

АНОМАЛЬНОЕ ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ПЕРИЛЕНА В *n*-ОКТАНЕ

О.Н.Коротяев, И.П.Колмаков, М.Ф.Щанов, В.П.Карпов, Э.Д.Годяев

Московский государственный педагогический университет

119435, Москва

Поступила в редакцию 19 декабря 1991 г.

После переработки 5 марта 1992 г.

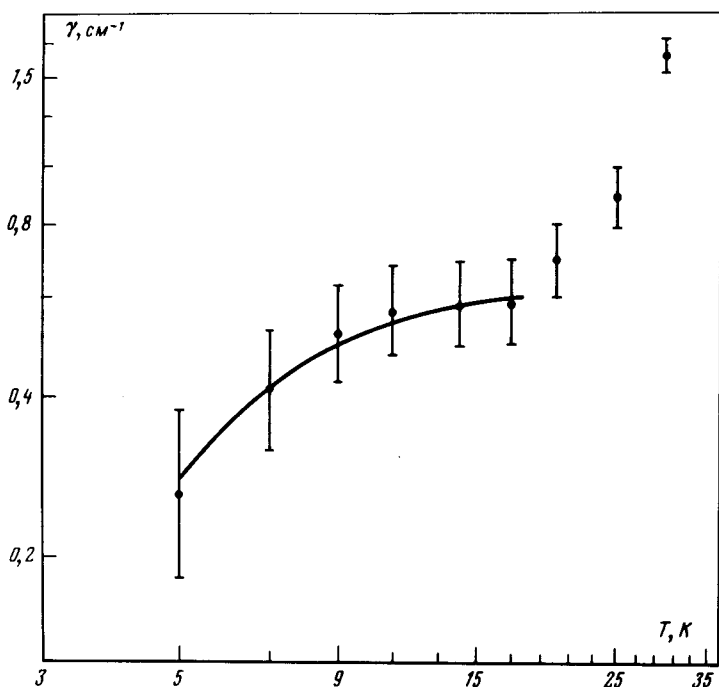
Установлено, что температурная зависимость однордной ширины бесфононных линий (БФЛ) в вибронных спектрах перилена в *n*-октане обладает свойством насыщения, которое не может быть объяснено в рамках процесса взаимодействия с фононами.

Существуют убедительные экспериментальные доказательства того, что в случае примесных кристаллов оптическая дефазировка, ответственная за температурное уширение БФЛ, обусловлена квадратичным электрон-фононным взаимодействием¹⁻⁴. Конкретный механизм этого взаимодействия состоит в изменении частот кристаллических колебаний при электронном переходе в примесной молекуле. Ниже мы показываем, что температурное уширение может быть связано с наличием в примесном кристалле, наряду с фононами, низкочастотных возбуждений иного типа. Это^{5,6}, так называемые, двухуровневые системы (ДУС), которые в последнее время широко обсуждаются в связи с процессами оптической дефазировки в полимерах и стеклах².

В настоящей работе представлены результаты исследования температурного уширения БФЛ в спектрах флюоресценции селективно возбуждаемой монохроматическим светом лазера в примесных кристаллах перилена в *n*-октане при высоком давлении. Эта примесная система изучалась ранее при нормальном давлении⁷ и выделяется рекордно высокой скоростью температурного уширения и сдвига БФЛ. Исследованная нами селективная флюоресценция принадлежит молекулам перилена, отличающимся по способу внедрения в матрицу от тех, которые изучены при нормальном давлении. Обсуждение вопроса о том, в чем конкретно состоят эти различия выходит за рамки работы. Вместе с тем отметим, что селективная флюоресценция разгорается по мере увеличения давления и отличается от изученной в работе⁷ как спектрально, так и скоростью температурного уширения БФЛ.

Исследования проводились в температурной области от 5 до 30 К при давлении около 3 кбар. При этом использовалась оптическая камера высокого давления, обеспечивающая квазигидростатическое сжатие образца. Для выявления возможного влияния негидростатичности на температурное уширение линий, опыты многократно повторялись на одном и том же образце при различных направлениях изменения температуры. При этом не наблюдалось гистерезиса, который характерен для процессов, связанных с изменением условий квазигидростатики. В качестве источника возбуждения флюоресценции использовался одномодовый непрерывный He-Cd-лазер с длиной волны генерации $\lambda = 441,6$ нм. Для исследований в спектре флюоресценции была выбрана линия с длиной волны $\lambda = 448,6$ нм, соответствующая самому активному молекулярному колебанию перилена с частотой 353 см^{-1} . После измерения ширины спектральной линии из нее исключалась не зависящая от температуры часть, связанная с вкладом неоднородного уширения и конечным временем жизни энергетических уровней. Эта часть определялась путем экстраполяции экспериментального графика температурной зависимости к 0 К и составляла около $1,15\text{ см}^{-1}$.

Температурная зависимость однородной ширины γ вибронной линии 448,6 нм, полученная после исключения не зависящей от температуры составляющей, представлена на рисунке. На этом рисунке выделяются два температурных интервала с совершенно разными законами температурного уширения БФЛ. В области низких температур (5-10 К) имеет место квазилинейный закон уширения ($\gamma \sim T^{1,1}$). В температурном интервале (17-30 К) наблюдается характерная квадратичная зависимость ($\gamma \sim T^2$). Однако наиболее интересной особенностью представленной экспериментальной зависимости является отсутствие уширения в интервале 10-17 К. Этот эффект насыщения температурного уширения в принципе не может быть описан в рамках теории электрон-фононного взаимодействия. Действительно, в низкотемпературном пределе теория предсказывает закон уширения $\gamma \sim T^7$ при взаимодействии с акустическими и активационный с локальными фононами. При высоких температурах обе модели приводят к уширению по закону $\gamma \sim T^2$. Очевидно, что ни одна из рассмотренных моделей не в состоянии объяснить экспериментально наблюдаемый эффект насыщения по температуре.



Наша интерпретация полученных результатов состоит в том, что температурное уширение в данном случае определяется одновременно двумя различными механизмами. При $T > 17$ К оно обусловлено в основном взаимодействием с локальными фононами. Что касается аномального уширения при низких температурах, то для его объяснения необходим принципиально новый для примесных кристаллов механизм уширения. Таковым, по нашему мнению, может быть туннельный механизм, предложенный впервые в работе ⁸ для объяснения температурного уширения спектров примесей в полимерах и стеклах ^{9,10}. Согласно ⁸ температурное уширение связано с процессами рождения и уничтожения туннелонов, являющихся квантами возбуждения в ДУС.

Эти двухтуннельные процессы аналогичны двухфононным, которые считаются исключительно ответственными за температурное уширение в кристаллах. Однако в отличие от фононов, туннелон является ферми-возбуждением, что приводит к совершенно иным законам уширения. В частности, в рамках двухтуннельной теории совершенно естественно объясняются как квазилинейный закон температурного уширения, так и его свойство насыщения.

В предположении, что только один туннелон чувствует электронное возбуждение в примесном центре, зависимость однородной полуширины спектральной линии γ от температуры определяется выражением ²

$$\gamma(T) = \gamma_g \cos h^{-2}(\epsilon/kT), \quad (1)$$

в котором ϵ - энергия, а γ_g - обратное время жизни туннелона. Расчет проведенный по формуле (1) с параметрами $\epsilon = 6,9 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_g = 0,7 \text{ см}^{-1}$ показал хорошее согласие теории с экспериментом в области температур 5-17 К (рисунок), что подтверждает предположение о наличии туннельного механизма уширения в исследованном примесном кристалле. Обращает на себя внимание необычайно высокая энергия туннелона (на 1-2 порядка больше по сравнению с аморфными средами), что делает этот механизм актуальным вплоть до температуры 17 К. В аморфных средах насыщение достигается к 0,05-0,5 К, а при более высокой температуре уширение определяется фононным механизмом. Вместе с тем, необходимо отметить, что, в отличие от стекол, в которых наличие ДУС подтверждается независимыми данными по их термодинамическим, акустическим и некоторым другим свойствам, для кристаллов и, в частности, для *H*-октана нам такие данные неизвестны.

В заключение отметим, что двухтуннельная теория, на сегодняшний день - единственная теория, способная объяснить полученные нами экспериментальные результаты. Тем не менее, для окончательного решения вопроса о наличии туннельного механизма температурного уширения в примесных кристаллах требуются дальнейшие исследования.

-
1. О.Н.Коротаев, М.Ю.Калитеевский, ЖЭТФ, **79**, 439, (1980).
 2. I.S.Osad'ko, Phys. Rep. **206**, 45 (1991).
 3. D.Hsu and J.L.Skinner, J. Chem. Phys. **83**, 2097 (1985).
 4. И.С.Осадько, УФН **128**, 31, (1979).
 5. P.W.Anderson, B.I.Halperin and C.M.Varma, Phil. Mag. **25**, 1 (1972).
 6. W.A.Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
 7. Р.И.Персонов, Э.Д.Годяев, Е.И.Альшиц, ФТТ **14**, 1605 (1972).
 8. И.С.Осадько, Письма в ЖЭТФ, **30**, 354 (1984).
 9. А.А.Гороховский, В.Х.Корровитс, В.В.Пальм, М.А.Трумал, Письма в ЖЭТФ **42**, 249 (1985).
 10. P.J.van der Zaag, B.C.Schokker, T.Schmidt et al. J. Lum. **45**, 80 (1990).