

УДК 535.371

© 1993

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ И СДВИГ БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ  
В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ:  
3,4,6,7-ДИБЕНЗПИРЕН И ПЕРИЛЕН В Н-ОКТАНЕ  
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

*О. Н. Коротаев, М. Ф. Щанов, В. П. Карпов, И. П. Колмаков*

Показано, что ангармонизм кристаллической решетки и связанное с ним тепловое расширение кристалла не оказывают существенного влияния на температурный сдвиг бесфоновых линий в спектрах флуоресценции 3,4,6,7-дибензпирена и перилена в н-октано. В случае 3,4,6,7-дибензпирена температурное уширение и сдвиг БФЛ описываются теорией электрон-фононного взаимодействия без свободных параметров. Результаты, полученные для перилена в н-октано, не могут быть объяснены в рамках фононного механизма уширения и сдвига БФЛ.

Как известно, одним из проявлений оптической дефазировки в твердых молекулярных растворах является температурное уширение и сдвиг бесфоновых линий (БФЛ) в спектрах флуоресценции и поглощения примеси. Температурные эффекты в спектрах кристаллических растворов обычно рассматриваются в рамках адиабатической гармонической теории и связываются с квадратичным механизмом электрон-фононного взаимодействия. Построенная на основе этого механизма теория [1] предсказывает корреляцию в температурном поведении ширины и сдвига БФЛ. Экспериментально наблюдаемое уширение, как правило, согласуется с предсказаниями теории, однако до сих пор не удавалось количественно описать одновременно оба температурных эффекта (см. обзоры [2-4]).

В работе [5] Фитчен высказал предположение о влиянии ангармонизма кристаллической решетки и связанного с ним температурного расширения кристалла на сдвиг БФЛ. Согласно [5], расхождение теории и эксперимента связано с тем, что в теории предполагается постоянным объем кристалла, тогда как эксперименты проводятся при постоянном давлении. Для корректного сопоставления рассчитанного и измеренного температурных сдвигов предложено воспользоваться формулой термодинамики для свободной энергии  $F$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T, \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — соответственно коэффициенты объемного теплового расширения и изотермического сжатия. При этом производные по температуре от  $F$ , стоящие в левой и правой части формулы (1), интерпретируются как скорости температурного сдвига БФЛ, полученные соответственно экспериментальным и теоретическим способом. Третий член в формуле (1) учитывает влияние ангармонизма, его величина может быть определена путем измерения барического

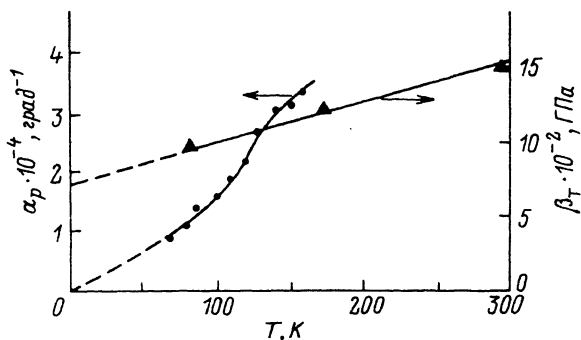


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов объемного теплового расширения  $\alpha_p$  и изотермической сжимаемости  $\beta_T$  н-октана.

сдвига БФЛ. Такая оценка на основе формулы (1) проводилась в отдельных работах [6, 7]. Тем не менее вопрос о роли ангармонизма и о способах корректного учета его влияния на температурный сдвиг БФЛ пока остается открытым. В связи с этим мы предприняли исследования проблемы температурного сдвига, выбрав в качестве объектов исследования два примесных кристалла: 3,4,6,7-дибензпирен (ДБП) и перилен (П) в н-октане.

### Техника эксперимента

Исследования проводились в температурной области 4.2—45 К. Концентрация растворов составляла  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  моль/л. Измерения проводились в специальной оптической камере высокого давления, обеспечивающей квазигидростатическое сжатие образца. Давление в камере измерялось прецизионным динамометром или по сдвигу R-линии Rb, микрокристаллик которого специально вмораживался в исследуемый раствор. Значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  в области низких температур получены путем экстраполяции графиков температурной зависимости этих коэффициентов, измеренной вплоть до 77 К (рис. 1). Флуоресценция возбуждалась линией Hg с длиной волны 365 нм, а в случае спектров перилена — также светом He—Cd лазера с длиной волны 441.6 нм. Спектры регистрировались спектрометром ДФС-12. При измерении ширины БФЛ 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 ширины БФЛ к 0 К.

### Результаты и обсуждение

а) 3,4,6,7-дибензпирен в н-октане. Температурное уширение 0—0 линии флуоресценции ДБП в н-октане детально исследовано в работе [8] и описано в рамках квадратичного механизма взаимодействия с локальным фононом, причем все параметры теоретического расчета взяты непосредственно из эксперимента. В настоящей работе исследован сдвиг 0—0 линии 396.2 нм в температурном интервале 4.2—30 К. Эти исследования показали, что сдвиг направлен в фиолетовую сторону, а его величина к 30 К составляет от  $0.6 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2). Расчет температурного сдвига по формулам работы [1] в рамках модели взаимодействия с локальным фононом и с параметрами, взятыми из работы [8], дает величину примерно в 2 раза больше измеренной (кривая 2' на рис. 2). Одной из причин такого несоответствия, как уже отмечалось, может быть влияние ангармонизма кристаллической решетки и связанного с ним температурного расширения кристаллов. Мы попытались учесть это влияние с помощью термодинамической формулы (1). Для этого были проведены исследования барического сдвига БФЛ 396.2 нм, результаты которых представлены на рис. 3. Как видно из этого рисунка, барический сдвиг в отличие от температурного направлен в длинноволновую сторону. На основе этих экспериментальных данных можно

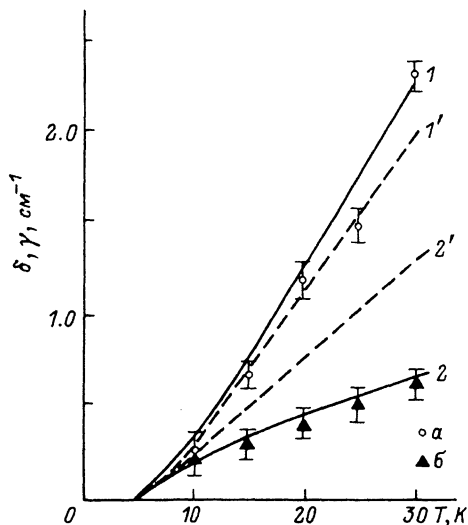


Рис. 2. Температурное уширение и сдвиг БФЛ 396.2 нм в спектре 3,4,6,7-дибензпирена в *n*-октане.

$\alpha$  — экспериментально измеренные значения уширения [8],  $\beta$  — сдвига. 1, 2 — соответственно их расчет с гауссовой формой пика локального колебания; 1' и 2' — то же с лоренцевой формой.

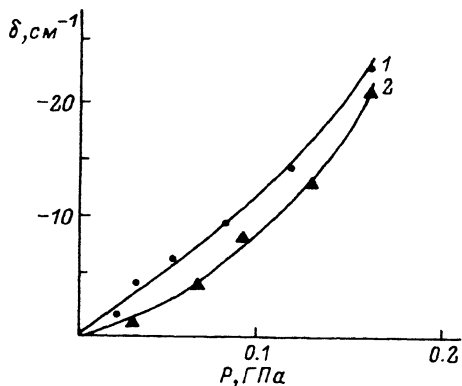


Рис. 3. Барический сдвиг БФЛ в спектрах 3,4,6,7-дибензпирена (1) и перилена (2) при 4.2 К.

найти поправку к температурному сдвигу, обусловленную ангармонизмом кристаллических колебаний. Обозначая эту поправку  $\delta_a$ , перепишем формулу (1) в виде

$$\delta_e = \delta_t + \delta_a, \quad (2)$$

где  $\delta_e$  и  $\delta_t$  — температурные сдвиги, полученные соответственно экспериментально и теоретически, а  $\delta_a$  определяется формулой

$$\delta_a = \frac{\alpha}{\beta} \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T. \quad (3)$$

Даже качественный анализ результатов показывает, что учет ангармонизма с помощью формул (1)—(3) приводит не к улучшению, а к ухудшению согласия теории с экспериментом. Действительно, как уже отмечалось,  $\delta_e < \delta_t$ , тогда как поправка  $\delta_a$  в силу длинноволнового направления барического сдвига оказывается положительной, что усугубляет ситуацию. В связи с этим возникает вопрос о других возможных причинах расхождения теории и эксперимента.

Прежде всего обращает на себя внимание процедура выбора параметров теоретического расчета в рамках выбранной модели взаимодействия с одним квазилокальным фононом. Этими параметрами являлись положение и ширина однофононных пиков локального колебания в сопряженных спектрах флуоресценции и поглощения. Кроме того, при расчете задавалась спектральная форма пика локального колебания, которая в отличие от остальных параметров была выбрана произвольно и считалась лоренцевой. Представляло интерес выяснить, в какой степени последнее обстоятельство могло повлиять на результат. Проведенные модельные расчеты показали, что результат мало зависит от формы центральной части пика, но чувствителен к форме линии на большом расстоянии

Температурный сдвиг БФЛ в спектре перилена в н-октане

$T, K$	$\delta_t, \text{cm}^{-1}$	$\delta_e, \text{cm}^{-1}$	$\delta_a, \text{cm}^{-1}$
4.2	0.12	—	—
15	1.2	0.5	0.05
30	2.6	4.1	0.22
45	3.5	10.5	0.56

от максимума, где в соответствии с теорией [9] она должна быть гауссовой. В этой связи целесообразным представляется выбор гауссовой формы для пика локального колебания. Замена лоренцевой формы пика на гауссову приводит к незначительному увеличению уширения и заметному уменьшению температурного сдвига БФЛ. В результате оба рассчитанных температурных эффекта хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 2).

Таким образом, можно констатировать, что в случае ДБП в н-октане адиабатическая теория полностью описывает экспериментальные результаты без привлечения дополнительных предположений о влиянии ангармонизма на температурный сдвиг БФЛ.

б) Перилен в н-октане. В отличие от 3,4,6,7-дибензпирена ФК в спектрах флуоресценции перилена при 4.2 К представляет собой континуальное распределение шириной в несколько десятков обратных сантиметров, отражающее спектр акустических колебаний н-октана. В работе [10] была предпринята попытка совместного описания этих температурных эффектов в рамках дебаевской модели кристалла, однако количественного согласия с теорией достичь не удалось.

Для выяснения возможного вклада ангармонизма кристалла в температурный сдвиг БФЛ проведены исследования барического сдвига вибронной линии 451.8 нм в спектре флуоресценции перилена. Результаты измерений представлены на рис. 3, а рассчитанные на основе этих измерений по формулам (1)—(3) температурные сдвиги  $\delta_a$  — в таблице. В той же таблице приведены результаты наших экспериментальных измерений  $\delta_e$  температурного сдвига и его расчета  $\delta_t$  по формулам работы [1]. Расчет проводился в дебаевском приближении с дебаевской частотой, равной 50  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Второй параметр, характеризующий силу квадратичного электрон-фононного взаимодействия, оставался неизвестным и варьировался в широких пределах. В таблице представлены результаты расчета, соответствующие максимальной для данного механизма скорости температурного сдвига БФЛ. Тем не менее, как видно из таблицы, экспериментально наблюдаемый сдвиг оказался гораздо больше предсказываемого теорией электрон-фононного взаимодействия. В то же время из таблицы следует, что вклад ангармонизма в температурный сдвиг БФЛ пренебрежимо мал и не может быть причиной расхождения теории с экспериментом. Таким образом, вопрос о причинах такого расхождения остается открытым.

Наши недавние исследования показывают [11], что одна из причин может заключаться в наличии помимо фононного иных механизмов температурного уширения и сдвига. В частности, в работе [11] низкотемпературное уширение БФЛ в спектрах перилена в н-октане описано в рамках взаимодействия с так называемыми двухуровневыми системами [12, 13], которые в последнее время активно привлекаются [2] для объяснения аномального температурного поведения однородных оптических полос в спектрах полимеров и стекол. Однако вопрос о существовании двухуровневых систем в примесных кристаллах и их возможном вкладе в температурное уширение и сдвиг БФЛ требует дальнейшего изучения.

Авторы выражают благодарность И. С. Осадько за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Осадько И. С. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 1575.
- [2] Osad'ko I. S. // Physics Report. 1991. V. 206. N 2. P. 45—97.
- [3] Hsu D., Skinner J. L. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 2097.
- [4] Осадько И. С. // УФН. 1979. Т. 128. С. 31.
- [5] Fitchen D. B. // Physics of color centres. N. Y., Acad. press., 1968.
- [6] Лайсаар А. И., Мугра А. К.-Й., Сапожников М. Н. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 4. С. 1155—1158.
- [7] Sesselmann Th., Richter W., Haarer D., Morawitz H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 14. P. 7601.
- [8] Коротаев О. Н., Калитеевский М. Ю. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 8. С. 439—447.
- [9] Osad'ko I. S., Soldatov S. L. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. N 7. P. 353.
- [10] Персонов Р. И., Годяев Э. Д., Альшиц Е. И. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 5. С. 1605.
- [11] Коротаев О. Н., Колмаков И. П., Шанов М. Ф., Карпов В. П., Годяев Э. Д. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. С. 417—419.
- [12] Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. // Phil. Mag. 1972. V. 25. P. 1.
- [13] Phillips W. A. // J. Low Temp. Phys. 1972. V. 7. P. 351.

Московский педагогический  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
7 сентября 1992 г.

---