

Б. Г. ЕРШОВ, В. М. БЯКОВ, Н. Л. СУХОВ

**О ХАРАКТЕРЕ ТУННЕЛЬНОГО МЕХАНИЗМА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ γ -ОБЛУЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 22 VIII 1975)

Известно (¹⁻⁴), что многие органические и неорганические соединения, подвергнутые действию ионизирующей радиации, при низкой (4,2–77° К) температуре обладают длительным послесвечением. Высказывалось предположение, что люминесценция обусловлена рекомбинацией образовавшихся зарядов по туннельному механизму (⁵⁻⁷). Для водных растворов щелочи было экспериментально установлено, что ниже определенной температуры (~60° К) интенсивность люминесценции, пропорциональная скорости рекомбинации зарядов, не зависит от температуры (⁸). Это является указанием на подбарьерный перенос электрона. В настоящей работе будет показано, что аналогичная зависимость интенсивности люминесценции от температуры имеет место и в органических стеклах (толуол и его растворы).

Рассмотрение этих данных позволяет высказать мнение о том, что механизм рекомбинации зарядов, приводящий к люминесценции, сводится к туннелированию электрона даже в тех случаях, когда процесс характеризуется существенной активационной зависимостью.

Использовался толуол особой чистоты, ароматические соединения (Ar) подвергались специальной очистке. Растворы вакуумировались и при быстром замораживании при 77° К образовывали прозрачные стекла. γ -Облучение (Co⁶⁰) и измерение свечения при 4,2 и 77° К осуществлялось в криостате конструкции, аналогичной описанной в (²). Мощность дозы изменялась от 0,4 до 5,0 Мрад/час и поглощенная доза от 0,1 до 1,3 Мрад. Обычно время γ -облучения составляло 5–15 мин., измерения начинали спустя 3 мин. Для регистрации свечения использовались фотоумножители ФЭУ-51 и ФЭУ-85.

Интенсивность свечения толуола после γ -облучения при 77° К относительно слабая. Она заметно возрастает при добавлении дифенила, пафталина, антрацена и фенантрена, достигая постоянного значения при концентрациях ~0,1 мол/л. Кинетика спада изотермической люминесценции (и.т.л.) описывается законом (¹⁻⁴):

$$I_0/I = 1 + K_{t_0}(t - t_0), \quad (1)$$

где I_0 и I — интенсивности свечения соответственно в начальный t_0 и текущий t моменты времени, K_{t_0} — коэффициент пропорциональности, зависящий от t_0 (рис. 1А). При заданном t_0 коэффициент K определяется условиями облучения (мощность дозы, время облучения), но не зависит от состава раствора. Так же как в циклогексане (²) и водных растворах щелочи (⁴), кинетика спада и.т.л. идентична для растворов толуола при 4,2 и 77° К (рис. 1Б). Начальная интенсивность свечения при 4,2° К примерно в шесть раз меньше, чем при 77° К.

В ходе последующего нагревания γ -облученных при 77° К толуола и его растворов Ar в области (98±3)° К обнаруживается интенсивный пик свечения, а также другой менее интенсивный пик при ~150° К. Имеется

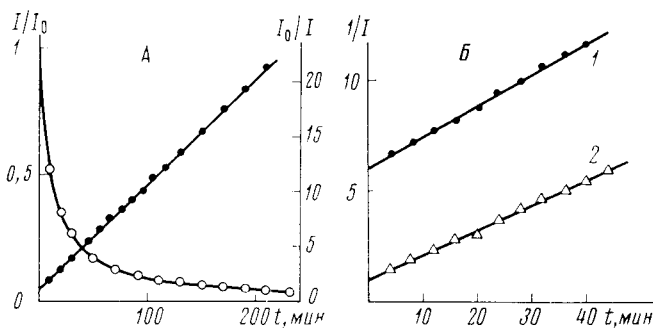


Рис. 1. Спад и.т.л. толуола, содержащего $2,5 \cdot 10^{-2}$ М антрацена, после γ -облучения при 77°K (А) и при $4,2^\circ \text{K}$ (Б) и 77°K (2) (Б)

прямая пропорциональная зависимость между светосуммами, испускаемыми в изотермических условиях при 77°K и при нагревании стекол в температурной области пика свечения $(98 \pm 3)^\circ \text{K}$. Чем продолжительнее было изотермическое высвечивание образца, тем слабее становился пик свечения.

Таким образом, люминесцирующие центры могут быть высвечены либо в изотермических условиях, либо при нагревании стекол. Спектр свечения растворов Ag при $(77-100)^\circ \text{K}$ обусловлен флуоресценцией молекул добавок.

Для растворов ароматических соединений методами э.п.р. и оптической спектроскопии установлено образование в результате γ -облучения при 77°K анионов (Ar^-) и катионов (Ar^+), которые медленно исчезают при этой температуре. Воздействие светом в полосе поглощения анионов приводит к их фотоотжигу. Общая концентрация парамагнитных центров при этом значительно уменьшается. Найдено, что после фотоотжига анионов практически полностью исчезает и.т.л. образцов при 77 и $4,2^\circ \text{K}$, а также пик свечения $(96 \pm 3)^\circ \text{K}$. Таким образом, можно с достаточным основанием полагать, что люминесценция толуольных растворов обусловлена излучательной дезактивацией возбужденных молекул добавок, возникших в результате переноса электрона от аниона к дырочному центру. Такой перенос, по-видимому, осуществляется по туннельному механизму. Кинетический закон спада и.т.л., одинаковый для температур $4,2$ и 77°K (см. рис 1Б), является характерным для процессов подобного рода ^(4, 8).

Для подтверждения туннельного механизма рекомбинации зарядов нами была изучена температурная зависимость интенсивности свечения растворов толуола, γ -облученных при 77°K , путем последующего охлаждения образцов вплоть до $4,2^\circ \text{K}$. Найдено, что при охлаждении от 77 до 50°K интенсивность свечения уменьшается в (12 ± 2) раза и при дальнейшем понижении температуры до $4,2^\circ \text{K}$ остается практически постоянной (рис. 2). Эффект воспроизводим, и при последующем нагревании образца ход температурной зависимости I повторяется. Подчеркиваем, что состав раствора практически не влияет на картину явления. После выдерживания образца при $4,2^\circ \text{K}$ интенсивность свечения при 77°K существенно превышает соответствующую интенсивность и.т.л. при 77°K . Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что определяющей стадией температурного изменения свечения образца является скорость рекомбинации зарядов. Не исключено, что температура оказывает определенное влияние и на иные процессы образования и дезактивации возбужденных состояний (изменяет кваптовый выход свечения, сказывается на эффективности переноса энергии и т. д.) ⁽⁹⁾ *.

* Подробное рассмотрение этого вопроса будет сделано в отдельном сообщении.

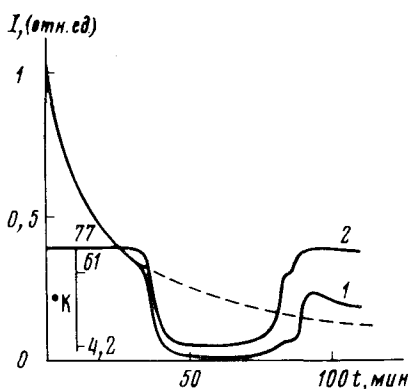


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения толуола, содержащего $5 \cdot 10^{-2}$ М антрацена (1), от температуры (2); γ -облучение проводилось при 77° К. Пунктир — ход и.т.л. при 77° К

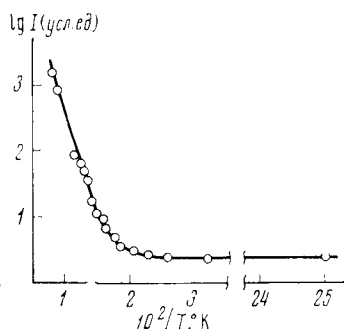


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg I$ от $1/T$ по данным рис. 2

На рис. 3 приведена зависимость $\lg I$ от $1/T$. Видно, что, так же как и в водном стекле ⁽⁸⁾, имеется нижний температурный предел скорости рекомбинации зарядов ($\sim 50^\circ$ К), что, вероятно, определяется упругим туннелированием электронов. С повышением температуры тепловые флуктуации среды активируют процесс. Температурная зависимость интенсивности свечения хорошо аппроксимируется выражением:

$$I = I_{\text{пред}} + I' \exp(-1500/RT). \quad (2)$$

Необходимо отметить, что рекомбинирующие заряды имеют распределение по расстояниям (или по энергиям захвата средой). В разных парах электрон туннелирует на разные расстояния и суммарный процесс складывается из целого ряда элементарных реакций, протекающих с различными скоростями. Поэтому полученная $E_{\text{акт}}$ представляет некую эффективную величину, отражающую суммарный процесс туннельной рекомбинации зарядов.

Обычно проявление туннельного механизма усматривают только в процессах, характеризующихся нулевой энергией активации. Там, где энергия активации отлична от нуля, считается, что преобладает механизм надбарьерного переноса электрона. Однако можно видеть, что при определенных условиях наличие существенной активационной зависимости не исключает преобладающей роли туннельного эффекта. Для этого необходимо учесть, во-первых, то, что электрон, захваченный в органических стеклах в молекулярных (анион) или межмолекулярных ловушках подобно электрону, захваченному в стеклообразных водных растворах, характеризуется совокупностью многих равновесных конфигураций, каждой из которых соответствует энергетический уровень, отстоящий от соседнего в среднем на 10^{-2} эВ ⁽¹⁰⁾. Во-вторых, туннелирование электрона, как правило, носит неупругий характер ^(11, 12).

Пусть p_{ij} — отнесенная к единице времени вероятность перехода электрона из i -й конфигурации аниона в j -е состояние акцептора. Для получения полной вероятности P -перехода электрона к акцептору необходимо просуммировать p_{ij} по всем начальным и конечным состояниям:

$$P = \sum_i p_{0i} + \sum_{i,j (i \neq 0)} p_{ij} \exp(-\Delta E_{i0}/kT). \quad (3)$$

Здесь $\sum_i p_{0i}$ — вероятность перехода электрона из нижней конфигурации

аниона, ΔE_{i0} — разность электронных энергий нижней и i -й конфигураций, а больцмановский фактор $e^{-E_{i0}/kT}$ учитывает различную заселенность конфигураций.

Из (3) видно, что переходы электрона из нижней конфигурации дают в полную вероятность вклад (P), не зависящий от температуры. Если электронная энергия нижней конфигурации донора совпадает с одним из вакантных уровней акцептора, то туннелирование будет носить, главным образом, упругий характер. В этом случае, очевидно, основной вклад в полную вероятность P дает первый член правой части выражения (3), и температурная зависимость будет слабой. Напротив, если совпадения между энергиями электрона в нижней конфигурации и вакантными уровнями акцептора нет, роль переходов из нижнего состояния убывает. В этом случае основной вклад в полную вероятность перехода обусловлен теми конфигурациями, уровни энергий которых лучше всего совпадают с энергией вакантных уровней акцептора. Из (3) видно, что полная вероятность перехода становится зависящей от температуры, причем энергия активации должна быть порядка среднего расстояния ε между i -ми уровнями.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты могут быть объяснены, исходя из представлений о туннелировании электрона как в области «низких» температур, когда процесс носит безактивационный характер, так и в области «высоких» температур, когда процесс характеризуется заметной энергией активации.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

4 VII 1975

Институт теоретической и экспериментальной физики
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Burton, K. Funabashi, Mol. Cryst., v. 9, 153 (1969). ² F. Kieffer, C. Meyer, J. Rigaut, Chem. Phys. Letters, v. 11, 359 (1971). ³ X. C. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ю. В. Ковалев, Хим. высоких энергий, т. 5, 10 (1971). ⁴ B. Ershov, F. Kieffer, Chem. Phys. Letters, v. 25, 576 (1974). ⁵ H. Tsujikawa, K. Fueki, Z. Kuri, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 38, 2210 (1965). ⁶ А. И. Михайлов, ДАН, т. 197, 136 (1971). ⁷ B. Brocklehurst, Chem. Phys., v. 2, 6 (1973). ⁸ B. G. Ershov, F. Kieffer, Nature, v. 252, 118 (1974). ⁹ P. F. Jones, S. Siegel, J. Chem. Phys., v. 50, 1134 (1969). ¹⁰ В. М. Бяков, В. С. Клячко, А. А. Овчинников, Конфигурационная модель гидратированного электрона, Препринт ИТЭФ, № 27, 1973; № 25, 1974. ¹¹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1967. ¹² Туннельные явления в твердых телах, под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста, М., «Мир», 1973.