

УДК 535.339.04; 539.219.1; 535.34

А. ГОРОХОВСКИЙ, В. КОРРОВИТС, В. ПАЛЬМ, М. ТРУММАЛ

ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРОВАЛА В СПЕКТРЕ Н₂-ОКТАЭТИЛПОРФИНА В ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ 0,05—1,5 К

(Представил К. К. Ребане)

Впервые в области 0,05—1,5 К измерена температурная зависимость ширины провала в спектре 0—0-перехода примесной молекулы в аморфной матрице на примере Н₂-октаэтилпорфина в полистироле.

1. Развитие методов лазерной спектроскопии, в частности метода фотохимического выжигания провала [1-3], позволило в большой степени элиминировать неоднородное уширение в спектрах примесных молекул и установить ряд аномалий в ходе температурной зависимости однородной ширины бесфононных линий $\Gamma(T)$ для аморфных органических матриц. Так, при температурах, значительно ниже дебаевской, наблюдаются зависимости $\Gamma \sim T^n$ с $1 \leq n \leq 2$ [1-6], причем в некоторых случаях с изменением закона уширения с $T^{1,3}$ на T при $T \simeq 1$ К [6] против предсказываемых теорией для кристаллов T^7 при взаимодействии с акустическими фононами или $e^{-h\Omega/kT}$ при взаимодействии с псевдолокальным колебанием с частотой $\Omega < kT/h$ [7]. Кроме того, даже при $T \leq 2$ К значения Γ для ряда примесей в аморфных матрицах оказались значительно (на 1—3 порядка) выше значений, наблюдаемых для тех же примесей в кристаллических матрицах [4,6], и близких к предельным значениям Γ_0 , определяемым временем жизни электронного состояния τ_1 [8]. Лишь при $T = 0,3 - 0,4$ К для порфина в кристаллическом полимере полиэтилене [6] и для хлорина в пленке поливинилбутирола [5] были достигнуты значения Γ , близкие к Γ_0 . С целью объяснения этих результатов был создан ряд теорий [2,9-14], в которых рассматриваются различные механизмы взаимодействия примеси с туннелирующими структурными элементами стекол — двухуровневыми системами (ДУС). Однако ввиду разнообразия теоретических моделей, с одной стороны, и наличия небольшого числа надежных экспериментальных данных в узкой температурной области, с другой, механизмы уширения остаются пока не выясненными. Очевидно, что для понимания процессов уширения в стеклах необходимы дополнительные измерения, в первую очередь в области низких температур.

В настоящей работе на примере Н₂-октаэтилпорфина в аморфном полимере полистироле (ОЕР-PS) проведены измерения температурной зависимости ширины фотохимического провала в области сверхнизких температур вплоть до $T = 0,05$ К.*

2. Объект ОЕР-PS изготовлялся путем блочной полимеризации раствора примеси (концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в мономере без инициатора. Провал выжигался с помощью одночастотного лазера CR-699-21 со стабилизацией мощности излучения и регистрировался в спектре

* См. краткое сообщение [20].

пропускания путем сканирования лазера и накопления сигнала многоканальным анализатором (рис. 1). В целях избежания искажений провала вследствие накопления центров в триплетном состоянии [1] интенсивность излучения выбиралась настолько низкой, что пропускание объекта и ширина провала от интенсивности не зависели, и в области 0,05—0,1 К составляла $\approx 0,5$ мкВт·см⁻². При этом время выжигания было 2—10 сек, а скорость сканирования составляла 0,2 ГГц·сек.⁻¹ После каждого цикла измерений лазер перестраивался и измерение повторялось. Для каждой температуры накапливалось по 3—5 циклов. Полная область перестройки не превышала 2 см⁻¹. Проверка показала, что в этих пределах ширина провала $\delta \approx \text{const} (\lambda)$. Суммарный спектр аппроксимировался на ЭВМ лоренцовой кривой по методу нелинейных наименьших квадратов, откуда с учетом джиттера лазера 5 МГц определялась ширина провала.

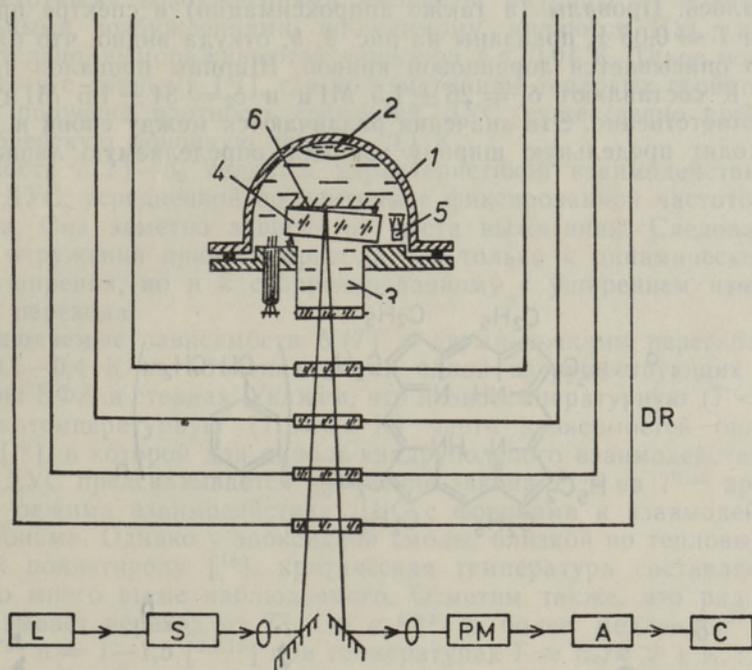


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *L* — лазер, *S* — стабилизатор мощности, *PM* — фотоумножитель, *A* — анализатор, *C* — ЭВМ, *DR* — рефрижератор растворения (1 — камера растворения, 2 — конденсационный термометр ³He, 3 — смесь ³He—⁴He, 4 — образец, 5 — термометр сопротивления, 6 — зеркало).

Для получения температур 0,05—1,5 К использовался оптический рефрижератор растворения ³He в ⁴He с криогенной частью по схеме [15]. Образец в виде плоскопараллельной пластинки находился в сверхтекучей смеси ³He—⁴He в камере растворения. Световой луч вводился вертикально через оптические соосные окна, проходил через объект, отражался от зеркала, вторично проходил через объект и выходил из криостата (рис. 1). По такой схеме вследствие интерференции прямого и обратного лучей происходит пространственная модуляция пропускания с периодом $\lambda/2$, однако при регистрации узких провалов этот эффект несуществен. Температура в камере растворения измерялась термометрами сопротивления «Speer» (США), «Matsushita» (Япония) и ТВО (СССР), которые калибровались по магнитному термометру

ЦМН и конденсационному термометру ^3He . Погрешность измерений температур при $T \leq 0,1$ К составляла $\pm 10\%$, при $T > 0,1$ К — $\pm 1\%$. Нагрев образца вследствие поглощения лазерного излучения ($2 \cdot 10^{-8}$ Вт) и фонового оптического излучения ($3 \cdot 10^{-8}$ Вт) оценивался исходя из величины теплосопrotivления Капицы между образцом и сверхтекучим ^4He ($R_h T^3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^4 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$) [16] и составлял $0,0016$ К при $T = 0,05$ К.

3. 0—0-полоса поглощения ОЕР-PS имеет максимум при $\lambda = 618,5$ нм и полуширину 150 см^{-1} (рис. 2, б). Провалы выжигались на длинноволновом краю при $\lambda_1 = 620,1$ нм и $\lambda_2 = 621,8$ нм, где оптические плотности для двойного прохода составляют 1,6 и 0,7 соответственно. Большая оптическая плотность объекта приводит при наших условиях (уменьшение оптической плотности при выжигании $\leq 30\%$) к систематическому занижению ширины провалов по сравнению с тонким объектом не более чем на 10% для λ_1 и 5% для λ_2 , которое в дальнейшем не учитывалось. Провалы (а также аппроксимации) в спектре пропускания при $T = 0,05$ К показаны на рис. 2, б, откуда видно, что их форма неплохо описывается лоренцевой кривой. Ширины провалов при $T = 0,05$ К составляют $\delta_1 = 26 \pm 1,5$ МГц и $\delta_2 = 34 \pm 1,5$ МГц для λ_1 и λ_2 соответственно. Эти значения различаются между собой и заметно превосходят предельную ширину провала, определяемую лишь време-

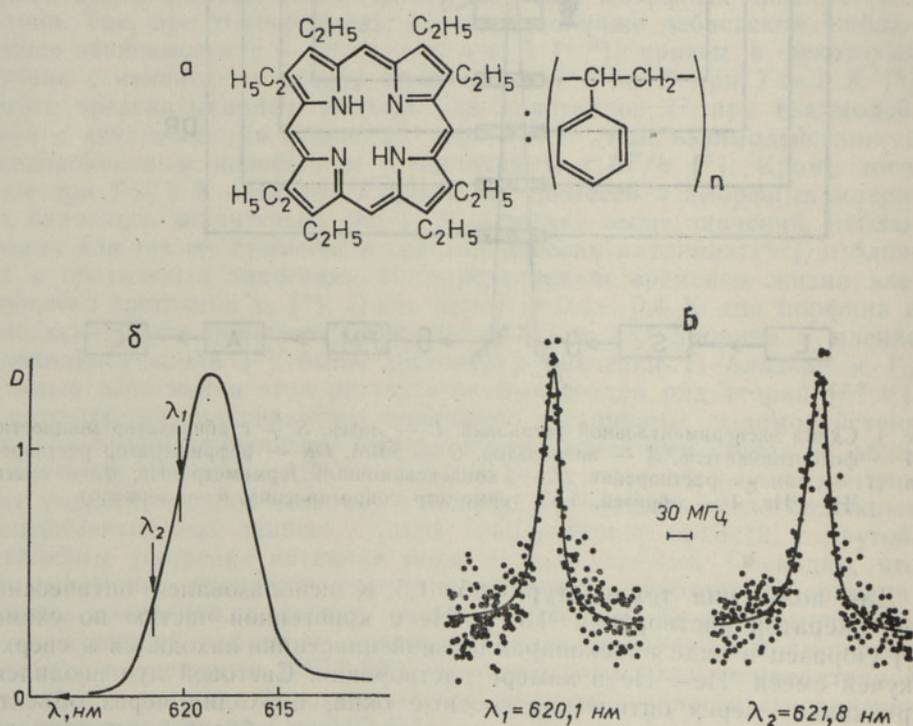


Рис. 2. Выжигание провала в H_2 -октаэтилпорфине в матрице полистирола ОЕР-PS. а — структурная формула ОЕР-PS; б — вид 0—0-полосы поглощения ОЕР-PS. Стрелками указаны длины волн выжигания ($\lambda_1 = 620,1$ нм, $\lambda_2 = 621,8$ нм); в — точки — запись провала в спектре пропускания при выжигании на λ_1 и λ_2 при $T = 0,05$ К. Кривые — аппроксимация лоренцианом по методу нелинейных наименьших квадратов.

нем жизни \bar{S}_1 -состояния $\tau_1 = 29,5 \pm 1$ нсек^{**}: $\delta_0 = 2\Gamma_0 = 1/\pi\tau_1 = 10,8$ МГц. При повышении температуры провалы уширяются, достигая значений $\delta_1 = 900 \pm 50$ МГц и $\delta_2 = 1070 \pm 50$ МГц при $T = 1,5$ К, что почти на два порядка превосходит δ_0 . Температурная зависимость $\delta(T) - \delta_0$ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 3, а) показывает, что уширение происходит по сложным законам с двумя точками перегиба при $T = 0,1$ и $0,2$ К для λ_1 и $T = 0,09$ и $0,36$ К для λ_2 . Аппроксимация отдельных участков степенной зависимостью T^n дает $n = 1,75 \pm 0,24$ (0,05—0,1 К), $0,59 \pm 0,08$ (0,1—0,2 К), $1,18 \pm 0,06$ (0,2—1,5 К) для λ_1 и $n = 1,52 \pm 0,24$ (0,05—0,09 К), $0,84 \pm 0,06$ (0,09—0,36 К), $1,26 \pm 0,14$ (0,36—1,5 К) для λ_2 . Экстраполяция $\delta(T)$ при $T \rightarrow 0$ показывает, что ширины провалов приобретают значения, близкие к предельному ($1,1 \delta_0$), лишь при $T \leq 0,01$ К.

4. Результаты измерений $\delta(T = 0,05 \text{ К}) > \delta_0$ и экстраполяции $\delta(T \leq 0,01 \text{ К}) \approx \delta_0$ указывают на взаимодействие примеси с чрезвычайно низкочастотными возбуждениями аморфной матрицы — полистирола. Актуальными возбуждениями, по-видимому, являются ДУС, которые, следовательно, вымораживаются лишь при $T \leq 0,01$ К. Такое поведение согласуется с данными [17], где по измерениям тепловых свойств полистирола получена плотность состояний ДУС, существенно превышающая дебаевскую фононную при $T = 0,1$ К.

Разность $\delta(T) - \delta_0$ является характеристикой взаимодействия примеси и ДУС, усредненной по центрам с фиксированной частотой 0—0-перехода. Она заметно зависит от места выжигания. Следовательно, ДУС в окружении примеси приводит не только к динамическому эффекту уширения, но и к скоррелированному с уширением изменению энергии перехода.

Наблюдаемые зависимости $\delta(T)$ с двумя точками перегиба в области 0,1—0,4 К не объясняются ни одной из существующих теорий уширения БФЛ в стеклах. Укажем, что низкотемпературную ($T < 0,1$ К) и высокотемпературную ($T > 0,4$ К) части зависимостей описывает теория [10], в которой для диполь-квадрупольного взаимодействия примеси и ДУС предсказывается изменение закона $T^{1,75}$ на $T^{1,33}$ при переходе от режима взаимодействия ДУС с фонами к взаимодействиям с фрактонами. Однако у эпоксидной смолы, близкой по тепловым свойствам к полистиролу [18], критическая температура составляет 8 К [10], что много выше наблюдаемого. Отметим также, что ряд теорий предсказывает переход от T^2 или $e^{-E/hT}$ к более медленной зависимости T^n ; $n = 1-1,5$ [2,9,12] при температурах $T \approx E_c/k > 1$ К, где E_c — верхняя граничная энергия распределения ДУС, а также в области (0,01—0,1) $T_D = 1-10$ К [11], где T_D — температура Дебая.

Сложный характер зависимостей $\delta(T)$ указывает на совместное действие по меньшей мере двух механизмов уширения. Тот факт, что в области $T = 0,05-0,4$ К ход уширения заметно различается для λ_1 и λ_2 , а при $T > 0,4$ К менее чувствителен к месту внутри неоднородно уширенной полосы, и следовательно, к ближайшему окружению примеси, позволяет считать, что актуальные механизмы доминируют в разных областях $T < 0,4$ и $T > 0,4$ К. Заметим, что ход уширения при $T > 0,4$ К близок к наблюдавшейся ранее для ряда матриц зависимости $T^{1,3}$ [6].

Предварительные данные [19], полученные при сокращении времени измерения провала до $\tau_{II} = 10^{-5}$ сек при $T = 1,5$ К (отмечено квадра-

** Время τ_1 измерялось по затуханию флуоресценции при возбуждении коротким лазерным импульсом. Его значения при λ_1 и λ_2 совпадают и остаются постоянными в области $T = 4,2-40$ К в пределах ошибки. Авторы благодарны П. Кукку за помощь в измерении τ_1 .

том на рис. 3, б), позволяют считать, что такими механизмами являются а) быстрая ($t \ll \tau_1$) фазовая релаксация, приводящая к однородному

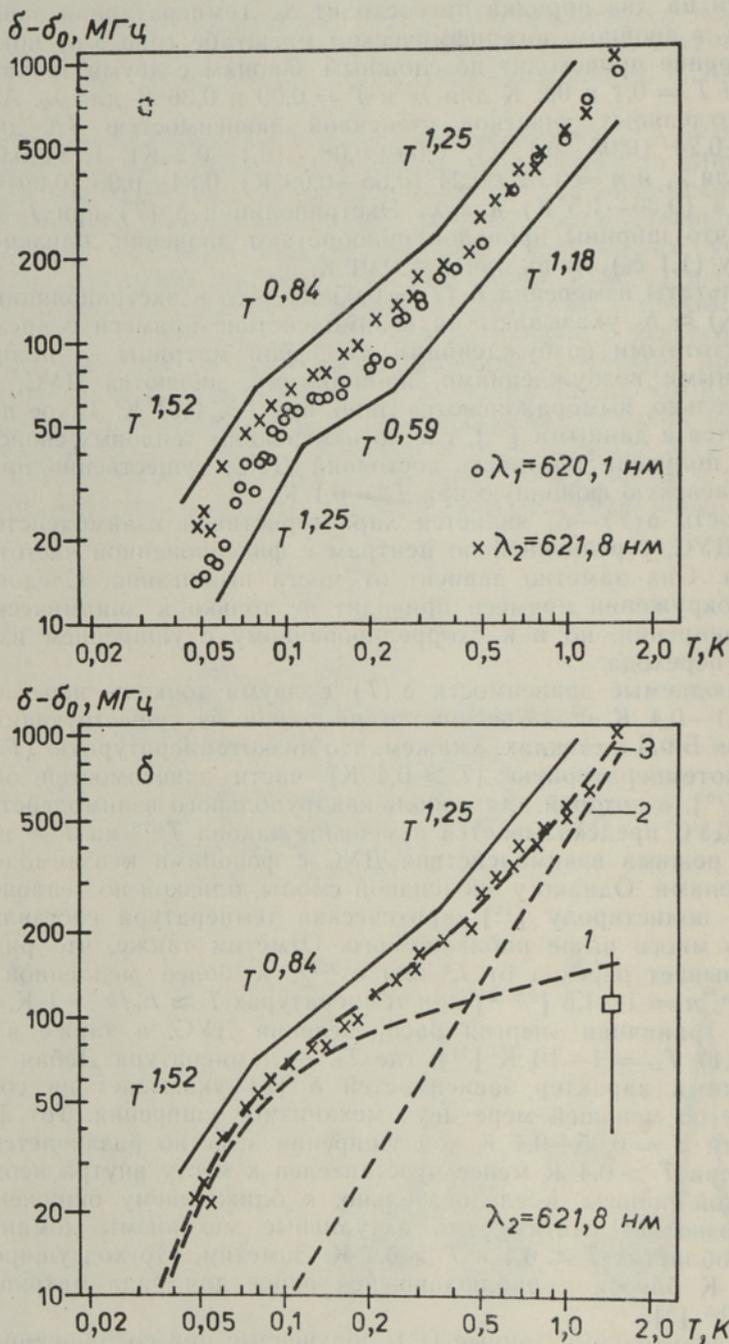


Рис. 3. Зависимость ширины провала от температуры при выжигании на λ_1 и λ_2 ; прямые — аппроксимация степенным законом по методу нелинейных наименьших квадратов (а) и аппроксимация уширения провала при выжигании на λ_2 выражением

$$A \cdot \exp(\Omega/\beta T) \cdot [\exp(\Omega/\beta T) + 1]^{-1.75} \cdot [\exp(\Omega/\beta T) - 1]^{-0.25} + B T^\alpha$$

при значениях $\Omega/\beta = 0,12$ К, $A = 286,9$, $\alpha = 1,66$, $B = 0,027$ (б); 1 — первый член, 2 — второй, 3 — сумма.

уширению БФЛ, и соответственно провала и б) медленная ($\tau_1 < t < \tau_0$) спектральная диффузия, следствием которой является зависящее от τ_0 неоднородное уширение провала ($\delta = \delta_{\text{одн.}} + \delta_{\text{неодн.}} = 2\Gamma + \delta_{\text{сп.диф.}}$). Аппроксимация $\Gamma(T)$ на основе теории [9] для диполь-квадрупольного взаимодействия примеси с ДУС*** и взаимодействия ДУС с низкочастотным псевдолокальным колебанием (рис. 3, б, кривая 1), а также для $\delta_{\text{сп.диф.}}(T)$ законом T^α (кривая 2) дает удовлетворительное согласие с экспериментальной зависимостью (кривая 3) при значении частоты колебания $h\Omega/k = 0,1-0,15$ К и параметра $\alpha = 1,8-1,6$ для λ_2 и $\alpha = 1,6-1,4$ для λ_1 . Однако проявление столь низкочастотных ($\approx 0,1$ см⁻¹) псевдолокальных колебаний представляется маловероятным. Возможна альтернативная интерпретация данных взаимодействием дебаевских фононов с ДУС, имеющими пик в распределении по энергиям расщепления при $E_c/k = 0,15$ К. Так как температурная зависимость удельной теплоемкости чистого полистирола в этой области температур особых точек не имеет [17], можно предположить, что указанный пик возникает вследствие внедрения примеси в матрицу: либо примесь распределяется не равномерно по объему, а устраивается вблизи избранных ДУС, либо примесь индуцирует дополнительные ДУС с узким распределением по энергиям, подобно тому, как примесь может индуцировать определенные псевдолокальные колебания. Полученный из аппроксимации закон спектральной диффузии $T^{1,6\pm 0,2}$, однако, не согласуется с теоретическими T^2 [13] и T [14], что, возможно, связано с фотоиндуцированным характером диффузии [19].

Таким образом, для системы ОЕР-PS: а) уширение провала стремится к предельному распадному лишь при $T < 0,05$ К; б) экстраполяция показывает, что предельное значение достигается при $T \approx 0,01$ К; в) в области $T = 0,05-1,5$ К температурная зависимость уширения имеет две точки перегиба; г) для разных типов центров в неоднородно уширенной полосе ход уширения различен.

Авторы благодарны К. К. Ребане и Л. Ребане за обсуждение результатов, Я. Кикасу за предоставление объекта ОЕР-PS и обсуждение эффектов при больших оптических плотностях, С. Т. Болдареву за усовершенствование рефрижератора.

*** Так как молекула ОЕР имеет центр инверсии и, следовательно, нулевой дипольный момент, предположение о диполь-квадрупольном взаимодействии между ДУС и примесью представляется обоснованным.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rebane, L. A., Gorokhovskii, A. A., Kikas, J. V.* Appl. Phys., **B29**, 235—250 (1982).
2. *Small, J. G.* In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences (eds V. M. Agronovich, A. A. Maradudin), **4**. North-Holland, Amsterdam, 1983.
3. *Friedrich, J., Haarer, D.* Angewandte Chemie, **23**, 113—140 (1984).
4. *Гороховский А. А., Кикас Я. В., Пальм В. В., Ребане Л. А.* Физ. твердого тела, **23**, 1040—1047 (1981).
5. *Burkhalter, F. A., Suter, G. W., Wild, U. P., Samoilenko, V. D., Rasumova, N. V., Personov, R. I.* Chem. Phys. Lett., **94**, 483—487 (1983).
6. *Thijssen, H. P. H., van den Berg, R. E., Völker, S.* Chem. Phys. Lett., **103**, 23—28 (1983).
7. *Hsu, D., Skinner, J. L.* J. Chem. Phys., **81**, 5471—5479 (1984) (и ссылки там).
8. *Ребане К. К.* Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., «Наука», 1968.

9. *Lyó, S. K.* Phys. Rev. Lett., **48**, 688—691 (1982).
10. *Lyó, S. K., Orbach, R.* Phys. Rev. B, **29**, 2300—2301 (1984).
11. *Reineker, P., Morawitz, H., Kassner, K.* Phys. Rev. B, **29**, 4546—4561 (1984).
12. *Осадько И. С.* Письма в ЖЭТФ, **39**, 354—357 (1984).
13. *Hizhnyakov, V., Tshver, I.* Phys. status solidi (b), **95**, № 1, 65—73 (1979).
14. *Reinecke, T. L.* Solid State Commun., **32**, 1103—1106 (1979).
15. *Амамчян Р. Г., Болдарев С. Т., Калитин П. П., Мирославская Е. А., Оносовский Е. В., Пронько В. Г.* Химическое и нефтяное машиностроение, № 12, 8—9 (1980).
16. *Лийдья Г. Г., Лыхмус А. Э., Нагел У. Х.* ПТЭ, **26**, 173—176 (1983).
17. *Stephens, R. B.* Phys. Rev. B, **8**, 2896—2905 (1973).
18. *Kelham, S., Rosenberg, H. M. J.* Phys. C: Solid State Phys., **14**, 1737—1749 (1981).
19. *Rebane, K. K. J. Lumin.*, **31/32**, 744—749 (1984); *Гороховский А. А., Пальм В. В., Ребане К. К.* Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., (в печати).
20. *Гороховский А. А., Корровитс В. Х., Пальм В. В., Труммал М. А.* Письма в ЖЭТФ, **42**, 249—252 (1985).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/VII 1985

A. GOROKHOVSKI, V. KORROVITS, V. PALM, M. TRUMMAL

**POLÜSTÜROOLIS ASUVA H₂-OKTAETÜÜLPORFIINI MOLEKULI SPEKTRI
FOTOKEEMILISE SÄLGU TEMPERATUURILINE LAIENEMINE
PIIRKONNAS 0,05—1,5 K**

Temperatuuri piirkonnas 0,05—1,5 K on uuritud amorfses aines asuva lisandmolekuli spektri sälkude temperatuurilist sõltuvust polüstüroolis asuva H₂-oktaetüülporfiini molekuli näitel. Temperatuuril 0,05 K on lainepikkustel $\lambda_1=620,1$ nm ja $\lambda_2=621,8$ nm sälkude laiused vastavalt 26 ja 34 MHz. See ületab sälgu laiuse väärtuse 10,8 MHz, mis on määratud vaid oleku S₁ elueaga. Sälkude laiuste temperatuurilistel sõltuvustel on kaks käänupunkti: λ_1 juures temperatuuridel 0,1 ja 0,2 K ning λ_2 juures temperatuuridel 0,09 ja 0,36 K. See viitab vähemalt kahe sälgu laiendamise mehhanismi koosmõjule.

A. GOROKHOVSKII, V. KORROVITS, V. PALM, M. TRUMMAL

**TEMPERATURE BROADENING OF A PHOTOCHEMICAL HOLE IN
THE SPECTRUM OF H₂-OCTAETHYLPORPHIN IN POLYSTYRENE
BETWEEN 0.05 AND 1.5 K**

The temperature dependence of the width of a photochemical hole has been studied in the spectrum of a H₂-octaethylporphin impurity in an amorphous matrix, polystyrene, between 0.05 and 1.5 K. The holes were measured in the transmission spectrum at $\lambda_1=620.1$ and $\lambda_2=621.8$ nm. At T=0.05 K, the holewidths were 26 MHz for λ_1 and 34 MHz for λ_2 , which exceed the life-time-limited value 10.8 MHz for S₁ state. The temperature dependences of holewidths with two crossovers at T=0.1 and 0.2 K for λ_1 and T=0.09 and 0.36 K for λ_2 indicate the joint action of at least two broadening mechanisms.