

ТРАНСФОРМАЦИЯ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ ПЕРИЛЕНА В *n*-ОКТАНЕ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ВНЕШНИМ ДАВЛЕНИЕМ

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

*Московский государственный педагогический университет
119882 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 сентября 1993 г.

Обнаружен эффект трансформации квазилинейчатых спектров перилена в *n*-октате при изменении давления. Эффект объясняется сложной формой адиабатического потенциала, который должен иметь по крайней мере два минимума как в основном, так и в возбужденном состояниях.

Изучено влияние внешнего давления в диапазоне от нормального до 2 кбар на квазилинейчатые спектры перилена в *n*-октате при 4,2 К. Наблюдалось необычное поведение квазилинейчатых спектров перилена в *n*-октате при гелиевых температурах, состоящее в том, что при повышении давления до 1 ÷ 2 кбар происходило тушение спектра флюоресценции перилена и появлялся новый спектр, идентичный прежнему, но смещенный относительно него на 13 см⁻¹ в длинноволновую сторону. В данной работе сообщается о первых результатах исследования этого эффекта.

Исследования проводились при помощи помещенной в криостат специальной оптической камеры высокого давления, обеспечивающей квазигидростатическое сжатие образца. Давление в камере измерялось прецизионным динамометром или по сдвигу *R*-линий Rb, микрокристаллик которого специально вмораживался в исследуемый раствор. Флюоресценция возбуждалась излучением гелий-кадмиевого непрерывного лазера с длиной волны 441,6 нм, причем возбуждение осуществлялось в широкое фоновое крыло чисто электронной 0-0 линии с длиной волны 444,7 нм. Из-за большой ширины фоновое крыло возбуждение носило неселективный характер, вследствие чего линии в спектре флюоресценции перилена были неоднородно уширены и их ширина составляла 3 ÷ 5 см⁻¹. Спектры регистрировались спектрометром ДФС-12 с линейной обратной дисперсией 5 Å/мм.

Спектр перилена при нормальном давлении, представленный на рис.1, кроме линии 0-0 содержит большое количество вибронных повторений, из которых выделяется линия 451,8 нм, соответствующая самому активному молекулярному колебанию перилена с частотой 353 см⁻¹. Влияние давления на спектры примесных кристаллов обычно выражается в уширении и длинноволновом сдвиге спектральных линий [1,2]. В данном случае при повышении давления от нормального до 2 кбар при 4,2 К линии незначительно уширились, но не испытывали заметного сдвига.

Наиболее интересным и неожиданным оказалось то, что, начиная с давления 0,6 кбар, наблюдалось быстрое падение интенсивности спектра по мере роста давления. Этот эффект продемонстрирован на рис.2, на примере вибронной линии 451,8 нм. Как видно из рисунка, одновременно с уменьшением интенсивности указанной линии с длинноволновой стороны от нее на расстоянии примерно 13 см⁻¹ появляется и постепенно усиливается новая линия. Такая же картина наблюдалась в области 0-0 перехода и для всех заметных колебательных повторений. Таким образом, первоначальный спектр флюоресценции

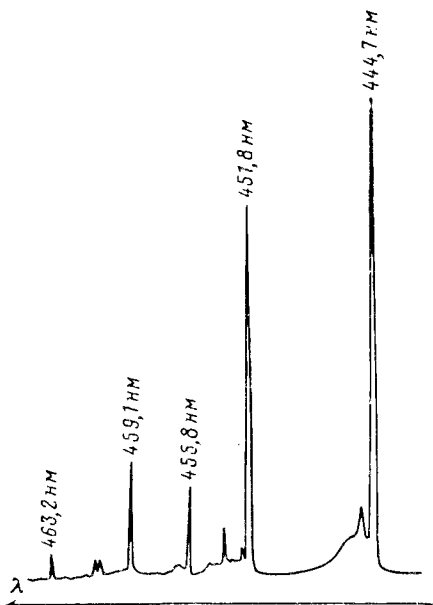


Рис.1.

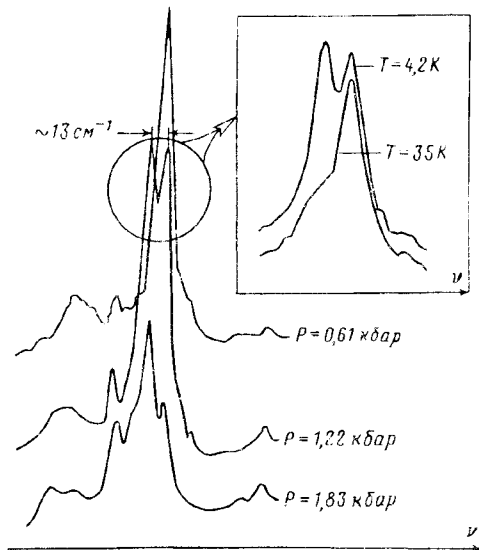


Рис.2.

Рис.1. Спектр флуоресценции перилена в *n*-октоне при $T = 4,2 \text{ K}$

Рис.2. Перераспределение интенсивности между компонентами мультиплета (451,8 нм) в спектре флуоресценции перилена в *n*-октоне при изменении давления ($T = 4,2 \text{ K}$) и температуры

исчезает и появляется идентичный ему спектр, сдвинутый на 13 cm^{-1} в длинноволновую сторону. В спектре поглощения никаких существенных изменений при этом не происходит. При сбросе давления восстанавливается исходный спектр флуоресценции. Первоначальный спектр можно частично восстановить и не сбрасывая давления, если повысить температуру на 20–30 град. На рис.2 видно, что при повышении температуры интенсивность исходной линии частично восстанавливается.

Обратимся к интерпретации рассмотренного эффекта. Его можно было бы объяснить инверсией двух близко расположенных возбужденных электронных уровней, которая происходит при повышении давления в образце. Однако нет ни экспериментальных, ни теоретических данных о наличии таких уровней в области 0–0 перехода перилена. Кроме того, в такой трехуровневой системе (основной уровень и два возбужденных) при изменении относительного расположения верхних уровней должен был бы наблюдаться спектральный сдвиг линий. Однако, как уже отмечалось, линии в спектре не сдвигались, менялась лишь их интенсивность.

Непротиворечивое объяснение полученных экспериментальных результатов может быть дано в рамках четырехуровневой схемы (рис.3). В этом случае как в основном, так и в возбужденном состояниях система имеет по два уровня, что обусловлено наличием двух минимумов адиабатического потенциала. Такие двухуровневые системы (ДУС) ранее привлекались для объяснения ряда аномальных свойств полимеров и стекол (см., например, [3,4]). Наши экспериментальные данные в рамках данной схемы можно объяснить следующим образом. Допустим, что при нормальном давлении расположение уровней со-

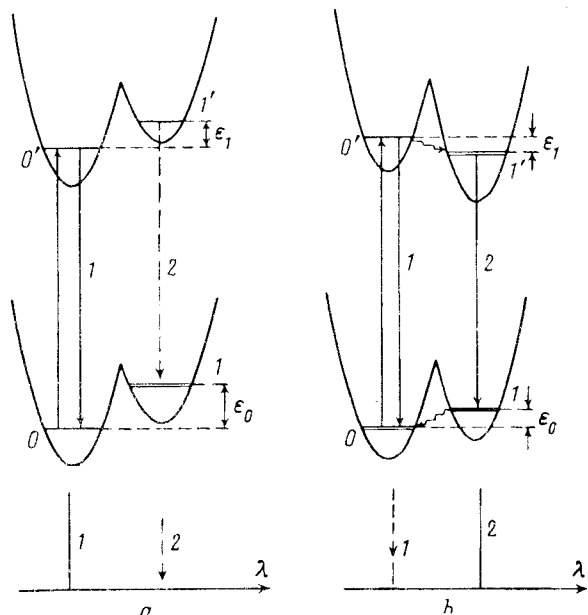


Рис.3. Модель двухъямного адиабатического потенциала, объясняющая перераспределение интенсивности в спектре флюоресценции перилена с давлением

ответствует рис.3а. Тогда чисто электронная линия 1 в спектрах поглощения и флюоресценции определяется переходом между уровнями 0 и 0'. Повышение давления приводит к искажению формы адиабатического потенциала, в результате которого система уровней 1-1' одинаково смещается относительно уровней 0 и 0', как показано на рис.3б, так что длины волн линий 1 и 2 не изменяются. В этом случае возбужденные примесные центры в результате релаксации перейдут с уровня 0' на уровень 1', что приведет к исчезновению линии 1 и появлению с длинноволновой стороны от нее линии 2, отвечающей переходу 1' ← 1. При повышении температуры вследствие теплового заброса населенность уровня 0' увеличится и линия 1 частично восстановится.

В нашей предшествующей работе [5] для той же самой примесной системы наблюдалась аномальная оптическая дефазировка, которую мы смогли объяснить, только предположив наличие в кристалле ДУС. В данной работе тот же вывод о наличии ДУС в кристалле следует из анализа явления совершенно иного характера. Тот факт, что два различных эффекта описываются в рамках единой теоретической схемы позволяет с уверенностью говорить о присутствии ДУС в кристаллах.

Вопрос о том, с какой конкретно координатой – внутримолекулярной или кристаллической – связано наличие нескольких минимумов адиабатического потенциала, требует дальнейших исследований. Дополнительные исследования необходимы и для совместного количественного описания явлений аномальной оптической дефазировки и индуцированной давлением трансформации спектров перилена. Мы планируем провести такие исследования в ближайшем будущем.

1. W.Richter, G.Schulte, and D.Haarer, Opt. Comm. 51, 412 (1984).
2. Th. Sesselman, W.Richter, D.Haarer, and H.Morawitz, Phys. Rev. B36, 7601 (1987).
3. P.W.Anderson, B.J.Halperin, and C.M.Varma, Philos. Mag. 25, 1 (1972).
4. W.A.Philips, J.Low Temp. Phys. 7, 351 (1972).
5. О.Н.Коротаев, И.И.Колмаков, М.Ф.Шанов и др., Письма в ЖЭТФ 55, 417 (1992)