

## ДУХКРАТНЫЕ РЕЗОНАНСНЫЕ СВЧ-ПЕРЕХОДЫ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСАХ РЕАКЦИИ АННИГИЛЯЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ

*Е.Л.Франкевич, А.И.Приступа, В.И.Лесин*

Методом магнитного резонанса, детектируемого по изменению выхода реакции (методом РИДМР) при комнатной температуре, впервые обнаружены двухступенчатые СВЧ переходы между зеемановскими уровнями промежуточного двухтриплетного состояния, образующегося в процессе аннигиляции триплетных экситонов в кристаллах КПЗ антрацен-тетрацианбензол. Время жизни этого состояния равно  $1,4 \cdot 10^{-7}$  сек.

Столкновение триплетных экситонов, диффундирующих в молекулярных кристаллах, приводит, как известно [1], к образованию промежуточного двухчастичного состояния, электронные переходы из которого в конечные продукты происходят с сохранением спина. Такими конечными продуктами являются синглетные экситоны, детектируемые по свечению, возникающему при их излучательной дезактивации (по так называемой замедленной флуоресценции). Недавно было показано [2,3], что осуществление магнитно-резонансных переходов между зеемановскими уровнями короткоживущего двухтриплетного комплекса приводит к изменению интенсивности замедленной флуоресценции. Регистрация этих изменений позволяет получить спектр электронного парамагнитного резонанса короткоживущей (с временем жизни  $\tau \sim 10^{-7} - 10^{-10}$  сек) пары, называемый спектром РИДМР, который практически совпадает со спектром ЭПР триплетных экситонов. Применение метода РИДМР открывает широкие возможности изучения динамики триплетных экситонов при комнатной температуре.

На рис.1 приведена диаграмма зеемановских уровней двухтриплетного комплекса в сильном магнитном поле, полученная сложением энер-

гий зеемановских уровней двух эквивалентных невзаимодействующих триплетных экситонов. На диаграмме показано, из каких уровней триплетных экситонов  $|+\rangle$ ,  $|0\rangle$  или  $|-\rangle$  образован каждый из уровней двухтриплетного комплекса. Состояния, соответствующие двум центральным уровням на рис. 1, являются суперпозицией квинтетного и синглетного состояний:

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|S\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|Q_0\rangle \text{ и } \frac{1}{\sqrt{2}}\{|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle\} = \frac{1}{\sqrt{3}}|Q_0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|S\rangle.$$

Скорость образования конечных продуктов в синглетном состоянии определяется заселенностью этих уровней. При одинаковой заселенности всех уровней триплетных экситонов каждый из уровней двухтриплетного комплекса заполняется со скоростью  $G = \frac{1}{9} K_1 n^2$ , где  $K_1$  — константа скорости столкновений экситонов, а  $n$  — их концентрация. При поляризации спинов экситонов скорость заполнения уровней комплекса будет неодинаковой. В первом случае резонансные переходы, вызванные СВЧ мощностью, будут увеличивать заселенность центральных, содержащих синглетность уровней, поскольку их заселенность ниже, чем у квинтетных, из-за расхода в канал продуктов реакции. Это проявится в увеличении интенсивности замедленной флуоресценции под действием СВЧ мощности. Во втором случае может наблюдаться обращение знака изменения интенсивности замедленной флуоресценции, если из-за поляризации содержащие синглетность уровни окажутся заселенными в большей степени, чем чисто квинтетные уровни.

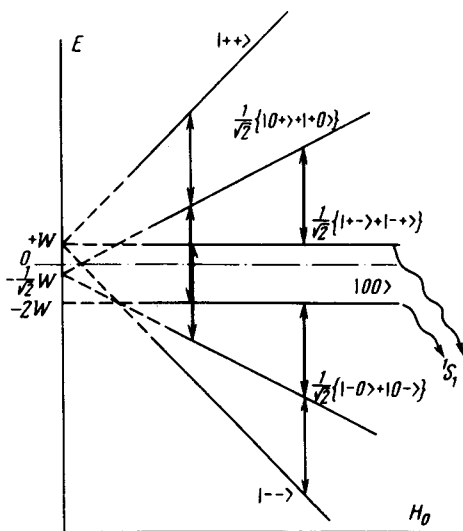


Рис. 1. Диаграмма зеемановских уровней двухтриплетного комплекса в сильном магнитном поле

Магнитно-резонансные переходы в одном из триплетных экситонов, составляющих комплекс, показаны на диаграмме рис. 1 жирными стрелками. Вероятность того, что такой переход произойдет за время жизни

ни комплекса  $\tau$ , равна  $P = 2K_c \tau$ , где

$$K_c = \frac{1}{4} \left( \frac{\epsilon \beta}{\hbar} H_1 \right)^2 \frac{\tau (1 - |S|^2)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} - \text{константа скорости резонансных}$$

переходов в СВЧ магнитном поле с напряженностью  $H_1$ ;  $\omega_0$  — резонансная частота СВЧ колебаний. При напряженностях  $H_1 = 1 \text{ э}$  величина  $P(\omega_0) \sim 10^{14} \tau^2$  и приближается к единице для  $\tau \approx 10^{-7} \text{ сек}$ . В этих условиях становится достаточно вероятным осуществление одинаковых переходов в каждом из двух триплетных экситонов, составляющих промежуточный комплекс. Таким двухкратным переходом на диаграмме рис. 1 соответствуют переходы с уровней  $|++\rangle$  (в слабом поле  $H_0$ ) и  $|--\rangle$  (в сильном поле  $H_0$ ) на уровень  $|00\rangle$ , содержащий синглетную компоненту. Для наблюдения таких переходов по замедленной флуоресценции необходимо выполнение трех условий: 1) высокая мощность СВЧ колебаний ( $H_1 \gtrsim 1 \text{ э}$ ); 2) сравнительно большое время жизни промежуточного комплекса ( $\tau \approx 10^{-7} \text{ сек}$ ) и 3) различие заселенностей уровней  $|++\rangle$  и  $|0+\rangle$  (или  $|--\rangle$  и  $|0-\rangle$ ). Последнее условие требует поляризации спинов триплетных экситонов. Двухкратные переходы, как видно из рис. 1, должны проявляться при том же самом значении напряженности магнитного поля  $H_0$  спектрометра, что и однократные.

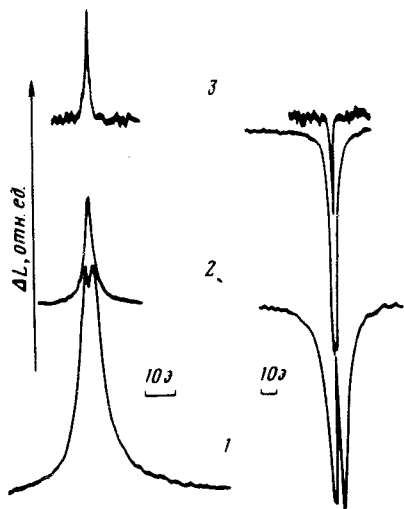


Рис. 2. Зависимость формы линии спектра магнитного резонанса двухтриплетного комплекса с временем жизни  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$  от мощности СВЧ колебаний. По оси ординат — изменение интенсивности замедленной флуоресценции, вызванное СВЧ переходами: 1 — полная мощность ( $\sim 3 \text{ вт}$ ), 2 — ослабление  $10 \text{ дцб}$ , 3 — ослабление  $20 \text{ дцб}$ . При измерениях вектор магнитного поля спектрометра  $H_0$  лежал в плоскости  $ab$  кристалла; для спектров слева  $H_0 \parallel b$  ( $\alpha = 0$ ), для спектров справа  $\alpha = -45^\circ$ .

В настоящей работе поиск двухкратных переходов производился на примере реакции аннигиляции триплетных экситонов в кристаллах комплекса антрацен-тетрацианбензол (А-ТСНВ). Выбор этого комплекса обеспечивает выполнение двух последних условий. Действительно, время спин-решеточной релаксации для него велико ( $T_1 = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$  [4]), диффузия триплетных экситонов является двумерной — это позволяет ожидать, что время жизни  $\tau$  двухтриплетного комплекса будет приближаться к времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Кроме того известно, что триплетные экситоны в этих кристаллах, локализованные на молекулах донора-антрацена, поляризованы [4]. Поляризация экситонов проявлялась в обращении знака линий спектра РИДМР.

В настоящей работе спектр РИДМР монокристалла А·ТСNB размером  $0,2 \times 1 \times 2 \text{ мм}^3$  регистрировался при различных уровнях мощности СВЧ колебаний и для различных ориентаций кристалла относительно направления магнитного поля спектрометра  $H_0$ . Возбуждение флуоресценции кристалла производилось светом ксеноновой лампы ДКСШ-150 в диапазоне длин волн  $350 \leq \lambda \leq 530 \text{ нм}$  с интенсивностью  $10^{15} \text{ кв/см}^2 \text{ сек}$ . С помощью синхронного детектирования с выхода ФЭУ регистрировалась переменная составляющая замедленной флуоресценции  $\Delta L$  на частоте амплитудной модуляции СВЧ мощности (1000 Гц) [5]. На рис. 2 приведены спектры РИДМР для двух ориентаций кристалла при различных уровнях мощности СВЧ колебаний. Обнаружено, что при "аномальной", отрицательной полярности спектра РИДМР на фоне широкой линии появляется узкая линия противоположной полярности. При уменьшении уровня мощности СВЧ узкая линия уменьшается по интенсивности и исчезает. При положительной полярности на фоне нормальной линии также обнаружена узкая линия обратного знака, исчезающая при снижении мощности СВЧ, однако ее интенсивность значительно меньше, чем основной линии. Узкие линии, прорезающие более широкие пики противоположной полярности и исчезающие при снижении СВЧ мощности, мы интерпретируем как линии, обусловленные двухкратными переходами в двухтриплетных комплексах. Это доказывает также форма двойной линии на рис. 2: она хорошо описывается разностью равных по амплитуде линий, одна из которых имеет лоренцову форму, а вторая соответствует ее квадрату:

$$\Delta L(H_0) \sim [1 + 4(\frac{H_0 - H_{\text{рез}}}{\Delta H_{1/2}})^2]^{-1} - [1 + 4(\frac{H_0 - H_{\text{рез}}}{\Delta H_{1/2}})^2]^{-2}.$$

Расстояние между точками экстремумов дает по расчету ширину на полувысоте лоренцовой линии  $\Delta H_{1/2}$ . Это расстояние совпадает с шириной  $\Delta H_{1/2} = 6 \text{ э}$  для неискаженной положительной линии, зарегистрированной при том же уровне мощности.

Снижение уровня мощности СВЧ колебаний приводило также к уменьшению ширины линий спектра РИДМР при максимальной мощности (около  $3 \text{ вт}$ ) ширина линии  $\Delta H_{1/2}$  была равна  $10 \text{ э}$ , предельная ширина линии при мощности в 30 раз меньшей —  $0,8 \text{ э}$ : Форма линии спектра при малой мощности — лоренцова; рассчитанное по ширине линии время жизни двухтриплетной пары равно  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$ . Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность наблюдения переходов, обусловленных поглощением двух СВЧ квантов в короткоживущих промежуточных комплексах. Изучение двухквантовых переходов позволяет определять степень заселенности уровней  $|++\rangle$  и  $|--\rangle$  по сравнению с уровнем  $|00\rangle$ , т.е. получать сведения о поляризации спинов триплетных экситонов. Так, при ориентации кристалла, соответствующей спектру, показанному на рис. 2 справа, заселенности зеемановских уровней триплетных экситонов находятся в таком соотношении:  $n_+ \approx n_- > n_0$ .

## Литература

- [1] R.C.Johnson, R.E.Merrifield. Phys.Rev., B1, 896, 1970.
- [2] E.L.Frankevich, A.I.Pristupa, V.I.Lesin. Chem.Phys. Lett., 47, 394, 1977.
- [3] Е.Л.Франкевич, А.И.Приступа, В.И.Лесин. Доклады АН СССР, 234, 1140, 1977.
- [5] H.Möhwald, E.Sackmann.Solid State Comm., 15, 445, 1974.
- [5] Е.Л.Франкевич, А.И.Приступа. Письма в ЖЭТФ, 24, 397, 1976.
-