линий.

Для оценки времен жизни исходим из относительных интенсивностей горячих линий ( $\xi \rightarrow a$ ). Тогда, учитывая

$$F(\xi \rightarrow a) = \frac{i(0 \rightarrow a)}{i(0 \rightarrow 0)} \frac{i(\xi \leftarrow 0)}{i(0 \leftarrow 0)} \quad (3)$$

при независимости колебаний, получим вместо (2)

$$\tau(\xi) = \tau(0) \left[ \frac{i(\xi \rightarrow a)}{i(0 \rightarrow a)} \right] \left[ \frac{i(\xi \leftarrow 0)}{i(0 \leftarrow 0)} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где последний множитель определяется из спектра поглощения.

В итоге, используя соотношение (4) и значения интенсивностей линий ГЛ (табл. 2), получим следующие времена жизни колебательных уровней в первом возбужденном синглетном электронном состоянии молекулы перилена в н.-гексане при  $4.2^\circ \text{ K}$  (центры типа А):

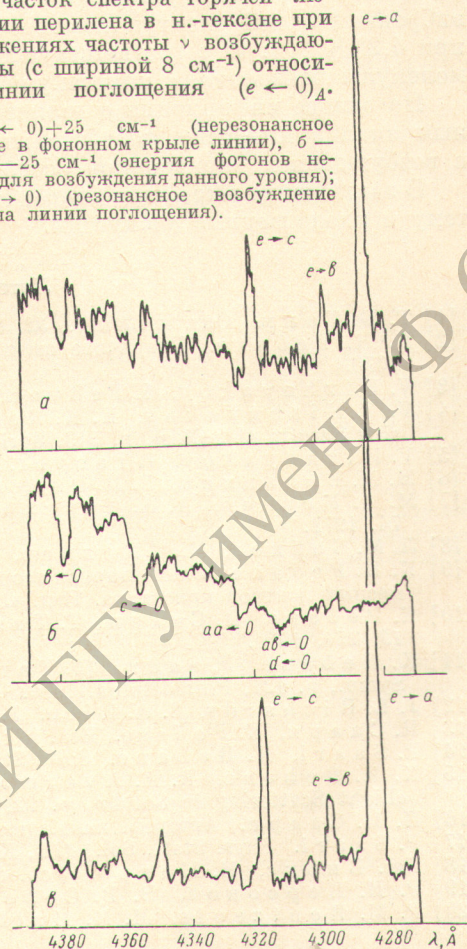
$$\tau(e)_A = 13 (\pm 4) \cdot 10^{-12} \text{ сек.}$$

$$\tau(f)_A = 20 (\pm 5) \cdot 10^{-12} \text{ сек.}$$

$$\tau(g)_A = 10 (\pm 3) \cdot 10^{-12} \text{ сек.}$$

Рис. 3. Участок спектра горячей люминесценции перилена в н.-гексане при трех положениях частоты  $\nu$  возбуждающей полосы (с шириной  $8 \text{ см}^{-1}$ ) относительно линии поглощения ( $e \leftarrow 0$ )<sub>A</sub>.

$a - \nu = \nu(e \leftarrow 0) + 25 \text{ см}^{-1}$  (нерезонансное возбуждение в фоновом крыле линии),  $b - \nu = \nu(e \leftarrow 0) - 25 \text{ см}^{-1}$  (энергия фотонов недостаточна для возбуждения данного уровня);  $e - \nu = \nu(e \rightarrow 0)$  (резонансное возбуждение на линии поглощения).



В центрах другого типа времена жизни могут иметь другие значения. Например, по относительной интенсивности (нормированной к линии  $(0 \rightarrow a)_B$ ) обнаруженной слабой горячей линии  $(e \rightarrow a)_B$  получено

$$\tau(e)_B = 22 (\pm 6) \cdot 10^{-12} \text{ сек.}$$

Вычисленные значения времен жизни  $\tau(\xi)$  колебательных уровней характерны для конденсированных сред; по порядку величины они совпадают а) с теоретической оценкой для систем Шпольского [9]; б) с оценкой по дополнительному уширению (относительно ширины  $(0 \rightarrow 0)$ -линии) вибронных линий спектра люминесценции 1,12-бензперилена в н.-гексане при 4.2° К [19]; в) с соответствующими величинами, определенными для молекулы бензофенона пикосекундной лазерной методикой [20].

На основе информации о горячей люминесценции становится возможным анализ кинетики колебательной релаксации в молекуле перилена в возбужденном электронном состоянии.

В заключение выражаем благодарность К. К. Ребане за предложенную тему и плодотворные дискуссии.

#### Литература

- [1] Т. Б. Тамм. Опт. и спектр., 32, 623, 1972.
- [2] К. К. Ребане. Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, 1970.
- [3] V. Hizhnyakov, I. Tehver. Phys. Stat. Sol., 21, 755, 1967.
- [4] V. V. Hizhnyakov, K. K. Rebane, I. J. Tehver. In «Light Scattering Spectra of Solids», p. 513, Springer-Verlag, N. Y., 1969.
- [5] V. Hizhnyakov, I. Tehver. Phys. Stat. Sol., 39, 67, 1970.
- [6] М. М. Вальдман, Р. И. Персонов. Опт. и спектр., 19, 531, 1965.
- [7] М. А. Ковнер, А. А. Терехов, Л. М. Бабков. Опт. и спектр., 33, 74, 1972.
- [8] Л. М. Бабков, М. А. Ковнер, В. Б. Ренц. Опт. и спектр., 34, 615, 1973.
- [9] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристалла. Изд. «Наука», М., 1968.
- [10] К. Ребане, П. Саари, Т. Тамм. Изв. АН ЭССР, Физика и математика, 19, 251, 1970.
- [11] K. Rebane, P. Saari, T. Tam m. Abstr. of V Intern. Molecular Crystals Symp., p. 121, Philadelphia, 1970.
- [12] J. L. Richards, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 54, 2014, 1971.
- [13] П. Саари, К. Ребане. Изв. АН ЭССР, Физика и математика, 18, 255, 1969.
- [14] P. Saari, K. Rebane. Solid State Comm., 7, 887, 1969.
- [15] K. K. Rebane, R. A. Avarmaa, L. A. Rebane, P. M. Saari. In «Light Scattering in Solids», p. 72, Paris, 1971.
- [16] П. М. Саари. Автореф. канд. дисс., Тарту, 1972.
- [17] P. Saari. Phys. Stat., Sol., 47B, K79, 1971.
- [18] Дж. Биркс, И. Манро. Усп. физ. наук, 105, 251, 1971.
- [19] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов. Опт. и спектр., 24, 142, 1968.
- [20] P. M. Rentzepis, M. M. Malleу. J. of Luminescence, 1-2, 448, 1970.

Поступило в Редакцию 23 апреля 1973 г.