

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ВОЗБУЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА, РЕГИСТРИРУЕМЫЙ ПО ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Е.Л.Франкевич, А.И.Приступа

Возбужденные комплексы с переносом заряда в молекулярных кристаллах и растворах образуются при столкновении экситона или электронно-возбужденной молекулы с примесью, обладающей донорными или акцепторными свойствами. Флуоресценция синглетно-возбужденных комплексов является одним из путей их дезактивации, с которым конкурируют диссоциация на свободные ионы-радикалы и интеркомбинационный переход в триплетное состояние комплекса. Ранее было показано [1, 2], что синглетное S и триплетное T состояния комплекса могут быть сме-

шаны под влиянием внешнего магнитного поля. Это смешивание спиновых состояний, вызванное различием g -факторов ионов-радикалов пары, проявляется в тушении флуоресценции молекулярных кристаллов, содержащих примеси [3], и в изменении фотопроводимости [4]. Влияние на эти параметры слабых магнитных полей ($10 - 100$ э) показало, что синглетное и триплетное возбужденные состояния комплексов совпадают по энергии и что спин-решеточная релаксация не успевает за время жизни комплекса создать равновесное распределение по зеемановским подуровням пары ионов-радикалов: в магнитном поле $H \gg 10$ э заселенным оказывается только смешанный подуровень ($S - T_0$). В этих условиях можно ожидать, что осуществление резонансных переходов между уровнями ($S - T_0$) и T_+ и T_- приведет к уменьшению заселенности уровня ($S - T_0$) и проявится в дополнительном резонансном тушении флуоресценции возбужденных комплексов. На возможность осуществления таких переходов указывалось ранее в работах [1, 5]. В отличие от известного метода оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) на триплетных частицах [6], где различие в заселенности зеемановских подуровней создается за счет низкой температуры образца, здесь это различие обусловлено динамической поляризацией спинов.

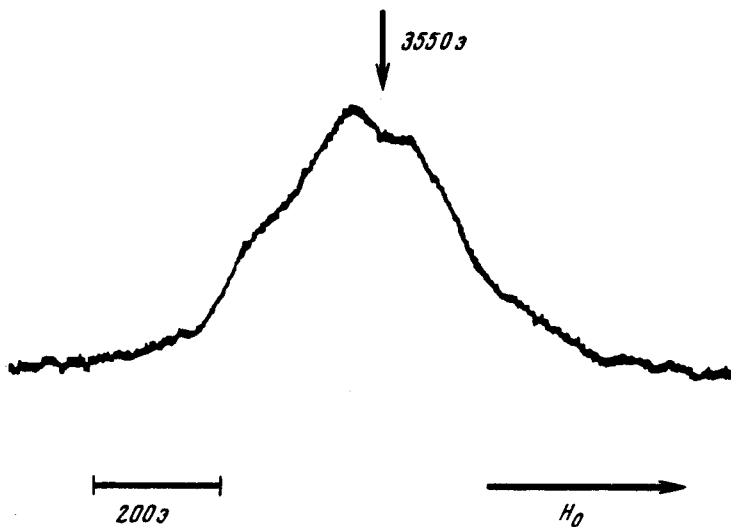


Рис. 1. Спектр магнитного резонанса возбужденных комплексов рубрена. По оси ординат – амплитуда сигнала с выхода ФЭУ на частоте модуляции СВЧ мощности

Изучалась флуоресценция тонких ($3 - 5$ мкм) поликристаллических слоев рубрена (тетрафенилтетрацена) площадью $0,3$ см², нанесенных вакуумной сублимацией на кварцевую подложку и помещенных в резонатор спектрометра ОДМР. Примесью в рубрене служили молекулы перекиси рубрена, образующиеся при фотоокислении [3, 4]. Магнитная составляющая СВЧ поля в резонаторе была перпендикулярна направлению постоян-

ного магнитного поля спектрометра. СВЧ колебания генерировались кलिстроном мощностью 10 *вт* на частоте 9500 *Мгц* и модулировались по амплитуде на 50% частотой 10^3 *гц*.

Флуоресценция возбуждалась светом лампы накаливания мощностью 100 *вт*, в области спектра $360 < \lambda < 520$ *нм*. Интенсивность возбуждения $4 \cdot 10^{15}$ *квант/см²·сек*. Квантовый выход флуоресценции возбужденных комплексов рубрена равен 0,1. Регистрация флуоресценции производилась в диапазоне длин волн $\lambda > 540$ *нм* фотоумножителем ФЭУ-55, экранированным от влияния рассеянных магнитных полей. Сигнал на частоте модуляции с выхода ФЭУ поступал на резонансный усилитель с синхронным детектором и записывался на самописце как функция напряженности магнитного поля спектрометра. Сигнал шума на самописце при постоянной времени регистрации 10 *сек* составлял 10^{-6} от полной интенсивности флуоресценции. Поскольку образец принудительно не охлаждался, то включение СВЧ мощности вызывало нагрев образца до температуры 50°C, измеренной по температурному тушению флуоресценции. На рис. 1 приведен спектр ОДМР, зарегистрированный в этих условиях. Он состоит из двух широких линий с расстоянием между вершинами $\delta H = 150$ *э*. Изменение интенсивности возбуждающего света или СВЧ мощности вызывало пропорциональное изменение только амплитуды сигнала ОДМР. Измерения показали, что фазы сигнала на частоте модуляции выхода ФЭУ и фаза сигнала с приемника СВЧ мощности отличаются на 180°, т. е. что увеличение СВЧ мощности в резонансном магнитном поле вызывает уменьшение интенсивности флуоресценции. Резонансный характер обнаруженного влияния СВЧ излучения на интенсивность флуоресценции исключает возможность объяснения наблюдаемого эффекта тепловым действием СВЧ мощности. Обнаруженный сигнал связан, по-видимому, резонансными переходами $(S - T_0) \rightarrow T_+, T_-$, вызываемыми СВЧ мощностью. Форма сигнала на рис. 1 соответствует форме сигнала ЭПР, наблюдаемого от пар радикалов, изотропно распределенных в матрице [7]. Такая форма является естественной и для короткоживущих пар ионов-радикалов, определяющих флуоресценцию комплексов в рубрене. Наблюдаемое расщепление сигнала связано, по-видимому, с магнитным диполь-дипольным взаимодействием в комплексах и позволяет оценить расстояние между ионами-радикалами комплекса как $r = (\frac{1}{2} g\beta/\delta H)^{\frac{1}{3}} = 5,8 \text{ \AA}$.

На рис. 2 приведена схема переходов в изучаемой системе, поясняющая наблюдаемый эффект. Здесь *D* – молекула донора-рубрена, *A* – молекула акцептора-перекиси рубрена; индексы слева указывают мультиплетность состояния; *G* – интенсивность возбуждения, *L* – регистрируемая интенсивность флуоресценции; *k(H)* – константа скорости интеркомбинационного перехода, возрастающая с ростом напряженности внешнего магнитного поля. Распад триплетных состояний комплексов $^3(D^+A^-)^*$ приводит к образованию триплетных экситонов рубрена $^3D^*$ [4]. Наблюдаемое резонансное тушение флуоресценции *L* определяется переходами $g\beta H_1$ и $g\beta H_2$.

Следует отметить, что при регистрации магнитного резонанса по флуоресценции при комнатной температуре достигается исключительно высокая чувствительность по числу спинов в образце. Так, сигналу на рис. 1 соответствует 10^7 частиц в образце с временем жизни $5 \cdot 10^{-9}$ *сек*

при отношении сигнала к шуму 20. Это отношение может быть увеличено примерно на порядок применением охлаждаемого фотоумножителя. Использование монокристаллических образцов приведет к повышению чувствительности еще на один – два порядка за счет сужения линий ОДМР.

Описанные результаты позволяют подойти к экспериментальному изучению других короткоживущих ион-радикальных или радикальных пар в конденсированной фазе, играющих большую роль в фото- и радиационно-химических процессах. Возможной в принципе становится регистрация магнитного резонанса не только по флуоресценции, как это описано выше, но и по резонансному влиянию на другие макроскопические характеристики изучаемой системы, такие, например, как фотопроводимость, выход триплетных возбужденных состояний, скорость химической реакции.

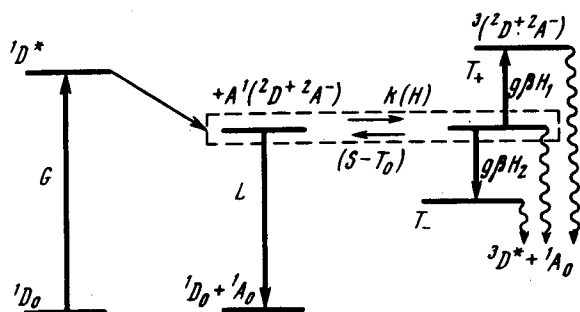


Рис. 2. Схема переходов при фотовозбуждении рубрена. Пояснения в тексте

Авторы благодарят Б.М.Румянцева и В.И.Лесина за помощь в подготовке эксперимента и Я.С.Лебедева – за участие в обсуждении результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16 июля 1976 г.

Литература

- [1] Е.Л.Франкевич. ЖЭТФ, 50, 1226, 1966.
- [2] P.W.Atkins. Chem. Phys. Lett., 18, 355, 1973.
- [3] Е.Л.Франкевич, Б.М.Румянцев, В.И.Лесин. Оптика и спектроскопия, 37, 376, 1974.
- [4] Е.Л.Франкевич, М.М.Трибел, I.A.Sokolik. Phys. Stat. Sol. (b), 77, №1, 1976.
- [5] V.Broclehurst. Nature, 221, 921, 1969.
- [6] M.Sharnoff. J. Chem. Phys., 46, 3263, 1967.
- [7] Я.С.Лебедев. ДАН СССР, 171, 378, 1966.