

# АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПЕРИЛЕНА В *n*-ОКТАНЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

*С. Н. Балашов\**, *В. П. Карпов*, *О. Н. Коротяев*, *М. Ф. Щанов*

*Московский педагогический государственный университет  
119882, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 мая 2001 г.

Изучена трансформация вибронных спектров молекулы перилена в *n*-октано, которая выражается в резком изменении мультиплетной структуры спектров при повышении давления от атмосферного до 10 кбар. Обнаружена аномальная, близкая к линейной, температурная зависимость ширины линий в спектре в области температур 4.2–15 К. Как температурный, так и барический эффекты объяснены в рамках одной модели двухъямного адиабатического потенциала примесного центра, приводящего к появлению низкочастотных расщеплений в областях основного и возбужденного электронных уровней.

PACS: 78.47.+p

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделялось исследованиям различных сторон проявления так называемых двухуровневых систем (ДУС) стекол. Впервые модель ДУС была предложена Андерсоном и др. [1], а также Филлипсом [2] для объяснения аномальных температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности органических стекол при низких температурах ( $T < 10$  К). Впоследствии оказалось, что ДУС присутствуют в различных стеклах и полимерах и способны оказывать влияние на оптические свойства стеклообразных растворов, содержащих в качестве примеси молекулы красителей. Взаимодействие примесной молекулы с ДУС является, в частности, причиной появления таких эффектов, как спектральная диффузия [3], нефотохимическое выжигание стабильных спектральных провалов [4] и др.

Обычно ДУС описываются в модели двухъямного адиабатического потенциала, и об их структуре в настоящее время почти ничего не известно. В этой связи возникает вопрос, являются ли они отличительной особенностью стекол или же они могут присутствовать и в других средах. Проведенные на-

ми исследования позволяют говорить о возможности присутствия ДУС в кристаллитах, содержащих в качестве примеси молекулы красителя. В частности, в спектрах примесной системы — перилена в *n*-октано — наблюдалась аномальная для кристаллов, но характерная для стекол близкая к линейной температурная зависимость ширины бесфонных линий в диапазоне 4.2–15 К [5]. В спектрах той же примесной системы при повышении внешнего давления наблюдалась трансформация спектров, которую удалось объяснить сложной формой адиабатического потенциала [6].

В данной работе предприняты дальнейшие исследования спектров флуоресценции примесной системы перилена в *n*-октано, которые проведены в условиях лазерного возбуждения с использованием как непрерывного He–Cd-лазера, так и перестраиваемого импульсного лазера на красителе в диапазоне внешних давлений от нормального до 10 кбар. Проведенные исследования позволяют объяснить оба обнаруженных ранее в работах [5, 6] эффекта в рамках одной модели взаимодействия примеси с ДУС.

При низкой температуре и нормальном давлении растворы представляют собой снегообразную массу, состоящую из микрокристаллов *n*-парафина, но при повышении давления оптическое качество образцов заметно улучшается и, начиная с давления пример-

\*E-mail: bserg@enigmaenter.ru

но в 0.5 кбар, образцы становятся оптически прозрачными. Образцы, содержащие примесь перилена в концентрации  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль/л, находились в специальной камере высокого давления, обеспечивающей квазигидростатическое сжатие образца, которая помещалась в гелиевый криостат. После замораживания образцы подвергались внешнему давлению. Давление контролировалось калиброванным динамометром, а также по сдвигу  $R$ -линии рубидия, микрокристаллик которого специально помещался в образец. Флуоресценция возбуждалась линией He–Cd-лазера с длиной волны 441.6 нм (в дальнейшем — непрерывный лазер) либо излучением импульсного ( $\tau \approx 10$  нс,  $f \approx 10$  Гц) лазера на красителе (DL-midi ESTLA) с перестраиваемой длиной волны (в дальнейшем — импульсный лазер) и шириной полосы генерации около  $2 \text{ см}^{-1}$ . Средняя мощность возбуждения составляла 4–10 мВт. Спектры регистрировались спектрометром ДФС-24 с линейной дисперсией  $4.5 \text{ \AA}/\text{мм}$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При возбуждении флуоресценции перилена с помощью лазера его спектр представляет собой наложение двух спектров, сдвинутых в шкале длин волн и различающихся характером оптического возбуждения (рис. 1а). Один из них относится к так называемым «квазилинейчатым спектрам» [7], которые наблюдаются в  $n$ -парафиновых растворах сложных органических молекул при низких температурах. Линейчатый характер этих спектров обусловлен наличием узких ( $1$ – $10 \text{ см}^{-1}$ ) пиков в функции неоднородного распределения примесных центров по частоте электронного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ , которая является огибающей множества чисто электронных бесфонных линий, принадлежащих отдельным примесным центрам.

Помимо квазилинейчатых спектров наблюдались спектры «лазерного сужения полос флуоресценции» (ЛСПФ) [8] перилена, обусловленные избирательным характером лазерного возбуждения. В формировании ЛСПФ-спектра участвуют только те примесные центры, вибранный переход  $S_0 \rightarrow S_1$  которых находится в резонансе с излучением лазера. Спектры ЛСПФ наблюдаются как при возбуждении в область главного максимума, так и в область фона функции неоднородного распределения и, в отличие от квазилинейчатых спектров, отслеживают частоту лазерного возбуждения. Нами были изучены ЛСПФ-спектры перилена в  $n$ -октане

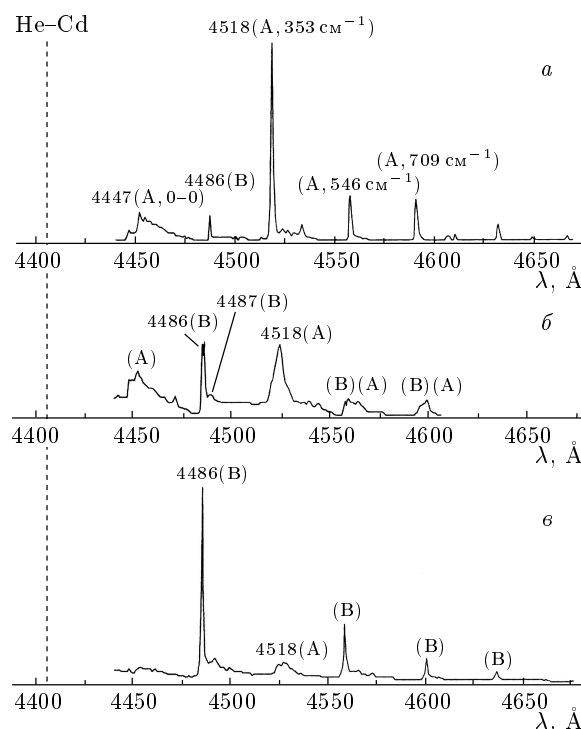


Рис. 1. Спектры флуоресценции перилена в  $n$ -октане при различных давлениях ( $T = 4.2 \text{ K}$ ): а — атмосферное давление; б —  $P = 3.2$  кбар; в —  $P = 4$  кбар; А и В — линии соответственно квазилинейчатого и ЛСПФ-спектров

при возбуждении в широкой спектральной области 437–448 нм и исследовано влияние внешнего давления и температуры на спектры флуоресценции перилена. Рассмотрим действие этих факторов на квазилинейчатые и ЛСПФ-спектры отдельно.

### 2.1. Квазилинейчатые спектры перилена

Установлено, что повышение давления приводит к ряду существенных изменений в спектре:

- 1) наблюдается быстрое уменьшение интенсивности по мере роста давления;
- 2) происходит резкая трансформация спектра в области перехода 0–0 и его вибранных повторений, которая отчетливо наблюдается в интервале давлений от атмосферного до 3 кбар;
- 3) меняется скорость температурного уширения бесфонных линий, причем сама температурная зависимость в области гелиевых температур носит аномальный для кристаллов квазилинейный характер. Рассмотрим эти изменения по отдельности.

**Уменьшение интенсивности квазилинейчатого спектра.** При атмосферном давлении квазили-

нейчатый спектр перилена в *n*-октане (рис. 1а) состоит из неоднородно уширенной электронной бесфонной линии, соответствующей переходу 0–0 с длиной волны 444.7 нм и вибронных повторений этой линии, которые сопровождаются слабыми фонными крыльями. Наиболее интенсивная линия в спектре с длиной волны 451.8 нм принадлежит самому активному в спектре колебанию с частотой  $353\text{ см}^{-1}$ . Спектр ЛСПФ перилена при нормальном давлении и возбуждении непрерывным He–Cd-лазером представлен единственной линией с длиной волны 448.6 нм, которая находится на расстоянии частоты основного колебания  $353\text{ см}^{-1}$  от линии возбуждающего лазера. При повышении давления квазилинейчатый спектр постепенно ослабевает (рис. 1б), в то время как интенсивность ЛСПФ-спектра возрастает, что, в частности, выражается в усилении линии 448.6 нм. При дальнейшем увеличении давления до 4 кбар квазилинейчатый спектр почти полностью исчезает — все линии, кроме слабых остатков уширенной линии 451.8 нм, принадлежат ЛСПФ-спектру (рис. 1в).

Причину влияния давления на интенсивность спектров нетрудно установить, если принять во внимание различный характер возбуждения ЛСПФ-спектров и квазилинейчатых спектров флуоресценции светом лазера. В отличие от ЛСПФ-спектров, которые возбуждаются в бесфонные линии примесных центров, настроенных в резонанс с линией лазера, возбуждение квазилинейчатых спектров осуществляется через широкие фонные крылья. Специальные исследования показали, что фонные крылья равномерно присутствуют во всей спектральной области, в пределах которой осуществлялось возбуждение, а функция неоднородного распределения в той же области не имеет заметных особенностей. Таким образом, наблюдаемый эффект нельзя объяснить барическим сдвигом спектра. Вместе с тем эффект не связан и с уменьшением концентрации примесных центров, дающих вклад в квазилинейчатый спектр. Доказательством этого является наличие интенсивной флуоресценции в случае возбуждения в область главного пика функции распределения при любом давлении. Тот же аргумент доказывает и отсутствие связи наблюдаемого эффекта с какими-либо процессами тушения флуоресценции.

С учетом сказанного выше мы полагаем, что уменьшение интенсивности квазилинейчатого спектра (а также «разгорание» ЛСПФ-спектра) при повышении давления следует связать с уменьшением вероятности переходов с рождением фононов по от-

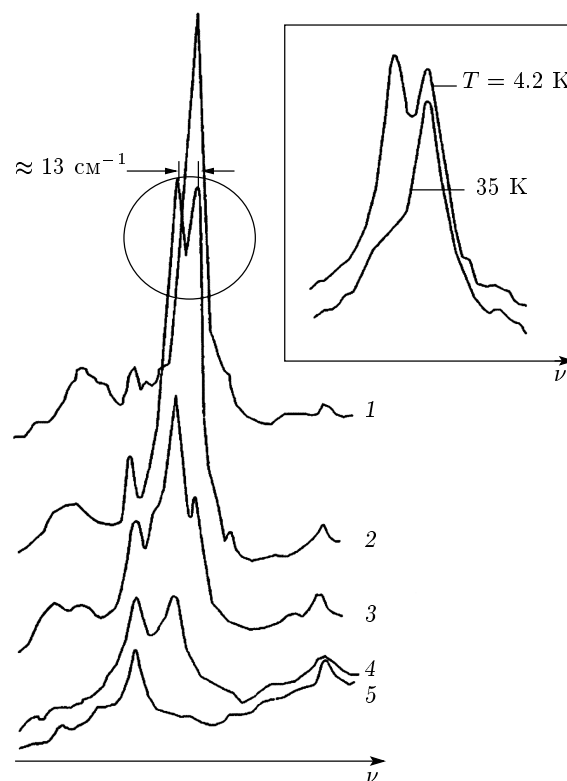


Рис. 2. Трансформация спектра флуоресценции перилена в области вибронного перехода  $353\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 451.8\text{ нм}$ ) при повышении давления:  $P$ [кбар] 0.6 (1), 1.22 (2), 1.83 (3), 2.44 (4), 3.05 (5). Сверху в рамке представлен увеличенный фрагмент спектра, обведенный кружком

ношению к бесфонным переходам и соответственно с перекачкой интенсивности из фонных крыльев в бесфонную линию. Интенсивность фонного крыла определяется линейным по координатам ядер членом в операторе электрон-фононного взаимодействия [9]. Таким образом, наши результаты свидетельствуют о резком уменьшении линейного электрон-фононного взаимодействия при повышении давления.

**Трансформация квазилинейчатого спектра.** В интервале давлений от атмосферного до 2 кбар при возбуждении непрерывным лазером наблюдается синхронное изменение тонкой структуры квазилинейчатого спектра флуоресценции перилена в области электронного перехода 0–0 и всех его вибронных повторений (рис. 2). Эти изменения состоят в быстром уменьшении интенсивности главного максимума и появлении с длинноволновой стороны от него побочных максимумов, которые поочередно растут, а затем уменьшаются по мере

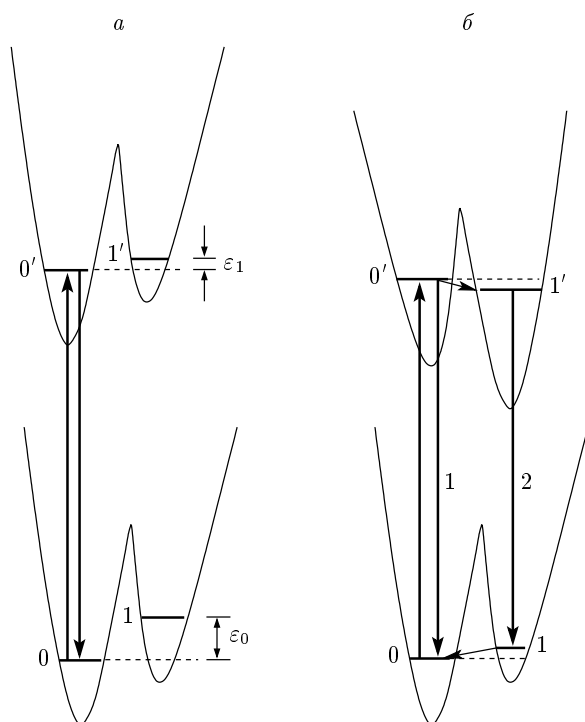


Рис. 3. Изменение формы двухъямного адиабатического потенциала при повышении давления: *a* — атмосферное давление; *b* — высокое давление

роста давления. В то же время в зеркальном спектре поглощения описанные изменения отсутствуют. В результате повышение давления приводит к потере резонанса между бесфононными линиями 0–0 спектров флуоресценции и поглощения. Картина трансформации спектра флуоресценции зависит от спектральной области возбуждения. В частности, при возбуждении линией ртути с длиной волны 365 нм она выглядит как уширение и плавный сдвиг бесфононных линий в длинноволновую сторону, что можно представить как поведение огибающей спектра, полученного при лазерном возбуждении.

Процесс трансформации спектра с давлением может быть описан в модели двухъямного (многоямного) адиабатического потенциала примесного центра. В соответствии с этой моделью давление приводит к искажению адиабатического потенциала и переходам из одной ямы в другую. Оказавшись, например, после поглощения фотона в левой яме (рис. 3б) примесная молекула может туннелировать в правую и после сброса избытка энергии, испустить фотон с большей длиной волны.

Если описанная выше картина верна, то при повышении температуры населенность левой ямы час-

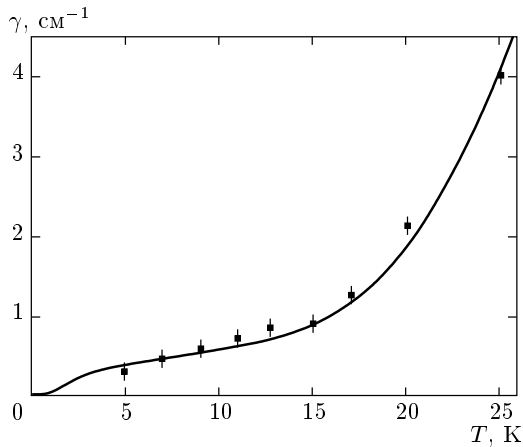
точно восстанавливается и наблюдается обратное изменение распределения интенсивности. Проведенный нами специальный эксперимент, результаты которого представлены в рамке на рис. 2, доказывает правильность сделанных нами выводов.

Модель двухъямного потенциала, разумеется, является приближенной. Форма адиабатического потенциала может быть значительно сложнее и иметь много потенциальных минимумов. Именно этим можно объяснить зависимость эффекта от длины волны возбуждающего света. При небольшом избытке энергии возбуждения над энергией чисто электронного перехода 0–0, как это имеет место в случае возбуждения непрерывным лазером ( $\lambda = 441.6$  нм), активируется лишь одна или несколько побочных потенциальных ям и в области перехода 0–0 наблюдается несколько пиков. Когда же энергия кванта возбуждения намного больше энергии перехода 0–0 (возбуждение линией ртути 365 нм) активируются все потенциальные ямы, что приводит к континуальному распределению спектрального сдвига.

Представленные экспериментальные результаты недостаточны для решения вопроса о природе двухъямных потенциалов в изученной примесной системе. Одно из возможных объяснений существования нескольких минимумов адиабатического потенциала, на наш взгляд, может заключаться в присутствии локальных дефектов кристаллической структуры вблизи примесной молекулы, которые могут чувствовать как внешнее давление, так и электронное состояние примеси.

**Аномальное температурное уширение бесфононных линий.** Рассмотренные выше низкочастотные расщепления электронных уровней примесной молекулы, обусловленные сложной формой ее адиабатического потенциала, можно рассматривать как аналог ДУС в стеклах. Взаимодействие с множеством таких ДУС приводит в стеклах к квазилинейной зависимости ширины бесфононной линии от температуры. Как уже отмечалось, для перилена в *n*-октане мы также наблюдали аномальную для кристаллов квазилинейную зависимость.

На температурную зависимость ширины бесфононной линии сильно влияет давление в образце. На рис. 4 представлена экспериментально измеренная зависимость ширины вибронной бесфононной линии 451.8 нм квазилинейчатого спектра после исключения из нее неоднородной составляющей. Явно выделяются две температурные области: при высоких температурах ширина линии  $\gamma$  меняется по закону  $\gamma \propto T^2$ , характерного для фононного механизма уширения; в низкотемпературной области



**Рис. 4.** Температурная зависимость однородной ширины линии 451.8 нм в спектре перилена в *n*-октане: сплошная линия — расчет по формулам (1)–(3) с параметрами (в  $\text{см}^{-1}$ )  $\varepsilon_0 = 16$ ,  $b = 57$ ,  $\omega_g = 74$ ,  $\gamma_0 = 0.45$

наблюдается квазилинейная зависимость  $\gamma \propto T^{1.1}$ , которая характерна для стекол и отвечает взаимодействию с ДУС. Было естественно предположить, что температурная зависимость определяется двумя различными механизмами: при низкой температуре в основном взаимодействием с ДУС, а при высокой — электрон-фононным взаимодействием. Представленная на рис. 4 зависимость  $\gamma(T)$  обладает еще одной примечательной особенностью — ее низкотемпературная часть стремится к насыщению при температуре около 15 К.

В соответствии со сказанным выше температурное уширение бесфононной линии описывалось формулой

$$\gamma(T) = \gamma_{ph}(T) + \gamma_{TLS}(T), \quad (1)$$

где первое и второе слагаемые соответствуют вкладам соответственно электрон-фононного взаимодействия и взаимодействия с ДУС (two-level system, TLS). Последнее теоретически рассматривалось в ряде работ на основе как стохастического, так и динамического метода (см. обзор [10]). Мы взяли за основу туннельную теорию Осадько [10], поскольку она предсказывает эффект насыщения зависимости  $\gamma(T)$ , о котором говорилось выше. В рамках данной теории уширение бесфононной линии обусловлено взаимодействием с квантами возбуждения ДУС — туннелонами, которые в отличие от фононов являются частицами фермиевского типа. В простейшей модели взаимодействия только с одним тунне-

лоном формула, описывающая температурное уширение бесфононной линии, имеет вид

$$\gamma_{TLS}(T) = \frac{\gamma_0}{\text{ch}^2(\varepsilon_0/2kT)} + \frac{\gamma_1}{\text{ch}^2(\varepsilon_1/2kT)}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{0,1}$  и  $2\gamma_{0,1}$  — энергия и обратное время жизни туннелона в основном (0) и в возбужденном (1) электронных состояниях примесной молекулы. Величины  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_1$  связаны соотношением  $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \Delta$ , где  $\Delta$  — константа связи электрон-туннельного взаимодействия. Эта константа не была произвольной в нашем расчете, а определялась из экспериментальных результатов, приведенных в предыдущем разделе. Действительно, как видно из рис. 3, именно  $\Delta$  определяет величину расщепления линий, которое наблюдалось при повышении давления. В соответствии с этими результатами было получено значение  $\Delta = -13 \text{ см}^{-1}$ . Полагая далее, что  $\gamma_0 = \gamma_1$ , мы определили это значение из экспериментального графика температурной зависимости при условии насыщения. Единственный оставшийся неопределенным параметр расчета  $\varepsilon_0$  находился методом подбора. Фононная часть ширины находилась по формуле, полученной в пределе слабой связи по взаимодействию с квазилокальным фононом частоты  $\omega_g$  [11]:

$$\gamma_{ph}(T) = \frac{b}{\text{sh}^2(\hbar\omega_g/2kT)}, \quad (3)$$

в которой параметры  $b$  и  $\omega_g$  подбирались эмпирически. Как видно из рис. 4, теоретическая кривая температурного уширения, рассчитанная по формулам (1)–(3), хорошо согласуется с экспериментальными данными, что подтверждает правильность выбранной модели взаимодействия.

## 2.2. ЛСПФ-спектры перилена

Спектры ЛСПФ перилена при нормальном давлении состоят из одиночных линий, положение которых зависит от длины волны лазера, которым возбуждается флуоресценция. При повышении давления, начиная примерно с 2 кбар, появляется дублетная структура ЛСПФ-спектров, которая наиболее отчетливо выражена в области проявления самого активного в спектре колебания с частотой  $353 \text{ см}^{-1}$  (на рис. 1б линия 448.6 нм). Величина расщепления в дублете меняется по спектру. В частности, для колебания с частотой  $353 \text{ см}^{-1}$ , у которого наблюдается до четырех квантов колебания, расщепление приблизительно кратно номеру колебательного повторения. Последнее обстоятельство указывает на то,

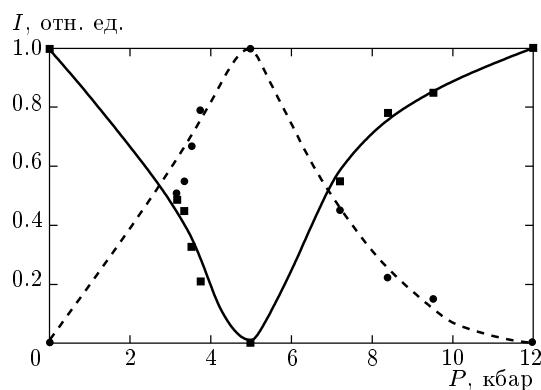


Рис. 5. Изменение с давлением относительной интенсивности коротковолновой (■) и длинноволновой (●) компонент дублета

что дублетная структура спектра может быть связана с наличием в растворе двух типов примесных центров, незначительно различающихся значениями частот нормальных колебаний. Будем называть центры с частотой основного колебания  $353 \text{ см}^{-1}$  центрами первого типа, а центры со смещенной частотой (примерно  $357 \text{ см}^{-1}$ ) центрами второго типа. При дальнейшем увеличении давления спектры ведут себя необычно: по мере роста давления попеременно усиливаются разные компоненты дублета (рис. 5), так что спектр приобретает то дублетный, то синглетный характер. Последующие исследования показали, что мультиплетная структура спектра помимо давления зависит еще от двух факторов: а) длины волны возбуждения; б) непрерывного или импульсного характера возбуждения. При нормальном давлении центры первого типа присутствуют во всей изученной спектральной области, а центры второго типа только в отдельных участках спектра. При повышении давления дублеты могут исчезать в тех областях, где они раньше наблюдались или появляться там, где их раньше не было.

Описанные выше особенности поведения дублетной структуры не могут быть объяснены барическим сдвигом спектров. Обнаруженная перекачка интенсивности между компонентами дублета при изменении давления (рис. 5) свидетельствует о возможности перехода центров первого и второго типов друг в друга. Этот переход можно описать в модели двухъямного адиабатического потенциала примесной молекулы, когда в зависимости от давления более глубокой становятся то левая, то правая половина ямы. Возникает вопрос о том, чем отличаются друг от друга центры разного типа. На наш взгляд,

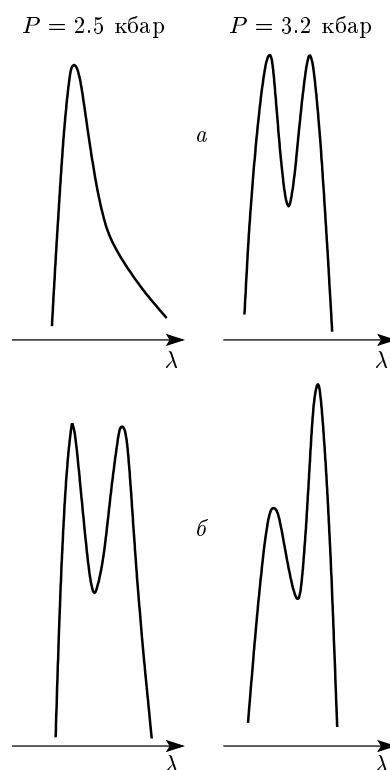


Рис. 6. Зависимость распределения интенсивности в дублете от источника возбуждения при двух разных давлениях: а — непрерывный He-Cd-лазер; б — импульсный лазер (длина волны возбуждения в обоих случаях составляла 441.6 нм)

наличие двух типов примесных центров может быть связано с деформацией молекулы перилена, относящейся к точечной группе симметрии  $D_{2h}$ , вдоль какой-либо из двух осей симметрии второго порядка, расположенных в плоскости молекулы.

В заключение рассмотрим подробнее упомянутую выше зависимость мультиплетной структуры от характера лазерного возбуждения. Отношение интенсивностей линий дублета при одном и том же давлении зависит от того, каким лазером (непрерывным или импульсным) осуществлялось возбуждение спектров (рис. 6). Действительно, при давлении 2.5 кбар и возбуждении непрерывным лазером отчетливо наблюдается одна коротковолновая компонента дублета (рис. 6а), длинноволновая же компонента только намечается в виде слабого крыла. При том же давлении и возбуждении импульсным лазером обе компоненты имеют одинаковую интенсивность (рис. 6б). При повышении давления до 3.2 кбар в обоих спектрах происходит увеличение относительной интенсивности длинноволновой компо-

ненты дублета, при этом в случае непрерывного лазера это увеличение примерно в восемь раз больше, чем в спектре, полученном с помощью импульсного лазера.

Описанные выше результаты свидетельствуют о наличии дополнительного канала обмена между центрами первого и второго типов. Таковым, на наш взгляд, может быть наличие стимулированных светом переходов примесных центров разного типа друг в друга. При объяснении наблюдаемого эффекта мы исходим из того, что отношение интенсивностей компонент дублета в каждом из спектров, изображенных на рис. 6, в силу одинаковой природы центров, ответственных за разные компоненты дублета, в основном определяется отношением их концентраций на частоте лазера. Наблюдаемые радикальные различия распределения интенсивности в спектрах, полученных при возбуждении непрерывным и импульсным лазерами, свидетельствуют о том, что оптическое возбуждение способно приводить к существенному изменению соотношения этих концентраций. Данный факт можно объяснить деформацией двухъямного адиабатического потенциала примесного центра при электронном переходе, приводящей к изменению вероятности переходов между ямами. При этом кинетика процесса и, соответственно, соотношение интенсивностей между компонентами дублета может зависеть от такого фактора, как характер оптического возбуждения (импульсное или непрерывное). Именно такая зависимость и наблюдалась в наших экспериментах. Интересно отметить, что похожее явление известно в спектроскопии одиночных молекул, где имеет место эффект «прыжков спектральных линий» между двумя позициями. Этот эффект, как показано в [12], может приводить к тому, что в спектре одиночной молекулы, в зависимости от скорости сканирования, будет наблюдаться либо одиночная линия, либо дублет.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в данной работе получены свидетельства того, что в кристаллитах, к которым относится ис-

следованная примесная система, в области электронного возбуждения примеси могут наблюдаться низкочастотные расщепления подобные двухуровневым системам стекол. Эти расщепления могут быть обусловлены наличием нескольких равновесных конфигураций как самой примесной молекулы, так и ее ближайшего окружения. Мы полагаем, что в последнем случае неустойчивость стимулирована примесью и поэтому наличие связанных с ней эффектов может зависеть от пары примесь–матрица.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Anderson, B. J. Halperin, and C. M. Varma, *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972).
2. W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
3. W. Brein, J. Friedrich, and D. Haarer, *J. Chem. Phys.* **81**, 3915 (1984).
4. J. M. Hayes and G. Small, *J. Chem. Phys.* **27**, 151 (1978).
5. О. Н. Коротаев, И. П. Колмаков, М. Ф. Щанов, В. П. Карпов, Э. Д. Годяев, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 417 (1992).
6. О. Н. Коротаев, М. Ф. Щанов, В. П. Карпов, И. П. Колмаков, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 715 (1993).
7. Э. В. Шпольский, *УФН* **77**, 321 (1962).
8. Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская, *Письма в ЖЭТФ* **15**, 609 (1972).
9. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **72**, 1575 (1977).
10. I. S. Osad'ko, *Phys. Rep.* **206**, 37 (1991).
11. М. А. Кривоглаз, *ФТТ* **6**, 1340 (1964).
12. И. С. Осадько, *Селективная спектроскопия одиночных молекул*, Физматлит, Москва (2000), с. 288.