

## ВЛИЯНИЕ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

М.Н. Сапожников, Е.А. Жуков

*Показано, что температурные зависимости относительной интегральной интенсивности, ширины и сдвига бесфононных линий в спектрах люминесценции перилена в кристаллах н-октана и н-гептана определяются взаимодействием электронного перехода с низкочастотными квазилокальными колебаниями.*

Квазилокальные колебания (КК), возникающие при введении примеси в кристалл, могут оказывать существенное влияние на различные физические характеристики кристалла /1/. В данной работе показано, что температурные зависимости интенсивности, ширины и сдвига бесфононных линий (БФЛ) в спектрах флуоресценции перилена в н-октане и н-гептане обусловлены взаимодействием с двумя квазилокальными колебаниями, которые проявляются в виде пиков на акустическом фонном крыле (ФК) при гелиевой температуре.

Растворы перилена в н-октане и н-гептане ( $C \approx 10^{-6}$  М) исследовались в оптическом гелиевом криостате CF 204 с регулировкой температуры от 4 до 300 К с точностью  $\pm 0,1$  К. Люминесценция возбуждалась азотным лазером ЛГ-21 (3371 Å) или ртутной лампой ДРШ-250 в области 365 нм и регистрировалась с разрешением 0,4 Å 500-канальным кремниевым видиконом SIT 500 на полихроматоре ВМ 50/50 (рис. 1 и 2) или ФЭУ на монохроматоре ТНР 1500 (уширение и сдвиг БФЛ на рис. 3). Точность измерения ширины и сдвига БФЛ равна  $\pm 0,2$  см $^{-1}$ . Относительная интегральная интенсивность БФЛ определялась с точностью  $\pm 0,03$ .

На рис. 1 показана температурная зависимость спектра флуоресценции перилена в н-октане в области вибронного перехода  $0 - 353$  см $^{-1}$ . Спектр состоит из узкой интенсивной вибронной БФЛ и примыкающего к ней с низкочастотной стороны широкого акустического ФК, на котором имеются два пика с частотами 22 и 72 см $^{-1}$  (рис. 2). Возможно, это пики КК, соответствующие вращательным колебаниям (либрациям) молекулы перилена в полости, образованной молекулами н-октана, как в случае пентацена в нафталине /2/. Эти пики могут быть также обусловлены внутримолекулярными колебаниями н-октана. Действительно, методом неупругого рассеяния нейтронов показано /3/, что фоннный спектр кристалла н-гептана при 100 К содержит пики на частотах 45, 72, 92, 112, 124, 145, 170, 184, 240 и 296 см $^{-1}$ , которые отнесены к изгибным колебаниям с изменением угла связи С-С-С и крутильным колебаниям вокруг связи С-С в углеродной цепочке н-гептана.

Видно, что с повышением температуры спектр уширяется, смещается в сторону высоких частот, и интенсивность его падает. Уменьшение интенсивности флуоресценции связано с уменьшением ее квантового выхода из-за увеличения вероятности безызлучательных переходов. Однако отношение интегральной интенсивности БФЛ к интенсивности всего спектра, определяющее вероятность бесфононного перехода, изменяется очень слабо. При повышении температуры от 4 до 50 К это отношение уменьшается от 0,71 до 0,62 (рис. 3а).

Согласно теории /1,4/, вероятность бесфононного перехода описывается фактором Дебая-Валлера:

$$a = \exp \left[ - \sum_s (V_s / \nu_s)^2 (2\bar{n}_s + 1) \right], \quad (1)$$

где  $V_s$  — коэффициенты при линейных членах в разложении гамильтониана электрон-фононного взаимодействия по нормальным координатам, определяющие изменение энергии системы из-за смещений положений равновесия ядер кристалла при фотопереходе;  $\nu_s$  — частота s-го колебания кристалла;  $\bar{n}_s = [\exp(h\nu_s/kT) - 1]^{-1}$  — среднее значение числа заполнения для s-го осциллятора.

Из (1) следует, что взаимодействие с акустическими фононами должно приводить к гораздо более сильному падению относительной интенсивности БФЛ, чем наблюдается в эксперименте (рис. 1 и 3а),

поскольку тепловое возбуждение акустических фононов начинается уже при очень низких температурах /5/. Слабое изменение  $a$  с температурой объясняется тем, что главную роль играет взаимодействие не с акустическими фононами, а с КК с частотами 22 и 72  $\text{см}^{-1}$ , тепловое возбуждение которых происходит при более высоких температурах. Действительно, экспериментальные данные на рис. 3а хорошо описываются формулой (1), учитывающей взаимодействие с КК с частотами  $\nu_1 = 22 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 72 \text{ см}^{-1}$ . При этом наилучшее соответствие с экспериментом получается при  $(V_1/\nu_1)^2 = 0,02$  и  $(V_2/\nu_2)^2 = 0,35$ , что дает  $V_1 = 3 \text{ см}^{-1}$  и  $V_2 = 43 \text{ см}^{-1}$ .

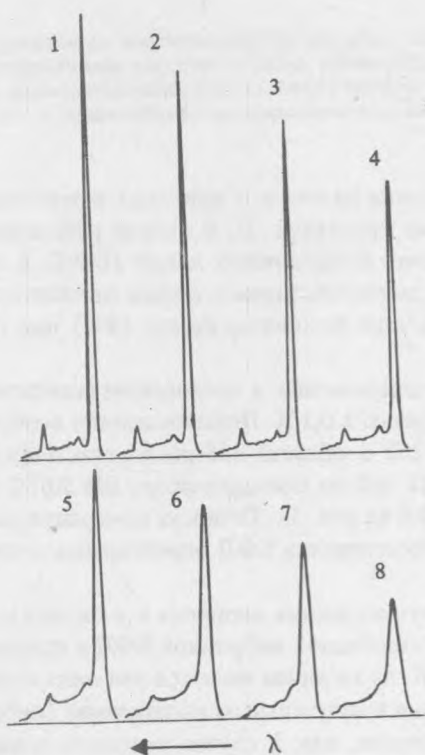


Рис. 1. Температурная зависимость спектра флуоресценции перилена в н-октано в области вибронного перехода 0–353  $\text{см}^{-1}$ : 1 ( $T = 4 \text{ К}$ , БФЛ 4519 А), 2 (6 К, 4519 А), 3 (11 К, 4518,95 А), 4 (16 К, 4518,8 А), 5 (26,4 К, 4518,2 А), 6 (31 К, 4517,9 А), 7 (36 К, 4517,6 А), 8 (48,5 К, 4516,6 А).

Рис. 3. Температурные зависимости относительной интегральной интенсивности, ширины и сдвига вибронной БФЛ в спектре флуоресценции перилена в н-октано. Кривая на рис. 3а построена по формуле (1), кривые 1 и 2 на рис. 3б по формулам (2) и (3). • – лоренцева компонента ширины БФЛ, + – наблюдаемый сдвиг БФЛ, ▲ – сдвиг БФЛ, вызванный тепловым расширением кристаллической решетки н-октана.

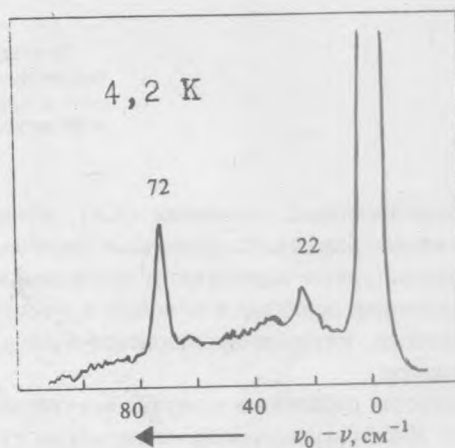
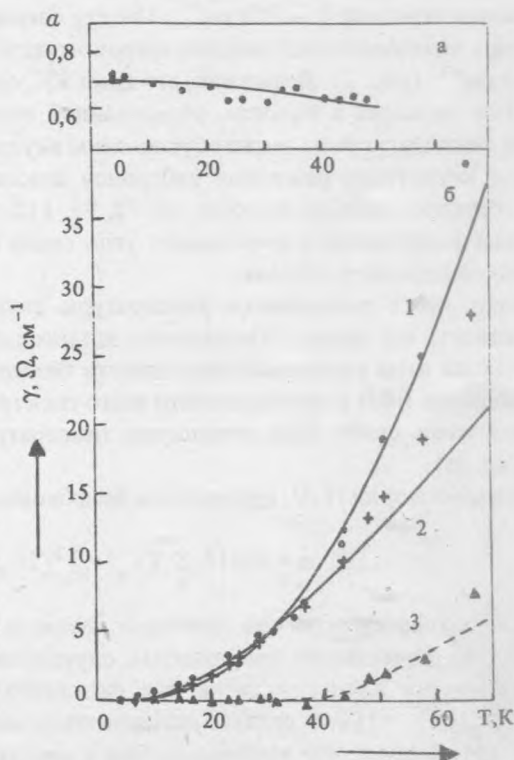


Рис. 2. Форма ФК в спектре флуоресценции перилена в н-октано в области вибронного перехода 0–353  $\text{см}^{-1}$ .



Ранее аналогичная слабая зависимость вероятности бесфононного перехода от температуры, объясняемая взаимодействием с локальными колебаниями, наблюдалась в спектре 1, 12-бензперилена в н-гексане /5/. Также слабо зависит от температуры и относительная интенсивность вибронной БФЛ ( $\lambda 4524 \text{ \AA}$ ) в спектре флуоресценции перилена в н-гептане, которая при повышении температуры от 4 до 40 К уменьшается от 0,53 всего лишь до 0,42 из-за взаимодействия с КК с частотами 21 и  $69 \text{ см}^{-1}$ .

Температурное уширение и сдвиг вибронной БФЛ в спектре перилена в н-октане также хорошо описываются взаимодействием с КК 22 и  $72 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3б). Уширение вызвано модуляцией частоты электронного перехода квазилокальными колебаниями /4/ и описывается формулой

$$\gamma(T) = \sum_s (V_{ss}^2 / \Gamma_s) \bar{n}_s (\bar{n}_s + 1), \quad (2)$$

где  $V_{ss}$  — коэффициенты при диагональных квадратичных членах в гамильтониане электрон-фононного взаимодействия, определяющие изменение частот колебаний решетки при фотопереходе;  $\Gamma_s$  — затухание квазилокального колебания.

Наилучшее согласие с экспериментом (кривая 1 рис. 3б) получается при  $V_{11}^2 / \Gamma_1 = 4 \text{ см}^{-1}$  и  $V_{22}^2 / \Gamma_2 = 50 \text{ см}^{-1}$  в формуле (2), т.е.  $V_{22} / V_{11} = 3,54$ . Это зафиксированное отношение мы использовали в формуле

$$\Omega(T) = \sum_s V_{ss} \bar{n}_s, \quad (3)$$

описывающей температурный сдвиг БФЛ /4/, и взяли  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma = 15 \text{ см}^{-1}$  как некоторую эффективную полуширину пиков КК 22 и  $72 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне температур 4–70 К. Тогда  $V_{11} = 7,75 \text{ см}^{-1}$  и  $V_{22} = 27,4 \text{ см}^{-1}$  и формула (3) с этими параметрами хорошо описывает сдвиг БФЛ в области температур от 4 до  $\sim 45 \text{ К}$  (кривая 2 рис. 3б). Затем экспериментальный сдвиг начинает превышать теоретический (3). Это объясняется тепловым расширением кристаллической решетки н-октана, вызванным ангармонизмом колебаний кристалла, как показали эксперименты /6/ по барическому сдвигу БФЛ в кристаллах нормальных парафинов. Сдвиг БФЛ, обусловленный ангармонизмом, показан кривой 3, аппроксимирующей точки, полученные вычитанием кривой 2 из экспериментальных значений сдвига. Производная от кривой 3 в области температур 45–70 К примерно равна  $0,2 \text{ см}^{-1} / \text{К}$  в полном соответствии с экспериментами по барическому сдвигу БФЛ в н-парафинах /6/.

Таким образом, впервые показано, что все температурные характеристики БФЛ в спектре примесного молекулярного кристалла определяются взаимодействием электронного перехода с квазилокальными колебаниями с учетом ангармонизма колебаний кристалла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М., Мир, 1968.
2. Hesselink W. H., Wiersma D. A. J. Chem. Phys., 73, 648 (1980).
3. Boutin H. et al. In: Inelastic Scattering of Neutrons, Proceedings of the Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons, Bombay, 1964, v. II, I.A.E.A., Vienna, 1965, p. 407.
4. Кривоглаз М. А. ФТТ, 6, 1707 (1964).
5. Sarozhnikov M. N. J. Chem. Phys., 68, 2352 (1978).
6. Лайсаар А. И., Мугра А. К.-Й., Сапожников М. Н. ФТТ, 16, 1155 (1974).

Поступила в редакцию 1 августа 1986 г.