

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВЫЖИГАНИЕ ПРОВАЛА В СПЕКТРЕ ПРИМЕСИ В АМОРФНОМ ПОЛИМЕРЕ ПРИ 0,05 – 1,5 К

А.А.Гороховский, В.Х.Корровитс, В.В.Пальм, М.А.Трумал

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 H_2 -октаэтилпорфина в полистироле.

1. В последние годы было обнаружено аномальное (по сравнению с кристаллами) низкотемпературное поведение однородной ширины Γ бесфононных линий (БФЛ) органических примесей в аморфных матрицах: $\Gamma \sim T^n$ с $1 \leq n \leq 2$ при температурах значительно ниже дебаевской ¹⁻³, вплоть до 0,3 – 0,4 К ^{4,5}. Кроме того, даже при $T \lesssim 2$ К для ряда примесей в стеклах значения Γ оказались значительно (на 1 – 3 порядка) выше наблюдаемых для тех же примесей в кристаллических матрицах ^{1,4}, и близких к предельным Γ_0 , определяемым лишь временем жизни электронного состояния τ_1 ⁶. Такое поведение теории ^{2,7-11} связывает с взаимодействием примеси с характерными для стекол туннелирующими структурными элементами – двухуровневыми системами (ДУС), однако удовлетворительного согласия с экспериментом пока не достигнуто. Очевидно, что для понимания механизмов уширения в стеклах необходимы дополнительные измерения, в первую очередь в области сверхнизких температур.

В настоящей работе для изучения уширения БФЛ применен метод выжигания фотохимических провалов ¹²: на примере H_2 -октаэтилпорфина в аморфном полимере-полистироле (ОЕР – PS) проведены измерения температурной зависимости ширины провала вплоть до $T = 0, 05$ К.

2. Объект ОЕР — PS изготовлялся путем блочной полимеризации раствора примеси в мономере и имел концентрацию примеси $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Провал выжигался при помощи одночастотного лазера CR-699-21 и затем регистрировался в спектре пропускания путем сканирования лазера. Интенсивность излучения на объекте при $T = 0,05 - 0,1$ К составляла $0,5$ мкВт/см², при этом ширина провала от интенсивности не зависела¹², время выжигания было $2 - 10$ с, а скорость сканирования $0,2$ ГГц/с. Спектр аппроксимировался на ЭВМ лоренцевой кривой, откуда, с учетом джиттера лазера 5 МГц определялась ширина провала. Глубина провала не превышала 10% , что позволяло не учитывать эффекты насыщения¹².

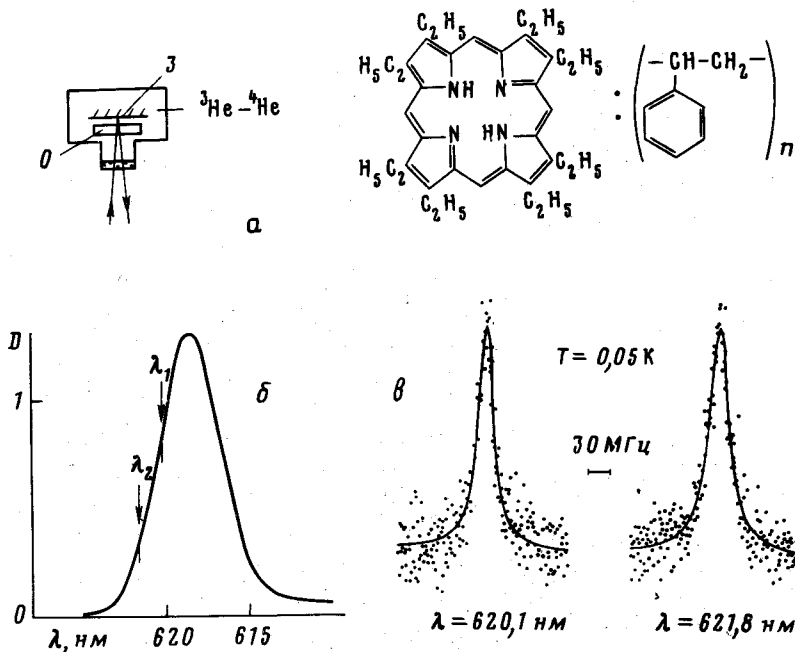


Рис. 1. а — Схема хода лучей в камере растворения, 0 — объект, 3 — зеркало; б — вид 0-0 полосы поглощения QEP-PS, стрелками указаны длины волны выжигания $\lambda_1 = 620,1$ нм, $\lambda_2 = 621,8$ нм; в — точки — провал в спектре пропускания при выжигании на λ_1 и λ_2 при $T = 0,05$ К. Кривые — аппроксимация лоренцианом по методу нелинейных наименьших квадратов

Для получения температур $0,05 - 1,5$ К использовался оптический рефрижератор растворения ^3He в ^4He с криогенной частью по схеме¹³. Объект находился в сверхтекучей смеси $^3\text{He} - ^4\text{He}$ в камере растворения, лазерный луч заводился вертикально через систему соосных окон, проходил через объект, отражался от зеркала, вторично проходил через объект и выводился из криостата (рис. 1, а). В такой схеме вследствие интерференции прямого и обратного лучей возможна пространственная модуляция пропускания с периодом $\lambda/2$, однако при регистрации узких провалов этот эффект несущественен. Температура в камере растворения измерялась термометрами сопротивлений, которые калибровались по магнитному термометру ЦМН и конденсационному термометру ^3He . Погрешность в измерении температуры при $T \leq 0,1$ К не превышала $\pm 10\%$, при $T > 0,1$ К — $\pm 1\%$.

3. 0 — 0 полоса поглощения ОЕР — PS имеет максимум при $\lambda = 618,5$ нм. и полуширину 150 см⁻¹ (рис. 1, 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. Примеры провалов в спектре пропускания показаны на рис. 1, в. Здесь же показаны аппроксимации, видно, что провалы неплохо описываются лоренцевой кривой. Ширины провалов при $T = 0,05$ К составляют $\delta_1 = 26 \pm 1,5$ МГц, $\delta_2 = 34 \pm 1,5$ МГц для λ_1 и λ_2 , соответственно.

Эти значения различаются и заметно превосходят предельную ширину провала, определяемую временем жизни S_1 состояния $\tau_1 = 29,5 \pm 1 \text{ нс}^{1)}$: $\delta_0 = 2\Gamma_0 = 1/\pi\tau_1 = 10,8 \text{ МГц}$. При повышении температуры провалы уширяются, достигая значений $\delta_1 = 900 \pm 50 \text{ МГц}$ и $\delta_2 = 1070 \pm 50 \text{ МГц}$ при $T = 1,5 \text{ К}$. На рис. 2 показана температурная зависимость $\delta(T) - \delta_0$ в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что уширение происходит по сложным законам, несколько различным для λ_1 и λ_2 с двумя точками перегиба. 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 выходят на значения близкие к предельному ($1,1\delta_0$) лишь при $T \lesssim 0,01 \text{ К}$.

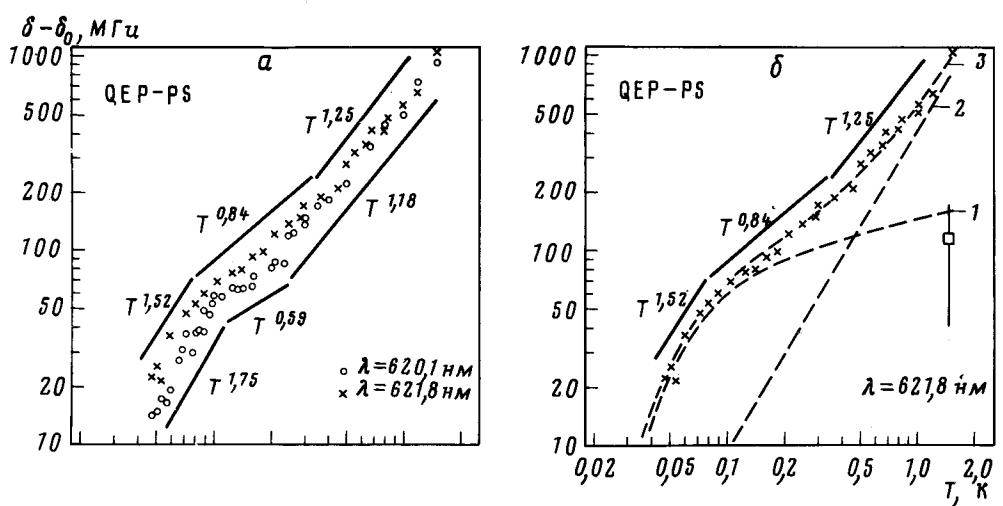


Рис. 2. а — Зависимости ширины провала от температуры при выжигании на λ_1 и λ_2 . Прямые — аппроксимации степенным законом по методу нелинейных наименьших квадратов; б — аппроксимация уширения провала при выжигании на λ_2 выражением $Ae^{\frac{h\Omega}{kT}}(e^{\frac{h\Omega}{kT}} + 1)^{-1,75} \cdot (e^{\frac{h\Omega}{kT}} - 1)^{-0,25} + BT^\alpha$ [МГц] при значениях $h\Omega/k = 0,12 \text{ К}$, $A = 286,9$, $\alpha = 1,66$, $B = 0,027$; кривая 1 — первый член, кривая 2 — второй, кривая 3 — сумма

4. Результаты $\delta(T = 0,05 \text{ К}) > \delta_0$, но $\delta(T < 0,01 \text{ К}) \approx \delta_0$ указывают на взаимодействие примеси с чрезвычайно низкочастотными возбуждениями аморфной матрицы — полистирола. Актуальными возбуждениями, по-видимому, являются ДУС, которые, следовательно, вымораживаются лишь при $T \lesssim 0,01 \text{ К}$. Такое поведение согласуется с данными¹⁴, где из измерений тепловых свойств полистирола получена плотность состояний ДУС, существенно превышающая фонную дебаевскую при $T = 0,1 \text{ К}$.

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

¹⁾ Время τ_1 измерялось из затухания флуоресценции при возбуждении коротким лазерным импульсом. Его значения при λ_1 и λ_2 совпадают и остаются постоянными в области $T = 4,2 - 40 \text{ К}$ в пределах ошибки. Авторы благодарны П.Кукку за помощь в измерениях τ_1 .

Предварительные данные ¹⁵, полученные при сокращении времени измерения провала до $\tau_n = 10^{-5}$ с при $T = 1,5$ К (квадрат на рис. 2, б) позволяют считать, что такими механизмами являются (а) быстрая ($t \lesssim \tau_1$) фазовая релаксация, приводящая к однородному уширению БФЛ и, соответственно, провала и (б) медленная ($\tau_1 < t < \tau_n$) спектральная диффузия, следствием которой является зависящее от τ_n неоднородное уширение провала: $\delta = \delta_{\text{одн}} + \delta_{\text{неодн}} = 2\Gamma + \delta_{\text{сп. диф}}$. Аппроксимация $\Gamma(T)$ на основе теории ⁷ для диполь-квадрупольного взаимодействия примеси с ДУС²) и взаимодействия ДУС с низкочастотным псевдолокальным колебанием (рис. 2, б, кривая 1), а $\delta_{\text{сп. диф}}(T)$ 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 . Близкие результаты дает аппроксимация $\Gamma(T)$ при взаимодействии дебаевских фононов с ДУС, имеющими равномерное распределение с верхней границей $E/K \approx 0,15$ К. Полученный закон спектральной диффузии $T^{1,6 \pm 0,2}$, однако не согласуется с теоретическими T^2 ¹⁰ и T^{11} , что, возможно, связано с фотоиндуцированным характером диффузии ¹⁵.

Авторы благодарны К.К.Ребане и Л.А.Ребане за обсуждение работы, Я.В.Кикасу за предоставление объекта, С.Т.Болдареву за усовершенствование рефрижератора.

Литература

1. Гороховский А.А., Кикас Я.В., Пальм В.В., Ребане Л.А. ФТТ, 1981, 23, 1040.
2. Small J.G. In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences (ed. by V.M.Agranovich, A.A.Maradudin) 4, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 515.
3. Gutierrez A.R., Castro G., Schulte G., Haarer D. In: Electronic Excitation and Interaction Processes in Organic Molecular Aggregates (Ed. by P.Reineker, H.Haken, H.C.Wolf) Springer, Berlin, 1983, p. 206.
4. Thyssen H.P.H., Van den Berg R.E., Völker S. Chem. Phys. Lett., 1983, 103, 23.
5. Burkhalter F.A., Suter G.W., Wild U.P., Samoilenko V.D., Rasumova N.V., Personov R.I. Chem. Phys. Lett., 1983, 94, 483.
6. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М.: Наука, 1968.
7. Lyo S.K. Phys. Rev. Lett., 1982, 48, 688.
8. Reineker P., Morawitz H., Kassner K. Phys. Rev. B, 1984, 29, 4546 (и ссылки там).
9. Осадько И.С. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 354.
10. Hizhnyakov V., Tehver I. Phys. Stat. Sol. (b), 1979, 95, 65.
11. Reinecke T.L. Sol. State Comm., 1979, 32, 1103.
12. Rebane L.A., Corokhovskii A.A., Kikas J.V. Appl. Phys., 1982, B29, 235.
13. Амамчян Р.Г., Болдарев С.Т., Каалитин П.П., Мирославская Е.А., Оносовский Е.В., Пронько В.Г. Химическое и нефтяное машиностроение, 1980, № 12, 8.
14. Stephens R.B. Phys. Rev. B, 1973, 8, 2896.
15. Rebane K.K. J. Luminescence, 1984, 31/32, 744; Гороховский А.А., Пальм В.В., Ребане К.К. Изв. Ан Эст. ССР, сер. физическая математика (в печати).

²) Так как молекула ОЕР имеет центр инверсии и, следовательно, нулевой дипольный момент, предположение о диполь-квадрупольном взаимодействии между ДУС и примесью представляется обоснованным.