

В. А. ЯСТРЕБОВ

О ЗАКОНЕ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 22 IV 1953)

Принято считать ⁽¹⁾, что отдельная полоса длительного свечения в твердом органическом веществе затухает по простому экспоненциальному закону. Это соответствует представлению, согласно которому весь процесс от момента поглощения до момента испускания света происходит в пределах одной молекулы. Однако, если учесть существование явления сенсibilизированной фосфоресценции ⁽²⁾, явление миграции энергии ⁽³⁾ и особенно наличие у твердых органических веществ ряда полупроводниковых свойств ⁽⁴⁾, то следует придти к выводу, что простая мономолекулярная схема свечения твердого органического вещества не исчерпывает и в ряде случаев сильно упрощает реально происходящие при затухании процессы. Имеются основания предполагать, что возможны усложнения процесса послесвечения, которые должны проявиться в отклонении закона затухания от простого экспоненциального.

Значительная часть известных экспериментальных исследований законов затухания люминесценции этих веществ выполнена в небольшом интервале изменения интенсивностей и не позволяет обнаружить возможных усложнений кинетики послесвечения. Из опубликованных ранее работ можно отметить лишь работу Кеннарда ⁽⁵⁾, в которой он пытался применить рекомбинационную теорию для объяснения наблюдавшегося им затухания люминесценции органических соединений. Однако наблюдения Кеннарда были проведены на образцах весьма неопределенного химического состава и не могли рассматриваться как доказательство немномолекулярности послесвечения. Наблюдавшиеся Томашеком ⁽⁶⁾ и Б. Я. Свешниковым ⁽⁷⁾ отклонения закона затухания от экспоненциального объяснялись ими как результат наложения нескольких полос эмиссии.

По предложению С. И. Вавилова нами было предпринято исследование кинетики высвечивания твердых органических веществ. Одна из задач исследования заключалась в том, чтобы ответить на остающийся в настоящее время открытым принципиальный вопрос о возможности получения на органических молекулах рекомбинационного свечения.

Наличие у многих органических веществ темнового тока проводимости, возрастающего с температурой по закону, характерному для электронных полупроводников ⁽⁸⁾, и исследованной А. Т. Вартаняном ⁽⁴⁾ фотопроводимости, медленно затухающей по прекращении возбуждения, делает довольно вероятной гипотезу о возможности в них рекомбинационных процессов послесвечения. Между тем, экспериментально такое свечение никем не установлено, и сама возможность его существования решительно отвергается ⁽⁹⁾.

Можно предположить различные причины, по которым не наблюдается кинетика, характерная для рекомбинационного послесвечения.

1. Отсутствует необходимый полупроводниковый механизм передачи энергии возбуждения от места поглощения к месту испускания.

2. Существует другой, более быстро действующий, конкурирующий механизм передачи энергии возбуждения, например экситонный.

3. Наличие разного рода тушащих процессов в органическом кристалле, более разнообразных и мощных, чем в неорганическом, которые сокращают и не дают развиваться длительному рекомбинационному свечению.

4. Согласно четвертому предположению, которое ниже будет разобрано очень подробно, считалось, что перенос зарядов и рекомбинационные процессы существуют,

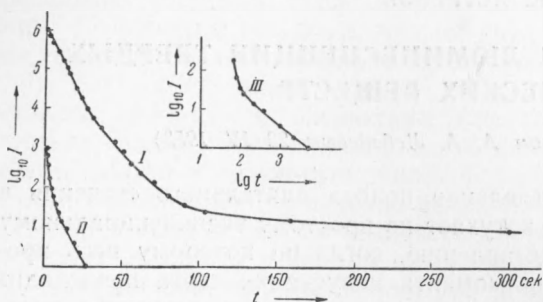


Рис. 1

но большое τ заключительного перехода из триплетного состояния в основное и малая фотопроводимость создают своеобразную кинетику послесвечения, сильно отличающуюся от кинетики послесвечения неорганических кристаллов.

Действие первых двух из указанных причин устраняется полностью, а действие третьей может быть сильно

ослаблено, если органические молекулы ввести в неорганическую полупроводящую среду таким образом, чтобы органическая молекула не оставалась изолированной, а вступала, например, в комплексное соединение с окружающими неорганическими молекулами. По этим соображениям вначале было предпринято исследование затухания свечения органических веществ, помещенных в неорганическую среду. Результаты этого первоначального исследования и составляют предмет настоящего сообщения.

Практические возможности внедрения органических молекул в неорганические полупроводники сильно ограничены летучестью и сравнительно низкими температурами разложения органических веществ. Однако Тиде⁽¹⁰⁾, Травничком⁽¹¹⁾ и Хомзе⁽¹²⁾ были указаны способы внедрения органических молекул в борную кислоту, сульфат алюминия, цементы Сореля и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Все названные неорганические вещества содержат кристаллизационную воду и являются по существу комплексными соединениями с водой. В процессе изготовления образцов нагреванием удаляется часть кристаллизационной воды и вместо нее присоединяются органические молекулы. Естественно предположить (хотя это и не доказано), что характер связи органической молекулы в образце такой же, как и кристаллизационной воды.

Объектами настоящего исследования служили цемент-фосфоры, активированные 10^{-4} г/г карбазола, и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -фосфоры, активированные 10^{-3} г/г флуоресцеина. Приготовление цемент-фосфоров производилось по способу, указанному Травничком⁽¹¹⁾, а кальцийфосфат-фосфоров — по способу Хомзе⁽¹²⁾. Кривые затухания этих фосфоров никем не промерялись, хотя и было известно, что они обладают очень длительным послесвечением. Возбуждение фосфоров производилось суммарным свечением криптоновой лампы. Так как основное вещество фосфоров обладало некоторым очень слабым послесвечением, то для сравнения были сняты кривые затухания свечения основного вещества, приготовленного во всех остальных отношениях так же, как и фосфор с активатором. Применявшаяся методика, более детально описанная ранее⁽¹³⁾, позво-

лила промерить затухание в интервале изменения интенсивностей до 2 миллионов раз. Результаты измерений затухания карбазола в $MgOCl$ и чистого $MgOCl$ при -180° приведены на рис. 1. Свечение чистого $MgOCl$ очень слабое, и его можно было фотометрировать лишь в течение 27 сек. (см. рис. 1, кривая II). При тех же условиях возбуждения фосфор, активированный карбазолом, светился в тысячи раз более ярко, и его послесвечение, не сопровождавшееся заметным на глаз изменением спектрального состава, фотометрировалось в течение 4860 сек.

На кривой I рис. 1 в полулогарифмическом масштабе нанесены экспериментальные точки только до 307 сек. Из ее рассмотрения мы видим, что затухание ни на одном из участков не протекает по простому экспоненциальному закону. Оно может быть аппроксимировано с помощью экспоненты, если брать не очень большой интервал изменения интенсивностей. Мы видим далее,

что на поздних стадиях затухание сильно замедляется и идет по другому закону. На кривой III рис. 1 в логарифмическом масштабе изображен ход затухания того же фосфора, начиная со 100 сек. Из нее видно, что поздние стадии затухания неплохо следуют гиперболическому закону с показателем, близким к единице*. Аналогичный характер имело затухание свечения в $Ca(H_2PO_4)_2$ при -180° , как это видно из кривых I и III рис. 2. Кривая II рис. 2 изображает ход затухания этого же фосфора при комнатной температуре ($+18^\circ$). При комнатной температуре все свечение заканчивалось в 9 сек. и протекало по закону, близкому к экспоненциальному.

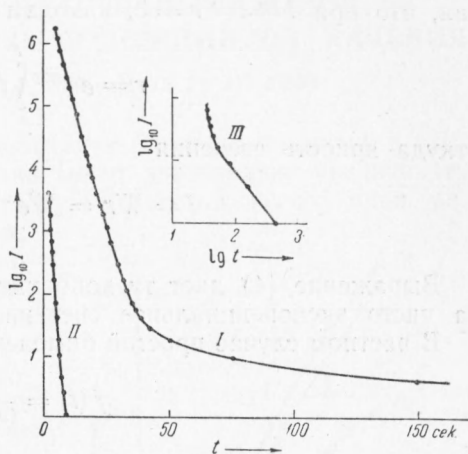


Рис. 2

Экспериментально наблюдаемый при низких температурах ход затухания может быть объяснен, если исходить из следующих представлений. К моменту прекращения возбуждения в фосфоре имеется i молекул в триплетном состоянии. Их высвечивание будет происходить по экспоненциальному закону и составит основную часть послесвечения. Однако, кроме этого, при возбуждении в фосфоре образуется некоторое число n_0 ионизированных центров, последующая рекомбинация которых может давать либо метастабильные, либо лабильные возбужденные состояния молекул. Их переход в невозбужденные состояния даст дополнительное послесвечение, которое наложится на основное экспоненциальное и поведет к отклонению закона затухания от строго экспоненциального на всех стадиях затухания. На далеких же стадиях затухания свечение будет обусловлено преимущественно этим рекомбинационным процессом.

Определим в общем виде закон, по которому будет изменяться яркость этого дополнительного свечения. Пусть число прорекомбинировавших за время dt ионизированных центров будет

$$-dn = f(t) dt. \quad (1)$$

* Результаты настоящей работы после ее окончания были доложены на коллоквиуме Лаборатории люминесценции Физического института им. П. Н. Лебедева 23 I 1952 г. Позже была получена работа Дебая и Эдвардса⁽¹⁴⁾, в которой сообщалось об аналогичных результатах, полученных на других органических веществах.

Обычно предполагается, что почти мгновенно вслед за рекомбинацией происходит и высвечивание и что скорость рекомбинаций определяет яркость свечения. Необходимо, однако, учесть, что в результате рекомбинаций могут возникать долгоживущие триплетные состояния. В этом случае скорость рекомбинаций дает только скорость образования метастабильных молекул. Яркость же будет определяться числом высвечивающихся метастабильных молекул.

Пусть r — число метастабильных молекул в момент t^* . Теперь изменение числа метастабильных молекул описывается уравнением

$$\frac{dr}{dt} + Wr = f(t), \quad (2)$$

где W — вероятность высвечивания метастабильной молекулы. Учитывая, что при $t=0$ $r=0$, находим решение (2):

$$r = e^{-Wt} \int_0^t f(t) e^{Wt} dt, \quad (3)$$

откуда яркость свечения

$$I = Wr = We^{-Wt} \int_0^t f(t) e^{Wt} dt. \quad (4)$$

Выражение (4) дает ту дополнительную яркость, которая наложится на чисто экспоненциальное свечение.

В частном случае простой бимолекулярной схемы рекомбинации

$$f(t) = \frac{a}{(b + ct)^2};$$

$$I = aWe^{-Wt} \int_0^t \frac{e^{Wt}}{(b + ct)^2} dt. \quad (4')$$

На далеких стадиях затухания, когда молекулы, бывшие в возбужденном состоянии еще в момент прекращения возбуждения, практически уже высветились, затухание определяется рекомбинационным механизмом и может протекать по закону, близкому к гиперболическому.

Пользуюсь случаем выразить сердечную благодарность проф. В. Л. Левшину за интерес к работе и ценные указания и Т. С. Добролюбовской за помощь при изготовлении фосфоров.

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

Поступило
14 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Левшин, Фотолюминесценция твердых и жидких веществ, 1951; П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, 1951. ² А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН, 85, 547 (1952). ³ А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, 43, 347 (1951). ⁴ А. Т. Варганян, ЖФХ, 20, 1065 (1946). ⁵ Е. Н. Kennard, Phys. Rev., 4, 278 (1914). ⁶ R. Tomaschek, Ann. d. Phys., 67, 612 (1922). ⁷ Б. Я. Свешников, ДАН, 51, 425 (1946). ⁸ D. D. Eley, G. D. Parfitt, M. J. Perry, D. H. Taussim, Trans. Farad. Soc., 49, p. 1, 79 (1953). ⁹ Б. Я. Свешников, Докт. диссерт., Л., 1951. ¹⁰ E. Tiede, Phys. Z., 22, 563 (1921). ¹¹ M. Travnicek, Ann. d. Phys., 30, 224 (1937). ¹² H. Chomse, Z. anorg. allg. Chem., 233, 140 (1937). ¹³ В. А. Ястребов, ЖЭТФ, 21, 164 (1951). ¹⁴ P. Debye, J. O. Edwards, J. Chem. Phys., 20, 236 (1952).

* Имеются в виду только метастабильные молекулы, образовавшиеся в результате рекомбинаций после прекращения возбуждения.