

АНИЗОТРОПИЯ ДИФФУЗИИ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СТИЛЬБЕНА

*С.С.Вербицкий, А.Г.Витухновский, В.А.Выслоух,
Н.Д.Жевандров*

Для определения компонент тензора диффузии триплетных экситонов в молекулярных кристаллах предложено измерять кинетические кривые затухания сцинтилляций, вызванных α -частицами, падающими на образец, параллельно разным кристаллографическим осям.

Исследование анизотропии диффузии триплетных экситонов (далее T -экситонов) в молекулярных кристаллах проводилось ранее при оптическом возбуждении. В частности, надежно доказан как теоретически [1], так и экспериментально [2] двумерный характер их движения в антраcene. Однако, при использовании оптического возбуждения достигался относительно невысокий пространственный градиент концентрации T -экситонов. С этим, вероятно, связан значительный разброс значений, полученных для компонент тензора диффузии (для антрацена, например, на несколько порядков величины: от 10^{-2} [3] до 10^{-7} $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ [4]).

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование анизотропии диффузии T -экситонов в монокристаллах стильбена и определение компонент тензора диффузии. Знание этих параметров существенно для описания динамики T -экситонов в молекулярных кристаллах, а также в приложениях, в спектроскопии быстрых нейтронов [5].

Идея измерения сводится к следующему. Монокристалл стильбена облучается коллимированным ($\theta \sim 15^\circ$) пучком α -частиц. Трек от α -частицы можно рассматривать как цилиндр (диаметр $a_0 \sim 10$ нм и длина $l \sim 30$ мкм), в котором создана высокая (10^{19} см^{-3} [6]) концентрация T -экситонов. Диффузионное расплывание и связанное с этим падение концентрации T -экситонов $c(r, t)$ определяется величиной коэффициентов диффузии в направлениях, перпендикулярных оси трека. Яркость свечения "медленной" компоненты сцинтилляции — свечения, возникающего при аннигиляции T -экситонов, пропорциональна $c^2(r, t)$.

Регистрация уменьшения интенсивности свечения во времени позволяет определить, с какой скоростью идет диффузия и вычислить коэффициенты диффузии вдоль двух взаимно перпендикулярных осей, перпендикулярных к треку. Ориентируя кристалл так, чтобы α -частицы входили в него вдоль кристаллографических осей a, b, c ; можно получить три пары значений коэффициентов диффузии D_a и D_b, D_b и D_c, D_c и D_a , которые должны образовать три согласующиеся пары. Такая постановка имеет следующие преимущества перед оптическим возбуждением: 1) благодаря отсутствию спинового запрета достигается высокий градиент концентрации T -экситонов $\nabla c(r, t)$ (в пределах трека $c \sim 10^{19}$ см^{-3} , а вне его $c \sim 0$) 2) поперечные размеры зоны возбуждения существенно меньше продольных $l/a_0 \sim 10^3$, что позволяет рассматривать диффузию как двумерную.

Уравнение, описывающее поведение T -экситонов в этом случае имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \frac{1}{\tau} c - \gamma_{TT} c^2 - \gamma_R c_R c, \quad (1)$$

где τ — время жизни $\sim 10^{-2}$ сек, D_x и D_y — коэффициенты диффузии в плоскости, перпендикулярной направлению трека α -частицы, γ_{TT} — константа скорости триплет-триплетной аннигиляции, c_R — концентрация тушащих центров, в основном радикалов, имеющих длительное время жизни, γ_R — константа скорости тушения. Начальное распределение предполагалось гауссовским. Искривление трека из-за рассеяния и неоднородность

энерговыведения не учитывались. Они становятся заметными лишь на последнем участке трека $\sim 0,1l$. Исследуемая нами интенсивность замедленной флюоресценции определяется выражением:

$$I(t) = \int \gamma_T T c^2 dv. \quad (2)$$

На рис. 1 приведены рассчитанные по уравнению (1) кривые затухания "медленной" компоненты сцинтилляций для случая сильной анизотропии $D_a = D_b \gg D_{c^*}$, где a, b, c^* — кристаллографические оси, причем c^* — пл. a (такая ситуация реализуется, например, для антрацена). Видно, что кинетика существенно зависит от направления возбуждения. Тушение на радикалах практически не сказывается на кинетике затухания даже при использовании завышенного значения $\gamma_R c_{R_0} \sim 10^7 \text{ сек}^{-1}$ [6].

$\ln \int c^2 dv$, отн. ед.

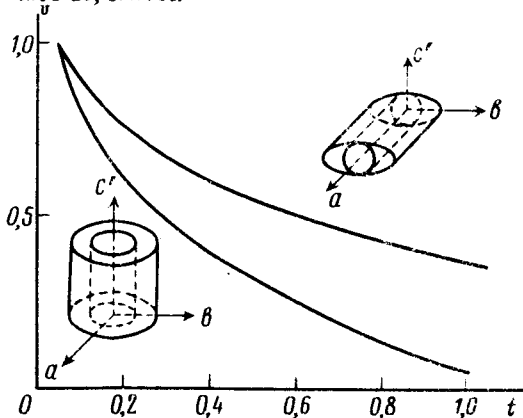


Рис. 1. Влияние анизотропии диффузии T -экситонов на кинетику "медленной" компоненты сцинтилляций. Верхняя кривая — трек вдоль оси a ($D_b \gg \gg D_{c^*}$). Нижняя — вдоль оси c ($D_a = D_b$). Время в единицах $t_{\text{диф}} = a_0^2/D_a$

$\log I$, отн. ед.

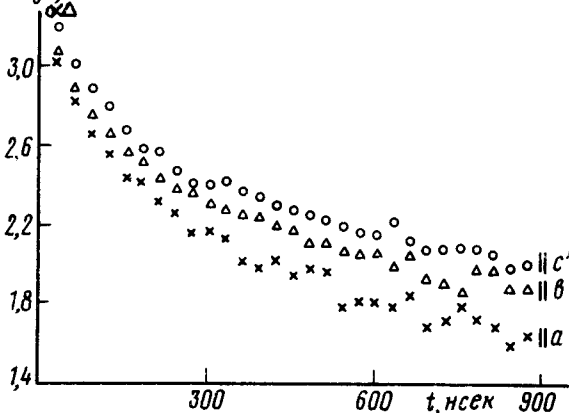


Рис. 2. Экспериментальные данные по кинетике "медленной" компоненты при разных направлениях возбуждения

Экспериментально решалась обратная задача определения компонент тензора диффузии по кинетике замедленной флюоресценции.

С помощью "однофотонной" методики [7] на установке с временным разрешением ~ 6 нсек были измерены кривые затухания замедленной флюоресценции монокристаллов стильбена при возбуждении по основным кристаллографическим направлениям a, b, c^* . Регистрация осуществлялась на анализаторе импульсов с последующим вводом данных в ЭВМ. За время измерений (~ 1 мсек) диаметр трека из-за

диффузии увеличивается до $\sim 6a_0$. Массив экспериментальных фотоотчетов y_i подчинялся распределению Пуассона (рис. 2) (среднеквадратичное отклонение $\sqrt{y_i}$). Для анализа результатов получена приближенная формула, описывающая кинетику замедленной флюоресценции

$$I(\tilde{t})/I(0) = ((D_1\tilde{t} + 1)(D_2\tilde{t} + 1))^{-1/2} \quad (3)$$

здесь $D_1 = 4D_x a_0^{-2} \Delta t$, $D_2 = 4D_y b_0^{-2} \Delta t$, a_0 и b_0 — значения размеров трека по осям x и y к моменту окончания "быстрой" компоненты, Δt — интервал измерения, $\tilde{t} = t/\Delta t$. Формула (3) получена в предположении, что распределение концентрации T -экситонов имеет гауссовский профиль, ширина которого увеличивается со временем. Она хорошо аппроксимирует результаты как численного, так и натурального эксперимента, если "скорость" диффузионного расплывания выше, чем "скорость" триплет-триплетной аннигиляции. Аналогичные предположения делались в работе [8].

Для последующей обработки экспериментальные данные подвергались нелинейному преобразованию: $z_i = \tilde{t}^{-1}(y_i^{-2} - 1)$ при котором (3) сводилось к $z_i = B\tilde{t}_i + A$, где $B = D_1 D_2$; $A = D_1 + D_2$. Коэффициенты определялись по методу наименьших квадратов с учетом статистических весов фотоотчетов. На рис. 3 приведены прямые линии, наилучшим образом соответствующие экспериментальным данным (характерные значения коэффициентов корреляции $\sim 0,98$).

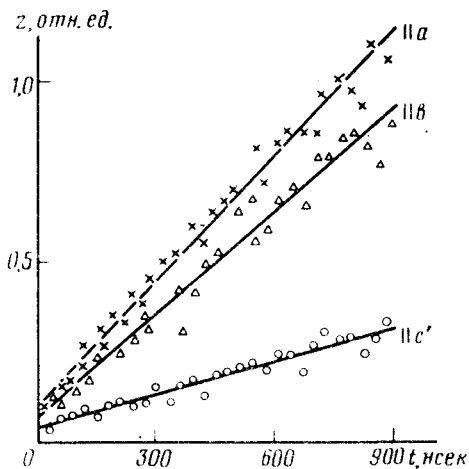


Рис. 3. Экспериментальные данные по кинетике "медленной" компоненты при разных направлениях возбуждения, после линеаризующей замены переменных

В результате обработки на ЭВМ ряда экспериментальных кривых и последующего усреднения были вычислены три пары безразмерных коэффициентов диффузии D_1 и D_2 при облучении вдоль a , b , c . Важно, что эти три пары коэффициентов диффузии совместны. Получены следующие отношения компонент $D_a : D_b : D_c = 1 : 1,8 : 2,6$, указывающие на относительно слабую анизотропию диффузии T -экситонов в стильбене по сравнению с синглетными [9].

В предположении, что начальное распределение концентрации гауссово, определены абсолютные значения коэффициентов диффузии: $D_a = (0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$, $D_b = (2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$, $D_c = (4,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ (ошибки среднеквадратичные).

Полученные результаты по порядку величины согласуются с данными [10], где для стильбена измерения проводились оптическим методом только в плоскости ab .

Авторы выражают благодарность А.А.Шиканяну за полезные обсуждения и помощь.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 декабря 1980 г.

Литература

- [1] J.Jortner, R.A.Rice, J.L.Katz, S.I.Choi. J. Chem. Phys., **42**, 309, 1965.
 - [2] K.von Burg, L.Altwegg, I.Zschokke-Gränacher. Phys. Rev., **B22**, 2037, 1980.
 - [3] R.C.Kepler, A.C.Switendick. Phys. Rev. Lett., **15**, 56, 1965.
 - [4] B.Nickel, H.Maxdorf. Chem. Phys. Lett., **9**, 555, 1971.
 - [5] S.S.Verbitsky. Nucl. Instr. Meth., **151**, 117, 1978.
 - [6] G.Klein. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **44**, 125, 1978.
 - [7] N.E.Geacintov, M.Binder, C.E.Swenberg, M. Pope. Phys. Rev., **B12**, 4113, 1975.
 - [8] A.E.Wohanka. Z.Phys., **A284**, 21, 1978.
 - [9] А.Г.Витухновский, Н.Д.Жевандров. Оптика и спектроскопия, **48**, 912, 1980.
 - [10] J.P.Aime, V.Ern, J.L.Fave. M.Schott. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **48**, 169, 1978.
-