

УДК 535.339.04; 539.219.1; 535.34

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

## ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРОВАЛА В СПЕКТРЕ Н<sub>2</sub>-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 Н<sub>2</sub>-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  $\Gamma$  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  $\Gamma_0$ , определяемым временем жизни электронного состояния  $\tau_1$  [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  $\Gamma$ , близкие к  $\Gamma_0$ . 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 Н<sub>2</sub>-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<sup>-2</sup>. При этом время выжигания было 2—10 сек, а скорость сканирования составляла 0,2 ГГц·сек.<sup>-1</sup> После каждого цикла измерений лазер перестраивался и измерение повторялось. Для каждой температуры накапливалось по 3—5 циклов. Полная область перестройки не превышала 2 см<sup>-1</sup>. 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.

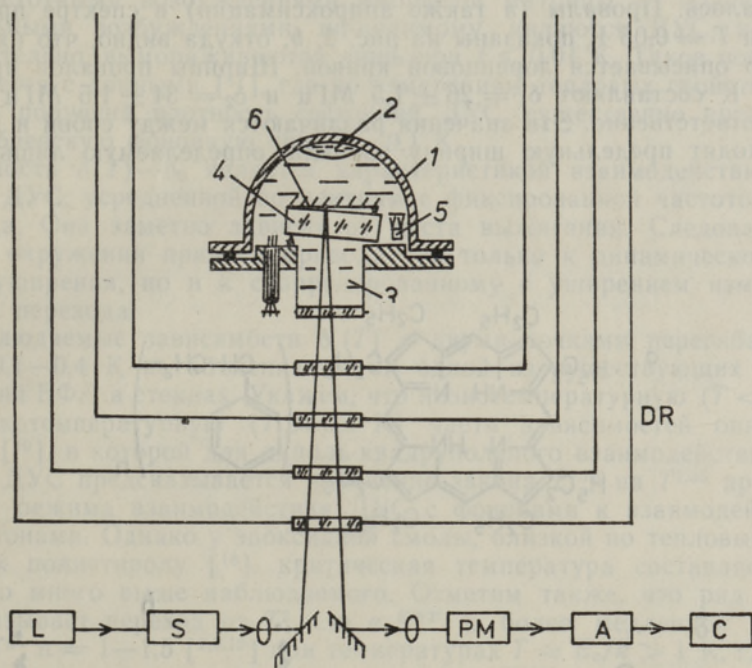


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *L* — лазер, *S* — стабилизатор мощности, *PM* — фотоумножитель, *A* — анализатор, *C* — ЭВМ, *DR* — рефрижератор растворения (1 — камера растворения, 2 — конденсационный термометр <sup>3</sup>He, 3 — смесь <sup>3</sup>He—<sup>4</sup>He, 4 — образец, 5 — термометр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

Для получения температур 0,05—1,5 К использовался оптический рефрижератор растворения <sup>3</sup>He в <sup>4</sup>He с криогенной частью по схеме [15]. Образец в виде плоскопараллельной пластинки находился в сверхтекучей смеси <sup>3</sup>He—<sup>4</sup>He 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  $^3\text{He}$ . 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 теплосоппротивления Капицы между образцом и сверхтекучим  $^4\text{He}$  ( $R_h T^3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^4 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ ) [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  $150 \text{ см}^{-1}$  (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  $\lambda_1$  и  $5\%$  для  $\lambda_2$ , 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  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответственно. Эти значения различаются между собой и заметно превосходят предельную ширину провала, определяемую лишь време-

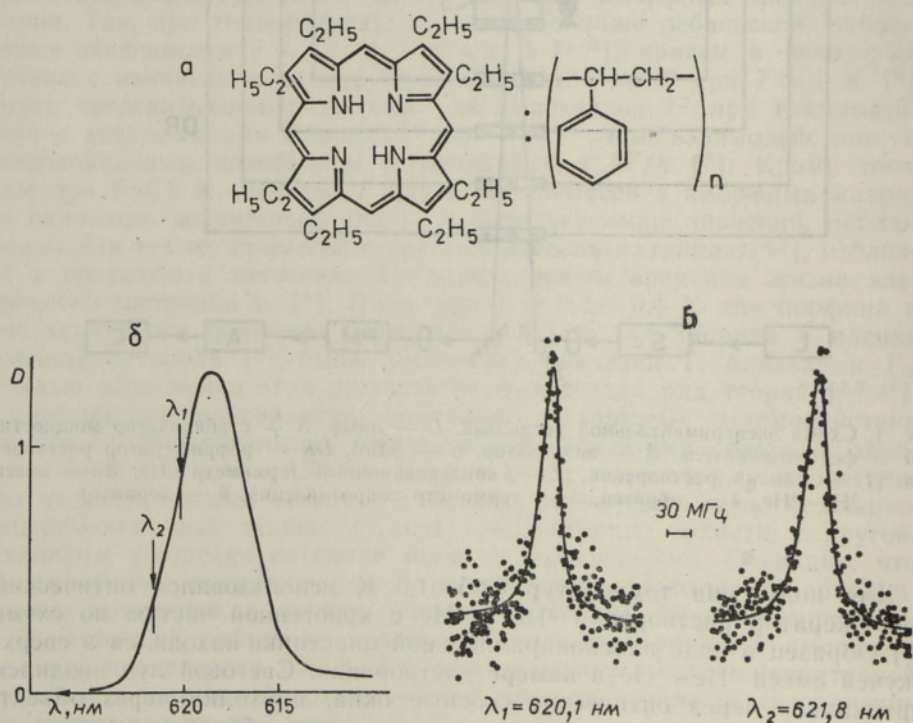


Рис. 2. Выжигание провала в  $\text{H}_2$ -октаэтилпорфине в матрице полистирола ОЕР-PS. а — структурная формула ОЕР-PS; б — вид 0—0-полосы поглощения ОЕР-PS. Стрелками указаны длины волн выжигания ( $\lambda_1 = 620,1$  нм,  $\lambda_2 = 621,8$  нм); в — точки — запись провала в спектре пропускания при выжигании на  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  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<sup>\*\*</sup>:  $\delta_0 = 2\Gamma_0 = 1/\pi\tau_1 = 10,8$  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  $\delta_0$ . 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  $\lambda_1$  и  $T = 0,09$  и  $0,36$  К для  $\lambda_2$ . 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  $\lambda_1$  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  $\lambda_2$ . 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 фононами к взаимодействиям с фрактонями. 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  $e^{-E_c/hT}$  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  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , 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-

<sup>\*\*</sup> Время  $\tau_1$  измерялось по затуханию флуоресценции при возбуждении коротким лазерным импульсом. Его значения при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  совпадают и остаются постоянными в области  $T = 4,2 - 40$  К в пределах ошибки. Авторы благодарны П. Кукку за помощь в измерении  $\tau_1$ .



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

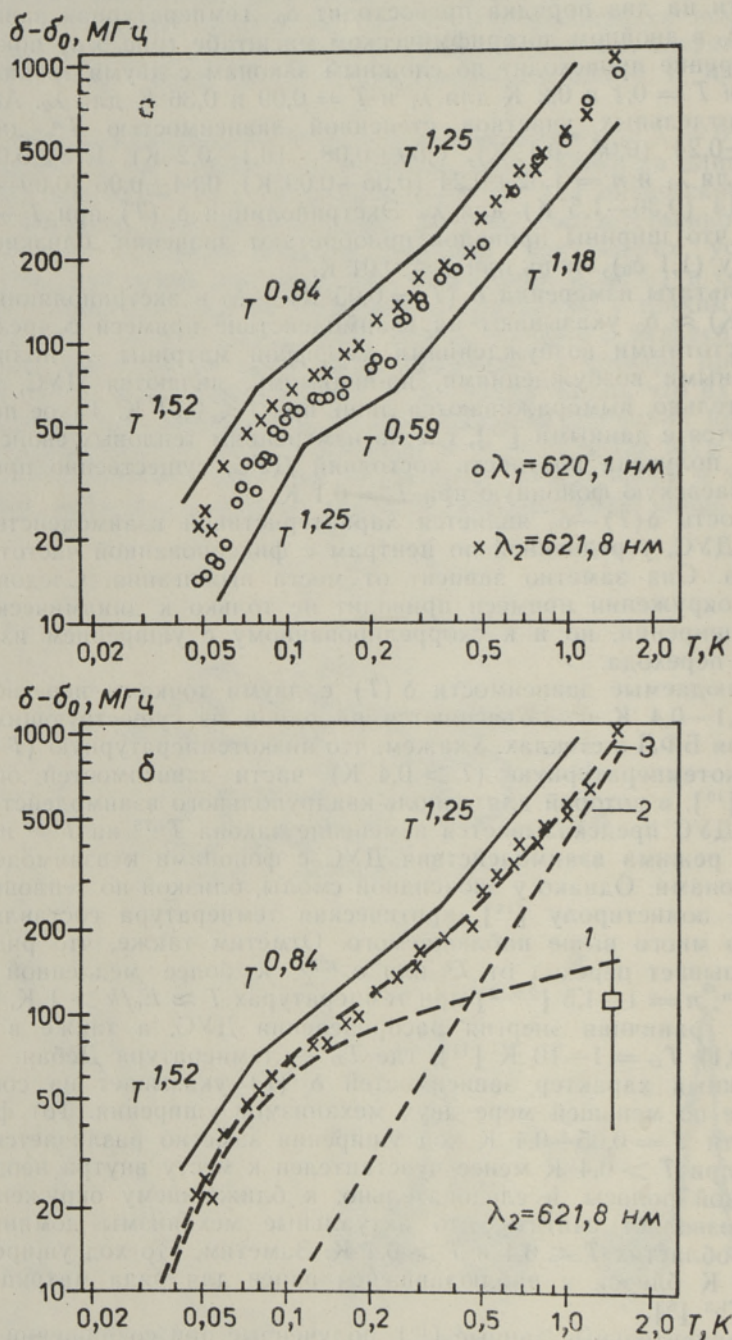


Рис. 3. Зависимость ширины провала от температуры при выжигании на  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ; прямые — аппроксимация степенным законом по методу нелинейных наименьших квадратов (а) и аппроксимация уширения провала при выжигании на  $\lambda_2$  выражением

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

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 ( $\tau_1 < t < \tau_2$ ) спектральная диффузия, следствием которой является зависящее от  $\tau_2$  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  $T^\alpha$  (кривая 2) дает удовлетворительное согласие с экспериментальной зависимостью (кривая 3) при значении частоты колебания  $\hbar\Omega/k = 0,1-0,15$  К и параметра  $\alpha = 1,8-1,6$  для  $\lambda_2$  и  $\alpha = 1,6-1,4$  для  $\lambda_1$ . Однако проявление столь низкочастотных ( $\approx 0,1$  см<sup>-1</sup>) 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 устривается 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. *Lyo, S. K.* Phys. Rev. Lett., **48**, 688—691 (1982).
10. *Lyo, 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., Tehver, 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 H<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>-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 S<sub>1</sub> elueaga. Sälkude laiuste temperatuurilistel sõltuvustel on kaks käänupunkti:  $\lambda_1$  juures temperatuuridel 0,1 ja 0,2 K ning  $\lambda_2$  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 H<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>-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  $\lambda_1$  and 34 MHz for  $\lambda_2$ , which exceed the life-time-limited value 10.8 MHz for S<sub>1</sub> state. The temperature dependences of holewidths with two crossovers at T=0.1 and 0.2 K for  $\lambda_1$  and T=0.09 and 0.36 K for  $\lambda_2$  indicate the joint action of at least two broadening mechanisms.