

РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА В ОБЛАСТИ ЭКСИТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Я.Ю.Аавиксоо, П.М.Саари, Т.Б.Тамм

Впервые измерен спектр резонансного вторичного свечения в глубине S_1 -полосы поглощения. Горячие линии свидетельствуют о наличии квазисвязанного фонона внутренних колебаний $\nu = 395 \text{ см}^{-1}$. При поляризации возбуждающего света вдоль a оси кристалла линии КР приобретают вид, не подчиняющийся элементарной трактовке.

1. Исследование резонансного вторичного свечения (РВС), в особенности горячей люминесценции (ГЛ) разных примесных систем (см. обзор [1]), позволило определить пикосекундные времена и каналы распада колебательных состояний молекул в матрицах. Для молекулярных кристаллов до настоящего времени рассматривался только один из трех компонентов РВС — обычная люминесценция (ОЛ), а в самое последнее время на примере антрацена исследовано пререзонансное комбинационное рассеяние (КР) [2, 3]. Нами измерены поляризованные спектры РВС монокристаллов антрацена при возбуждении в электронно-колебательной полосе поглощения с целью обнаружить слабые компоненты РВС — ГЛ и КР — и оценить время жизни возникающих в кристалле возбуждений.

2. Кристаллы размерами $2 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$ помещались в иммерсионный гелиевый криостат. Спектры снимались в геометрии "на отражение". РВС возбуждалось линейно поляризованным УФ излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 3638 \text{ \AA}$, мощность на кристалле $\sim 100 \text{ мВт}$) аргонового лазера (Спектра-Физикс 171-19). Излучение регистрировалось с разрешением 10 см^{-1} на автоматизированной спектрометрической установке [4], разработанной на основе монохроматора ДФС-12, счетчика фотонов с охлаждаемой ФЭУ-106, многоканального счетчика НТА-512В и ЭВМ Наирри-2. Усредненные после многократного накопления спектры выводились на двухкоординатный графопостроитель.

3. Поляризованные спектры, содержащие все компоненты РВС, приведены на рис.1 (возбуждающий свет поляризован вдоль b оси кристалла) и рис.2 ($E_{\text{возб}} \parallel a$). Спектры при $E_{\text{возб}} \parallel b$ содержат наряду с известными из [5] линиями ОЛ несколько сверхслабых узких полос в антистоксовой от $0 - 0$ перехода области спектра, которые мы приписываем КР и ГЛ¹⁾ на основе критериев, приведенных в [1]. Нумерация линий на рис.1 следующая: 1 – 7 линии КР по колебаниям $\nu_{12}^{(2)} = 395 \text{ см}^{-1}$,

¹⁾ Исключение составляет линия при 3951 \AA , которая соответствует высвечиванию поверхностного экситона [6].

²⁾ Обозначения колебаний заимствованы из [7].

$\nu_{11} = 622 \text{ см}^{-1}$, $2\nu_{12}$, $\nu_8 = 1163 \text{ см}^{-1}$, $\nu_7 = 1260 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6 = 1403 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 1557 \text{ см}^{-1}$ соответственно; 8 – линия ГЛ, соответствующая одновременному уничтожению экситона и ν_{12} колебания; 9 – свечение поверхностного экситона; 10 – ОЛ возмущенных дефектом решетки молекул антрацена; 11 – 18 – линии ОЛ. Существенными чертами этих спектров являются ¹⁾: а) малая интенсивность линии КР и ГЛ (они примерно на пять – шесть порядков слабее линий ОЛ); б) появление двухквантовой линии КР ($2\nu_{12}$); в) ГЛ, поляризованная вдоль *b* оси кристалла, наблюдается только из наименьшей зоны ν_{12} вибрана.

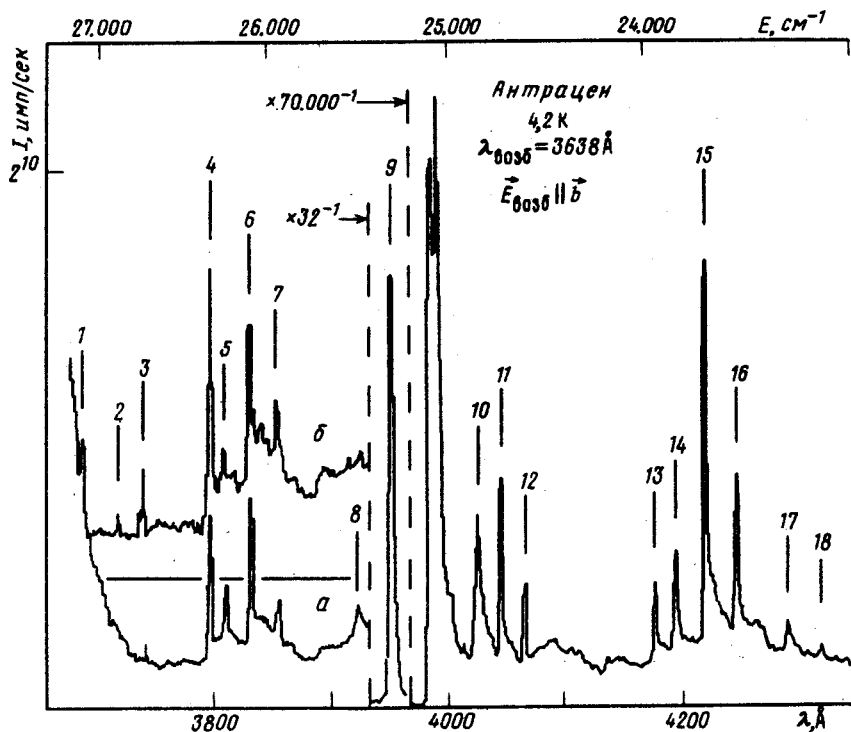


Рис. 1. Спектр ВС антрацена при возбуждении 2385 см^{-1} выше $0-0$ перехода, а – $E_{\text{рег}} \parallel \vec{b}$, б – $E_{\text{рег}} \perp \vec{b}$

4. Сперва оценим характер возникающих в кристалле возбуждений. Слабость линий КР и ГЛ может быть вызвана двумя причинами: реабсорбцией и быстротой релаксационных процессов. Как показывает оценочный расчет, реабсорбция может ослаблять сигнал не более 10 раз, откуда следует преобладание второй причины. Наличие в спектрах многоквантовых линий КР и их большая относительная интенсивность, а также интенсивность линии КР от ν_8 и ν_6 , которым в энергетическом

1) Нами исследовались также спектры РВС при $\lambda_{\text{возб}} = 3511 \text{ \AA}$, которые обладают теми же чертами, причем появляется КР до третьего порядка.

спектре соответствуют расположенные вблизи лазерной линии уровни $2\nu_8$ и ν_9, ν_6 , дает нам основание считать рассеяние собственно резонансным. Это утверждение не тривиальное – нерезонансные члены тензора рассеяния могут при определенных условиях резонансного возбуждения давать сравнимый или даже больший вклад в сечение КР. В случае возбуждения в полосах быстро релаксирующих вибронных состояний не следует ожидать преобладания резонансного КР над нерезонансным, так как энергетический знаменатель сечения процесса мал для сечения всего РВС, подавляющая часть которого, однако, сводится к ОЛ [8].

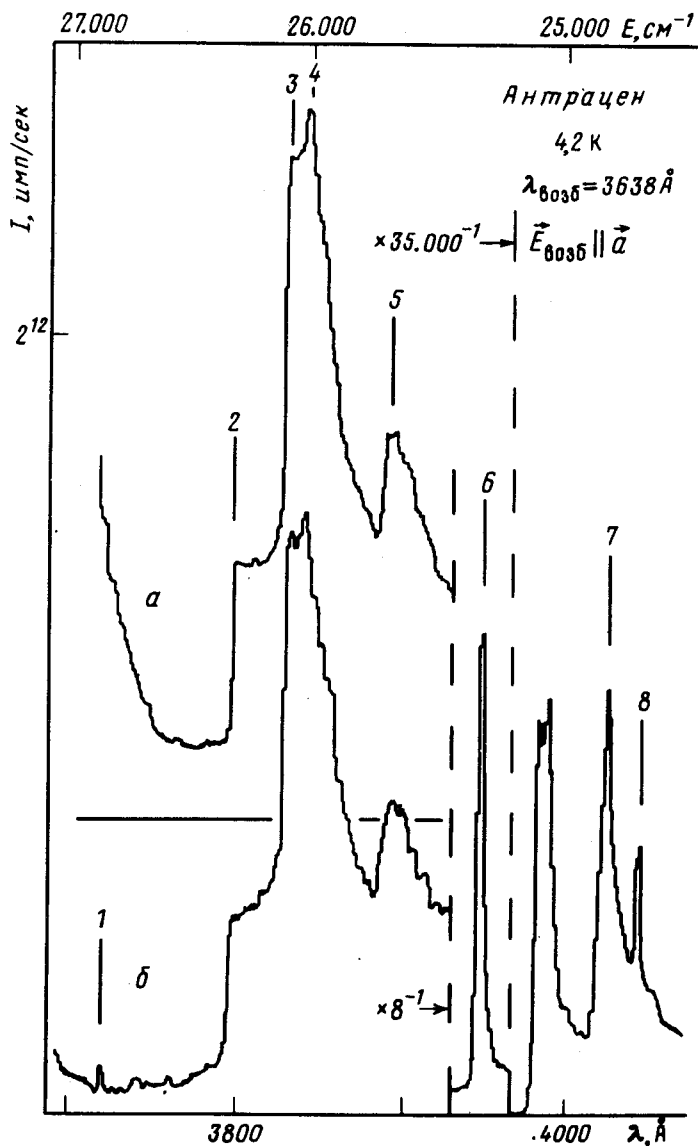


Рис.2. Спектр ВС антрацена при возбуждении 2385 см^{-1} выше $0-0$ перехода ($E_{\text{возб}} \parallel a$), $a - E_{\text{рег}} \parallel a$, $b - E_{\text{рег}} \perp a$

Причиной появления в спектре РВС единственной линии ГЛ является скорее всего большая ширина электронно-колебательных зон и ничтожное время жизни квазисвязанных состояний выше нижней (A_u) зоны ν_{12} вибрана и, соответственно, сверхбыстрая релаксация, приводящая к появлению сплошного фона под линиями КР вместо отдельных линий ГЛ. Поляризация линии ГЛ $\nu_{12} \rightarrow 0$ по **b** оси согласуется с переходом $A_u - A_g$. О скорости релаксационных процессов можно судить по относительной интенсивности линии ГЛ ($I(\nu_{12} \rightarrow 0) / I(0 \rightarrow \nu_{12}) \approx 0,33 \cdot 10^{-5}$). Учитывая среднее время жизни экситона относительно высвечивания ($\tau_0 \approx 2$ нсек [9]) получаем время жизни ν_{12} вибрана порядка 100 фемтосекунд (ширина линии ГЛ не противоречит этой оценке). Затронем вопрос о разделении "связанных" и "несвязанных" состояний экситона и внутреннего фонона¹⁾. Из-за неизменности частот внутримолекулярных колебаний при электронном переходе и малости стоксовых потерь, в антраcene не возникает зоны одночастичных возбуждений, отщепленной от двухчастотной зоны экситона и внутреннего фонона. Тем не менее в спектре двухчастичных возбуждений при безразмерном стоксовом сдвиге равном 0,4 (как это имеет место для ν_{12} колебания) и при ширине экситонной зоны $L \approx 100 \text{ см}^{-1}$, в спектре должен появиться максимум с шириной порядка 20 см^{-1} [10], чему соответствуют возникновение квазисвязанного состояния с характерным временем жизни порядка $0,25 \cdot 10^{-12}$ сек, что также неплохо согласуется с нашей оценкой. Наконец, отметим, что в случае $E_{\text{Возб}} \parallel \mathbf{a}$ (рис.2) вместо отдельных линий КР в спектре появляются широкие полосы с крутыми фиолетовыми краями (исключение составляет линия 1, которая соответствует КР от неполносимметричного колебания ν_{11}). Замечательным является однако совпадение таких фронтов полос с местоположением линий 4 и 6 КР в спектрах с $E_{\text{Возб}} \parallel \mathbf{b}$. Причины особенностей спектров с $E_{\text{Возб}} \parallel \mathbf{a}$ остаются пока неясными, возможно они связаны с взаимодействием **a**-поляритонов с акустическими фононами.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12 февраля 1979 г.

Литература

- [1] К. Rebane P. Saari J. Luminescence, 16, 223, 1978.
- [2] В.Л.Броуде, А.А. Максимов, И.И.Тартаковский. Письма в ЖЭТФ, 27, 424, 1977.
- [3] E.O.Schmid, H.Derner, G.Berthold. J. Raman Spectrosc., 4, 829, 1976.
- [4] П.М. Саари, Ю.Я.Кони, Э.А.Пентярв, А.Э.Сирк. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции пользователей семейством ЭВМ Наирри, май 1975, Харьков, 1975, стр.223.
- [5] E.S.Glockner. H.C.Wolf. Z. Naturforsch, A, 24, 943, 1969.

1) Авторы признательны Е.Ф.Шека за обращение нашего внимания на этот вопрос.

- [6] М.С.Бродин, М. А.Дудинский, С.В.Марисова. Оптика и спектроскопия, 31, 749, 1971.
- [7] J.Räsänen, F.Stenman. Spectrochim. Acta A, 29, 895, 1973.
- [8] К.К.Ребане, В.В.Хижняков. Кн. Дж. Бирман, Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел, т.2, Москва, 1978, Доп. II, стр.327.
- [9] М.Д.Галанин, М.И.Демчук, Ш.А.Хан-Магомедова, А.Ф.Чернявский, З.А.Чижикова. Письма в ЖЭТФ, 20, 210, 1974.
- [10] A.S.Davydov, A.A.Serikov. Phys. Stat. Sol., 42, 603, 1970.
-