

КОНДРАТЕНКО П. А., ХУТОРНАЯ Л. А.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАБИЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ В γ -ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА

Исследованы низкотемпературные (4,2 К) оптические свойства γ -облученных кристаллов антрацена, а также влияние на них отжига кристаллов до температуры 430 К. Показано, что в результате диффузии радикалов образуются стабильные продукты, проявляющиеся в спектрах как флуоресценции, так и поглощения. Найдена энергия активации процесса диффузии радикалов, приводящего к образованию диантранила, равная $1,1 \pm 0,05$ эВ. Исследована энергетическая структура молекул диантранила.

Изучению γ -облученных кристаллов антрацена посвящено много работ [1—10]. В этих работах показано, что γ -облучение приводит к возникновению нестабильных продуктов — радикалов, ионов, дефектов кристаллической решетки, являющихся эффективными тушителями флуоресценции. Появление этих продуктов сопровождается возникновением в спектрах поглощения и флуоресценции новых полос [1, 2, 9]. Исследование спектров ЭПР показало, что все нестабильные продукты исчезают при отжиге кристаллов при $T > 410$ К, причем различные продукты исчезают при различных температурах отжига [1—3, 10].

В работе [И] указывалось, что в результате отжига γ -облученных кристаллов антрацена возникает спектр флуоресценции в области $\lambda > 440$ нм. Наши исследования показали, что продукты, ответственные за указанную флуоресценцию, являются стабильными и образуются за счет рекомбинации нестабильных продуктов. Следовательно, изучение оптических свойств этих продуктов, а также механизма их образования позволит исследовать многие процессы, протекающие в органических монокристаллах. В частности, можно изучить диффузию радикалов в антраcene. Этим вопросам и посвящена настоящая работа.

Кристаллы антрацена выращивались из зонно-очищенного вещества сублимацией, из раствора в бензоле и из расплава методом Бриджмена. Спектры поглощения и флуоресценции исследовались при 4,2 К с помощью монохроматора ДФС-12. Спектры возбуждения флуоресценции изучались на спектрофотометре МРР-4 фирмы Хитачи. γ -Облучение образцов дозой до 7,74 кКл/кг осуществлялось от радиоактивного источника ^{60}Co . Для возбуждения флуоресценции использовалась ртутная лампа ДРШ-250-2 ($\lambda = 365$ нм), а для записи спектров возбуждения — ДКСШ-250.

Исследования показали, что в γ -облученных кристаллах всех исследованных типов интенсивность экситонной флуоресценции заметно падает, что указывает на появление ряда тушащих центров, рассмотренных в литературе. Отжиг γ -облученных кристаллов до различных температур позволил найти кривую термического восстановления интенсивности флуоресценции, проявляющуюся в основном в области 300—370 К, и найти энергию активации процесса восстановления, равную 0,7 эВ. Поскольку восстановление интенсивности флуоресценции не сопровождалось появлением либо исчезновением каких-либо полос флуоресценции, мы сделали вывод, что оно обусловлено высвобождением носителей заряда с локальных центров. Локальные центры, захватившие носители заряда, являлись тушителями экситонной флуоресценции, в то время как нейтральные центры неэффективно тушат флуоресценцию, что и проявляется в ее восстановлении при отжиге кристаллов.

Дальнейший отжиг при $T > 370$ К привел к появлению спектра флуоресценции в области $\lambda > 440$ нм (рис. 1), о котором упоминалось выше. Исследование влияния отжига кристаллов при различных температурах на интенсивность флуоресценции новых стабильных продуктов (Z-центров в [11]) позволило найти энергию активации процесса диффузии радикалов, равную $1,1 \pm 0,05$ эВ. Описывая процесс образования Z-центра как рекомбинацию диффундирующих по объему радикалов фенильного типа [10], мы оценили предэкспоненциальную

часть коэффициента диффузии ($D=D_0 \cdot \exp(-E/kT)$ $D_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ м²/с).

Миграция радикалов, вероятнее всего, осуществляется путем переноса водорода от молекулы к радикалу: $R^* + A \rightarrow A + R^*$ [10]. Поскольку энергия связи атома водорода в молекуле антрацена достигает величины ~ 4 эВ [12], процесс переноса, вероятно, обусловлен туннелированием [13]. Известно [14], что при этом должен проявляться так называемый компенсационный эффект, вследствие чего величина D_0 должна быть завышенной.

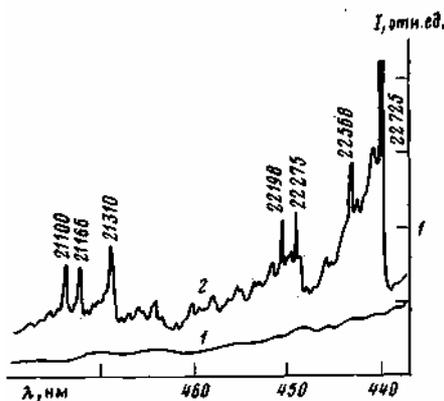


Рис. 1

Рис. 1. Спектр флуоресценции γ -облученного дозой 7,74 кКл/кг (1) и затем отожженного при 433 К (2) кристалла антрацена.

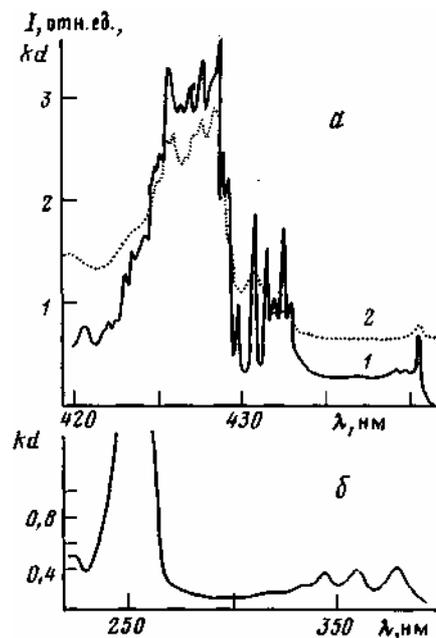


Рис. 2

Рис. 2. а - Спектры поглощения (1) и возбуждения флуоресценции Z-центра (2) при 4,2 К γ -облученного дозой 7,74 кКл/кг и отожженного при 433 К кристалла антрацена, б ~ Спектр поглощения антрацена в полиэтилене при 295 К.

Действительно, если считать $D_0 \sim \nu a^2$, где ν — частота С—Н-колебания ($\sim 10^{13}$ с⁻¹), а расстояние переноса атома водорода $a \approx 0,15$ нм, получим $D_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с, что на пять порядков ниже оцененной нами величины D_0 .

Из анализа спектра флуоресценции Z-центра удалось найти частоты внутримолекулярных колебаний: 157, 450, 527, 1166, 1177, 1199, 1210, 1283, 1326, 1415, 1559 и 1625 см⁻¹.

Для нахождения спектра поглощения Z-центра исследовался толстый образец ($d=4$ мм), выращенный методом Бриджмена. На рис. 2а представлен спектр поглощения (kd), появившийся в результате отжига γ -облученных кристаллов. Расстояние между 00-полосой флуоресценции и соответствующей полосой поглощения составляет 2—3 см⁻¹ (22723 и 2726 см⁻¹ соответственно). Вид спектра поглощения не является зеркалом симметричным спектру флуоресценции. Поэтому для установления принадлежности Z-центру спектра поглощения на тонких кристаллах исследовался спектр возбуждения флуоресценции Z-центра. Он оказался совпадающим со спектром поглощения (рис. 2а).

Для объяснения природы спектра поглощения Z-центра мы обратились к спектрам поглощения растворов антрацена. Как видно из рис. 2б, качественно он имеет такой же вид, как и спектр Z-центра. Следовательно, можно предположить, что Z-центр является продуктом, образованным из радикалов антрацена, т.е. диантранилом, в котором вследствие сильного взаимодействия между двумя фрагментами молекулы энергетические состояния существенно сдвинуты в низкоэнергетическую сторону (00-полоса первого перехода смещена на ≈ 2400 см⁻¹, а второго — на ≈ 15000 см⁻¹). Димеризация проявилась на вибронной структуре спектра флуоресценции вместо одной полосы $\Delta\nu=394$ см⁻¹ для антрацена здесь имеем две полосы с частотами 450 и 527 см⁻¹, а также вместо полосы 1556 см⁻¹ — полосы 1559 и 1625 см⁻¹. Следует отметить, что спектр поглощения диантранила со связью в положениях 9,9' приведен в [15]. Он находится в той же области, что и в нашем случае. Однако мы полагаем, что кристаллическая решетка антрацена не может позволить образоваться 9,9'-связи. Наиболее веро-

ятно образование 2,2'-диантранила, в котором длинная ось молекулы в два раза больше, чем в молекуле антрацена. По-видимому, этот факт объясняет значительное смещение полос второго электронного перехода в низкоэнергетическую сторону.

Исследуя поляризационные спектры флуоресценции Z-центра, мы попытались установить ориентацию диантранила в кристаллической решетке антрацена, как это сделано в [16]. Однако направление поляризации от кристалла к кристаллу менялось при всех прочих неизменных условиях. Удалось только установить, что степень поляризации является максимальной, если ориентация диполя составляет угол 70° с осью **b**. Этот опыт позволяет сказать, что имеется несколько возможных ориентации дипольных моментов перехода Z-центра, одновременное проявление которых приводит к понижению степени поляризации флуоресценции (в наших опытах она не превышала 0,3).

Таким образом, исследование низкотемпературных оптических свойств γ -облученных кристаллов антрацена и влияние на них отжига кристаллов позволило выяснить, что в результате диффузии радикалов образуются стабильные продукты — диантранилы, проявляющиеся в спектрах как флуоресценции, так и поглощения. Выяснено, что в спектрах поглощения диантранила проявляются два оптических перехода, как и для антрацена, следствие чего отсутствует зеркальная симметрия спектров поглощения и флуоресценции.

Литература

1. Harrach L. A., Hughes R. C. *Mol. Cryst.*, 1968, v. 5, № И, p. 141.
2. Ynoe T. *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, v. 25, № 3, p. 914.
3. Blum H., Mattern P.L., Arndt R.A., Damasc A.C. *Mol. Cryst.*, 1967, v. 3, № 2, p. 269.
4. Sharn C. F. *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, № 1, p. 240.
5. Levinson L, Cobas A., Weisz S. Z. *Bull. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 14, № 3, p. 327.
6. Kawakubo T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, v. 53, № 1/2, p. 1.
7. Akasaka J., Murakami K., Masada K., Namba S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1971 v 13, № 4, p. 377.
8. Chong T., Itoh N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, v. 36, № 1/2, p. 99.
9. Кондратенко П.А., Лисовенко В.А., Хуторная Л.А., Шпак М.Т. Оптические свойства γ -облученных монокристаллов антрацена. Препринт № 14. Киев: Ин-т физики АН УССР, 1980, с. 48.
10. Matsuyama T., Yamaoka H. *Radiat. Eff.*, 1978, v. 37, № 1-2, p. 33.
11. Гаевский А.С., Лисовенко В.А., Файдыш А.Н., Янковская Л.Б. *Укр. физ. ж.*, 1979, т. 24, № 9, с. 1279.
12. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 82.
13. *Wiadom chem.*, 1977, v. 31, № 4, p. 279.
14. Вурштейн А. И. *Успехи химии*, 1978, т. 47, № 2, с. 212.
15. Berlman J. B. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. N. Y.— L.: Acad. Press, 1971, p. 432.
16. Беликова Г.С., Жевандров Н.Д., Жаравова Е.В., Ильиных Т.В., Краева Л.Е. Кристаллография, 1974, т. 19, № 6, с. 1204.