Физика низких температур, 1995, т. 21, № 12, с. 1236–1240 УДК 536.48

Особенности низкотемпературной спектроскопии примесных центров с многоямным адиабатическим потенциалом

Ю. В. Малюкин, Н. Л. Погребняк, В. П. Семиноженко

Институт монокристаллов НАН Украины, Украина, 310001, г. Харьков, пр. Ленина, 60
E-mail: malyukin%isc.kharkov.@relay.ussr.eu.net

Статья поступила в редакцию 20 июня 1995 г., после переработки 3 августа 1995 г.

Представлены результаты по низкотемпературной спектроскопии двух разных примесных центров, характеризующихся многоямным адиабатическим потенциалом. Показано, что двухуровневые системы, связанные с многоямным адиабатическим потенциалом, могут проявляться в релаксационных процессах при условии их температурной активации в области температур низких по сравнению с дебаевской.

Приведено результати низькотемпературної спектроскопії двох різних домішкових центрів, які мають багатоямний адіабатичний потенціал. Показано, що двохрівневі системи, пов'язані з багатоямним адіабатичним потенціалом, проявлюються в релаксаційних процесах у випадку їх температурного збудження в області температур низьких порівняно з дебаївською.

Одно из фундаментальных отличий аморфных матриц от кристаллов связано с присутствием в них двухуровневых систем (ДУС), определяющих новый, специфический тип возбуждений [1,2]. В адиабатическом приближении ДУС возникают при условии, что какая-либо из колебательных координат обладает ангармонизмом, порождающим в простейшем случае двухъямный адиабатический потенциал. Два нижайших колебательных подуровня в каждой из ям адиабатического потенциала и представляют собой двухуровневую систему. Впервые модель ДУС была успешно применена для объяснения аномальных температурных зависимостей удельной теплоемкости и теплопроводности аморфных систем при низких температурах [3,4], а впоследствии было показано, что ДУС проявляются не только в интегральных характеристиках, а играют принципиальную роль в локальных взаимодействиях примесного центра, внедренного в аморфную матрицу [1,2].

Традиционно считалось, что кристаллическое состояние исключает возможность появления многоямного адиабатического потенциала и связанной с ним ДУС. Но в последнее время идея многоямного адиабатического потенциала неоднократно привлекалась для объяснения мультиплетной структуры и дефазировки электронных переходов примесных молекулярных кристаллов [5–10].

В настоящей работе даны примеры многоямного адиабатического потенциала и ДУС, которые наблюдались по оптическим спектрам и кинетике люминесценции в двух примесных молекулярных кристаллах. Показано, что роль ДУС в релаксационных процессах существенно зависит от соотношения между энергетическим интервалом ДУС и температурой.

1. Техника эксперимента

Спектральные и кинетические исследования были проведены на спектрофлуориметре, основу которого составляли решеточный монохроматор МДР-23 и квазинепрерывные пикосекундные YAG-лазер, Ar-лазер и синхронно-накачиваемый лазер на красителе родамин-6Ж. Система регистрации свечения работала в режиме время-коррелированного счета фотонов. Лазерные системы генерировали импульсы в диапазоне $(0{,}05–0{,}1)\cdot 10^{-9}$ с, а общая аппаратная функция спектрофлуориметра (включая систему регистрации) составляла $(0{,}25–0{,}3)\cdot 10^{-9}$ с. Для получения температур в диапазоне 1,5–60 K использовалось два оптических гелиевых криостата. В одном из них образцы находились в непосредственном контакте с криогенной жидкостью, и изменение температуры в диапазоне 1,5–4,2 K достигалось откачкой паров гелия. В другом криостате образцы находились в парах гелия, и температура могла изменяться в диапазоне 5–60 K путем нагрева образцов.

Примесные молекулярные кристаллы бензойной кислоты (БК) с молекулами тиоиндиго, а также п-терфенила (ПТ) с молекулами нафтацена были выращены С. В. Будаковским в Институте монокристаллов НАН Украины.

© Ю. В. Малюкин, Н. Л. Погребняк, В. П. Семиноженко, 1995

2. Экспериментальные результаты

В чистых кристаллах БК основным структурным элементом является димер, состоящий из двух молекул БК (рис. 1), объединенных водородной связью. Наличие водородной связи с неоднозначным положением протона приводит к существованию двух таутомерных форм, которые в газовой фазе энергетически были бы неразличимы, но в кристалле имеют разную энергию [11,12]. Этим двум формам соответствует разная относительная ориентация бензольных колец в димере БК (рис. 1).

Интересным оказалось то, что молекулы тиоиндиго (рис. 1), внедренные в кристалл БК и образующие раствор замещения (молекула тиоиндиго замещает один димер БК), могут служить зондами для детектирования движения протонов в димерах БК [7]. В [7] было показано, что расположенные в одной плоскости молекула тиоиндиго и два соседних димера БК (рис. 1) вследствие небольшого вращения бензольных колец в димерах порождают четыре возмущенных электронных состояния молекулы тиоиндиго, два из которых совпадают по энергии. Это и объясняет мультиплетную структуру низкотемпературных спектров поглощения и люминесценции молекул тиоиндиго в кристалле БК (рис. 2). Фактически эти спектры состоят из трех идентичных спектров A, B и C, сдвинутых относительно друг друга на величину 33 $см^{-1}$.

Кинетики свечения, снятые в отдельных спектральных линиях соответствующего мультиплета, носят специфический характер (рис. 3). Видно, что на начальной стадии для кинетики A (снятой для более высокочастотной компоненты мультиплета) характерен быстрый спад, а для B, наоборот, имеется нарастание. Указанные свойства сохраняются для всех мультиплетов, наблюдаемых в спектре люминесценции [13].

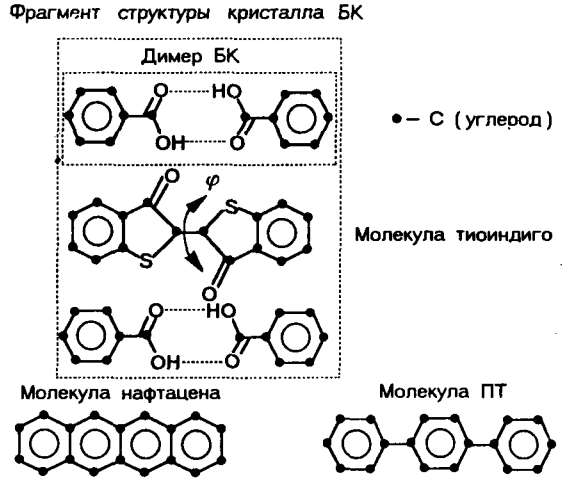

Рис. 1. Структурные формулы исследуемых в работе молекул.

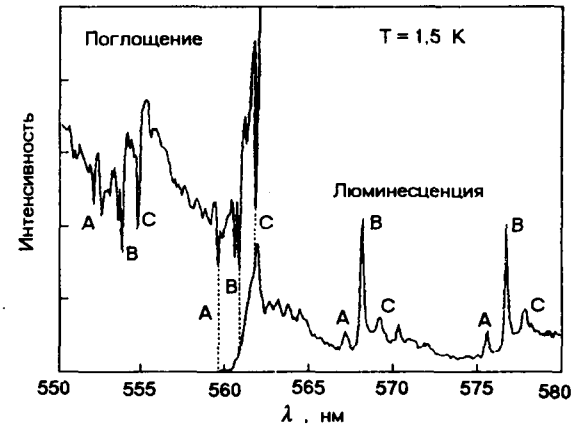

Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции молекул тиоиндиго в кристаллах БК (концентрация молекул тиоиндиго 0,03 мол.%). Повторение мультиплетов связано с внутримолекулярными колебаниями.

При исследовании спектров люминесценции, разрешенных во времени, было установлено [10], что по мере сокращения временного интервала регистрации спектральные сателлиты выравниваются по интенсивности и несколько изменяют свое спектральное положение. Сокращение временного интервала регистрации спектра до $0{,}1 \cdot 10^{-9}$ с привело к достаточно неожиданному результату, а именно: в спектре люминесценции наблюдалась практически только одна низкочастотная спектральная компонента мультиплета (рис. 4).

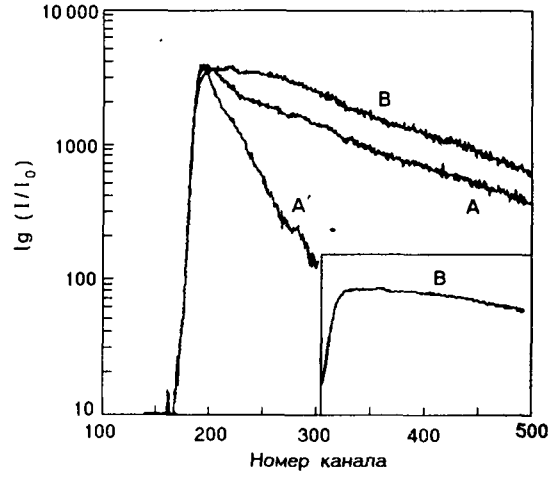

Рис. 3. Кинетики свечения молекул тиоиндиго (10^{-10} с/канал): λ_{exc} = 488 нм, λ_r = 575,6 нм (A); λ_{exc} = 488 нм, λ_r = 576,7 нм (B); λ_{exc} = 560 нм, λ_r = 575,6 нм (A'). На вставке приведен начальный участок кинетики B.

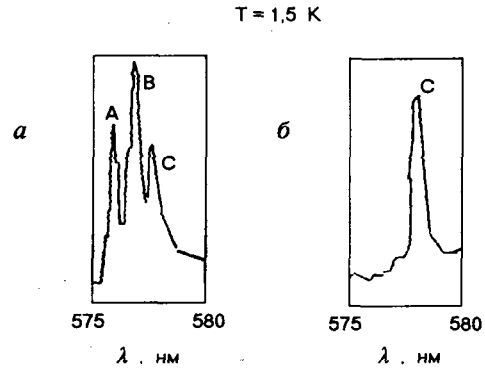

Рис. 4. Участки спектра свечения молекул тиоиндиго, разрешенные во времени при разных временах экспозиции (λ_{exc} = 265 нм): Δt = 400 пс (*а*); Δt = 100 пс (*б*).

Мультиплетная структура электронных спектров нафтацена в кристалле ПТ, в отличие от молекул тиоиндиго, наблюдалась только в люминесценции (рис. 5) и ранее обсуждалась в ряде публикаций [6,14–17]. Изменение длины волны возбуждения приводило к трансформациям в спектре люминесценции нафтацена. На рис. 5 приведены спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 488 нм (вблизи 0—0 перехода молекул нафтацена) и на длине волны 265 нм.

В наших экспериментах исследована кинетика свечения нафтацена в соответствующих спектральных компонентах мультиплета при двух указанных способах возбуждения в широком интервале температур (рис. 6). Кинетика свечения всегда имела моноэкспоненциальный характер затухания и зависела от способа возбуждения. При возбуждении на длине волны 488 нм, когда спектр свечения выглядел наиболее простым (рис. 5), кинетики свечения для *B*- и *C*-компонент соответствующего мультиплета были идентичны и характеризовались константой $7{,}1 \cdot 10^7$ с$^{-1}$. При использовании возбуждения на длине волны 265 нм, когда спектр свечения усложнялся (рис. 5), кинетики свечения менялись. Для спектра *A* моноэкспоненциальная кинетика затухания свечения характеризовалась константой $1{,}33 \cdot 10^8$ с$^{-1}$, а для спектров *B* и *C* соответственно $1{,}23 \cdot 10^8$ с$^{-1}$. Изменение температуры в интервале 1,5–50 K не приводило к изменениям в кинетике затухания свечения молекул нафтацена.

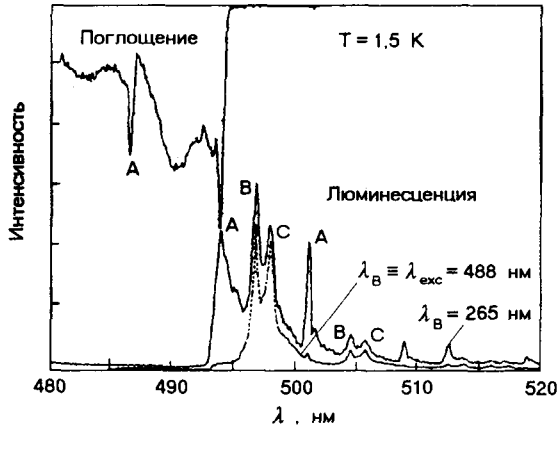

Рис. 5. Спектры поглощения и люминесценции молекул нафтацена в кристалле ПТ (концентрация молекул нафтацена 0,03 мол.%). Повторение мультиплетов в спектре люминесценции связано с внутримолекулярными колебаниями.

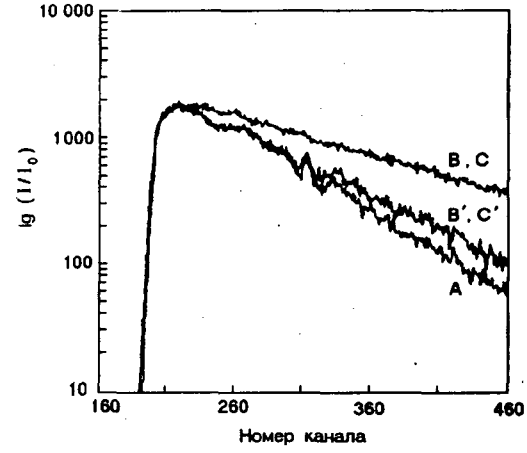

Рис. 6. Кинетики свечения молекул нафтацена (10^{-10} с/канал): λ_{exc} = 265 нм, λ_r = 493,8 нм (*A*); λ_{exc} = = 488 нм, λ_r = 496,7 нм и 498,8 нм (*B*, *C*); λ_{exc} = 265 нм, λ_r = = 496,7 и 497,8 нм (*B'*, *C'*).

3. Интерпретация экспериментальных результатов

Приведенные выше спектральные и кинетические особенности, наблюдаемые в спектрах поглощения, флуоресценции и кинетике свечения молекул тиоиндиго и нафтацена, могут быть объяснены на основе предположения о многоямности их адиабатического потенциала. Однако сложные адиабатические потенциалы этих молекул принципиально отличаются друг от друга.

Фактически адиабатический потенциал молекул тиоиндиго обладает тремя минимумами в основном S_0 и возбужденном S_1 состояниях в соответствии с тремя возможными конфигурациями двух димеров БК, возмущающих электронное состояние молекулы. Колебательная координата, порождающая многоямный адиабатический потенциал (рис. 7), представляет собой угол поворота φ вокруг центральной C=C связи молекулы тиоиндиго (рис. 1). Однако сами колебательные частоты, связанные с φ, не проявляются в электронно-колебательных спектрах (рис. 2), так как с

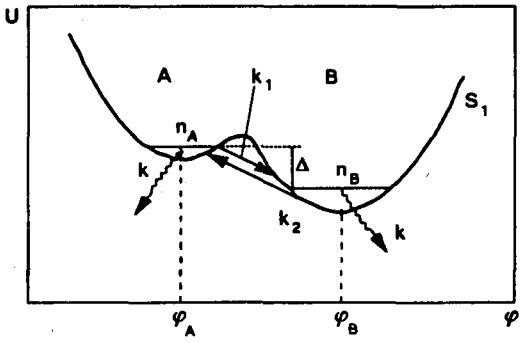

Рис. 7. Схема двухъямного адиабатического потенциала, соответствующего *A*- и *B*-мультиплетным составляющим в спектре тиоиндиго и нафтацена: k — константа, описывающая излучательную релаксацию населенностей в ямах адиабатического потенциала; k_1 и k_2 — константы, описывающие межъямную релаксацию населенностей; Δ — энергетический зазор между нулевыми колебательными подуровнями; n_A, n_B — населенности соответствующих подуровней; φ — обобщенная координата, соответствующая многоямному адиабатическому потенциалу.

φ ассоциируется неполносимметричное колебание. В силу того что частота наименьшего внутримолекулярного колебания тиоиндиго составляет 233 $см^{-1}$ [13], при температуре 1,5 К оказываются заселенными только нулевые колебательные подуровни. Поэтому мы полагаем, что специфический вид кинетик свечения (рис. 3) связан с межъямной релаксацией возбуждений, т.е. с релаксацией по координате φ (рис. 7).

Для более детального анализа кинетики свечения молекул тиоиндиго рассмотрим модельную систему уровней (рис. 7), описывающую релаксацию населенностей в двух ямах адиабатического потенциала. По условию эксперимента длительностью возбуждающего лазерного импульса пренебрегаем. В таком случае систему кинетических уравнений запишем в виде

$$\dot{n}_A = -(k + k_1)\, n_A + k_2\, n_B\,,$$
$$\dot{n}_B = -(k + k_2)\, n_B + k_1\, n_A\,. \qquad (1)$$

В общем случае решение системы (1) имеет вид

$$n_A = \alpha(k_2/k_1)\exp(-\gamma_1 t) + \beta\exp(-\gamma_2 t)\,,$$
$$n_B = \alpha\exp(-\gamma_2 t) - \beta\exp(-\gamma_1 t)\,, \qquad (2)$$

где $\gamma_1 = k$; $\gamma_2 = k + k_1 + k_2$; α и β — произвольные константы.

Из принципа детального равновесия следует, что

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp(-\Delta/T)\,, \qquad (3)$$

где Δ определено на рис. 7; T — температура.

Особо следует подчеркнуть, что двухэкспоненциальный закон затухания свечения из состояния A сохраняется лишь в том случае, когда $k_2 \neq 0$. Знак «минус» перед короткой экспонентой отражает эффект первоначального нарастания в кинетике изменения n_B и соответствующей интенсивности свечения.

Экспериментальные кривые, приведенные на рис. 3, хорошо аппроксимируются выражениями (2) при следующих значениях соответствующих постоянных: $\gamma_1 = 7{,}46 \cdot 10^7\ с^{-1}$; $\gamma_2 = 7{,}76 \cdot 10^8\ с^{-1}$; $\alpha = 0{,}612$; $\beta = 0{,}388$ ($\lambda_{exc} = 488$ нм). При селективном возбуждении свечения в области 0—0 перехода молекул тиоиндиго кинетика свечения для высокочастотной компоненты мультиплета A становилась одноэкспоненциальной с $\gamma_2 = 5{,}12 \cdot 10^8\ с^{-1}$ (рис. 3), следовательно, $k_2 = 0$ ($\lambda_{exc} = 560$ нм). Возрастание кванта энергии возбуждающего фотона приводило к тому, что кинетика свечения A приобретала выраженный двухэкспоненциальный характер, а это означает, что $k_2 \neq 0$. С учетом соотношения (3), это, по-видимому, можно связать с локальным нагревом области кристалла вблизи примесного центра за счет энергии, выделяемой в результате безызлучательной релаксации. Из найденных при разных способах возбуждения люминесценции значений констант γ_1 и γ_2 молекул тиоиндиго следует, что $k_2/k_1 = 0{,}58$ и с учетом (3) при $\Delta = 33\ см^{-1}$ получаем температуру локального нагрева равную 50 К.

Из проведенного выше анализа следует важное заключение: с многоямным адиабатическим потенциалом молекулы тиоиндиго в кристалле БК связаны ДУС, ответственные за релаксацию населенностей в состоянии S_1 между ямами адиабатического потенциала.

Спектры свечения в пределах компонент A и B, разрешенные во времени с экспозицией $0{,}4 \cdot 10^{-9}$ с и больше, качественно согласуются со схемой уровней, приведенной на рис. 7. Но при дальнейшем сокращении времени экспозиции до $0{,}1 \cdot 10^{-9}$ с в спектре свечения начинает преобладать самая низкочастотная компонента C (рис. 4,*б*). Поведение компоненты C в рамках данной схемы не находит объяснения. Интерпретация этого результата требует усложнения схемы и дополнительных предположений, которые в данной статье мы приводить не будем.

Для объяснения особенностей свечения молекул нафтацена ранее использовались три предположения: существование в кристалле ПТ разных примесных центров нафтацена [14,15]; образование эксиплекса в возбужденном состоянии молекулы нафтацена [16]; существование многоямного ади-

абатического потенциала для S_0 и S_1 состояний молекулы нафтацена [6]. Мы полагаем, что полученная нами из кинетик свечения дополнительная информация, а также факт наблюдения в спектре люминесценции ряда полос, полностью отсутствующих в спектре поглощения молекул нафтацена, позволяют провести рассмотрение в рамках модели образования эксиплекса [16]. На формальном уровне релаксационному процессу образования эксиплекса соответствует двухъямный адиабатический потенциал, возникающий в возбужденном состоянии S_1 молекул нафтацена (рис. 7). Однако, в отличие от молекул тиоиндиго, для молекул нафтацена мы не можем указать микроскопическую природу обобщенной координаты φ, так как образование эксиплекса может происходить и за счет сближения центров тяжести молекул нафтацена и ПТ, и за счет взаимного разворота их плоскостей. Согласно модели эксиплекса, спектр A соответствует свечению молекул, не образовавших эксиплекс, а спектры B и C соответствуют свечению эксиплекса.

Одноэкспоненциальный характер затухания в спектре A (так же, как и в спектрах B и C) (рис. 6) говорит о том, что константа обратных переходов k_2 (рис. 7) равна нулю. Это также подтверждается независимостью кинетики свечения нафтацена от температуры. Следовательно, отличительной чертой многоямного адиабатического потенциала для молекул нафтацена является достаточно большая величина параметра Δ, при которой всегда выполняются условия $kT \ll \Delta$ и $k_2 = 0$. Отсутствие обратных переходов означает отсутствие возбуждений, связанных с ДУС, и в случае молекул нафтацена в низкотемпературных релаксационных процессах ДУС вообще проявляться не будут.

Наблюдаемое сокращение времени высвечивания молекул нафтацена в B- и C-составляющих мультиплета не сопровождается их спектральными сдвигами. Поэтому можно предположить, что это сокращение связано с появлением дополнительного канала безызлучательной релаксации возбужденных молекул нафтацена, связанного с локальным нагревом за счет выделения энергии стоксовых потерь.

Заключение

Как правило, применение модели многоямного адиабатического потенциала для объяснения тех или иных особенностей спектральных и кинетических характеристик примесного центра в аморфной или кристаллической матрице осуществляется без конкретизации конфигурационной координаты, соответствующей многоямному адиабатическому потенциалу. Но как показано выше на примере примесного молекулярного кристалла БК с молекулами тиоиндиго, такое соответствие удается установить. В любом случае для успешного исследования релаксационных проявлений ДУС их параметр Δ должен обеспечить возможность тепловой активации ДУС в области температур низких по сравнению с дебаевской. В области температур сравнимых с дебаевской вклад ДУС трудно выделить на фоне вклада фононов. В связи с этим заметим, что основные эксперименты по исследованию дефазировки оптических переходов, связанной с ДУС, выполнены в области низких и сверхнизких [1,2] температур.

1. I. S. Osad'ko, *Phys. Rep.* **206**, 45 (1991).
2. Hans C. Meijers and Douwe A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **101**, 6927 (1994).
3. P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
4. W. A. Philips, *J. Low. Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
5. И. С. Осадько, в сб.: *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах*, В. М. Агранович, Р. М. Хохштрассер (ред.), Наука, Москва (1987), с. 263.
6. И. Н. Чуканова, *ЖПС* **42**, 1014 (1985).
7. G. R. Holtom, H. P. Trommsdorff, and R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 44 (1986).
8. J. L. Skinner and H. P. Trommsdorff, *J. Chem. Phys.* **89**, 897 (1988).
9. О. Н. Коротаев, И. П. Калмыков, М. Ф. Щанов, В. П. Карпов, Э. Д. Годяев, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 417 (1992).
10. А. Н. Лебеденко, Ю. В. Малюкин, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 20 (1993).
11. F. Graf, R. Meyer, T.-K. Ha, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **75**, 2914 (1981).
12. B. H. Meyer, F. Graf, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **76**, 767 (1982).
13. А. Н. Лебеденко, Ю. В. Малюкин, *УФЖ* **38**, 1321 (1993).
14. G. J. Small, *J. Chem. Phys.* **52**, 656 (1970).
15. G. J. Small, *J. Chem. Phys.* **58**, 2015 (1973).
16. Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, А. П. Подгорный, И. Н. Чуканова, *ЖПС* **26**, 58 (1977).
17. A. Kruger, G. Kraschi, and D. Schmid, *J. Luminescence* **45**, 176 (1990).

Peculiarities of low-temperature spectroscopy of dopant centres with a multiwell adiabatic potential

Yu. V. Malyukin, N. L. Pogrebnyak, and V. P. Seminozhenko

Results are presented on low-temperature spectroscopy of two different dopand centres characterized by a multiwell adiabatic potential. It is shown that two-level systems associated with a muliwell adiabatic potential can be manifested in relaxation processes, if they are temperature-activated in the range lower than the Debye temperature.