

ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ СПЕКТРА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ ОТ ВРЕМЕНИ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

М.Н. Сапожников

Рассчитано изменение формы спектра люминесценции примесных центров в твердом теле в процессе селективного лазерного возбуждения, вызванное выжиганием примесных центров. Эффект продемонстрирован на примере содержащего магний порфирина в этаноле и использован для определения однородного спектра.

В /1/ теоретически показано, что выжигание примесных центров при селективном лазерном возбуждении люминесценции приводит к сильному изменению формы регистрируемого спектра. В результате спектр в процессе возбуждения все более отличается от истинного однородного спектра. Это обстоятельство, так же как зависимость формы спектра от частоты возбуждения /1-3/, необходимо учитывать в экспериментах по селективному возбуждению люминесценции.

Ниже этот эффект исследован для содержащего магний порфирина (Mg-П) /2/ в этаноле и использован для определения однородного спектра. Люминесценция растворов Mg-П ($C \approx 10^{-4}$ М) в гелиевом криостате CF 104 возбуждалась лазером на красителе CR-599-03 с шириной линии 10^{-3} Å и регистрировалась видеодикомом SIT 500 на полихроматоре THR 1500 с разрешением 0,5 Å.

Выжигание провала под действием лазерного облучения наблюдается во многих примесных системах (молекулах /4/, ионах /5/ и центрах окраски /6/ в кристаллических и аморфных матрицах) и вызвано индуцируемой лазером фотохимической реакцией (диссоциацией, ионизацией, таутомеризацией и др.) в примесных центрах или перестройкой окружения центров.

Нестационарный спектр люминесценции неоднородного ансамбля примесных центров в твердом теле при селективном возбуждении в случае выжигания центров имеет вид:

$$F(\nu - \nu_{\text{Л}}, t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, t) E(\nu - \nu_0) d\nu_0, \quad (1)$$

где $E(\nu - \nu_0) = a_2 z_2(\nu - \nu_0) + (1 - a_2) p_2(\nu - \nu_0 + \Delta_2)$ - однородный спектр люминесценции, состоящий из бесфононной линии (БФЛ) $a_2 z_2$ и фононного крыла (ФК) $(1 - a_2) p_2$; a_2 - фактор Дебая - Валлера; Δ_2 - стоксов сдвиг; $N(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, t)$ - нестационарная функция неоднородного распределения (ФНР) подсистемы люминесцирующих центров, возбуждаемых лазером на частоте $\nu_{\text{Л}}$. Эта функция определяет изменение спектра (1) во времени. Ее свойства изучены в /1/. В наиболее общем случае выжигания при наличии обратной реакции ФНР имеет вид:

$$N(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, t) = \frac{N(\nu_0)}{C_1 + C_2} \frac{A(\nu_0 - \nu_{\text{Л}})}{A(0)} (C_1 \exp[-(C_1 + C_2)t] + C_2), \quad (2)$$

где $N(\nu_0)$ - ФНР полного ансамбля примесных центров по частотам БФЛ ν_0 ; $C_1 = J \sigma_z \varphi A(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}) / A(0)$ и C_2 - скорости реакции выжигания провала и обратной реакции; J - плотность мощности излучения лазера; σ_z - сечение поглощения примесного центра в максимуме БФЛ; φ - квантовый выход реакции выжигания провала; $A(\nu - \nu_0) = a_1 z_1(\nu - \nu_0) + (1 - a_1) p_1(\nu - \nu_0 - \Delta_1)$ - однородный спектр поглощения. Выражение (2) получено для четырехуровневой схемы выжигания провала в квазистационарном приближении.

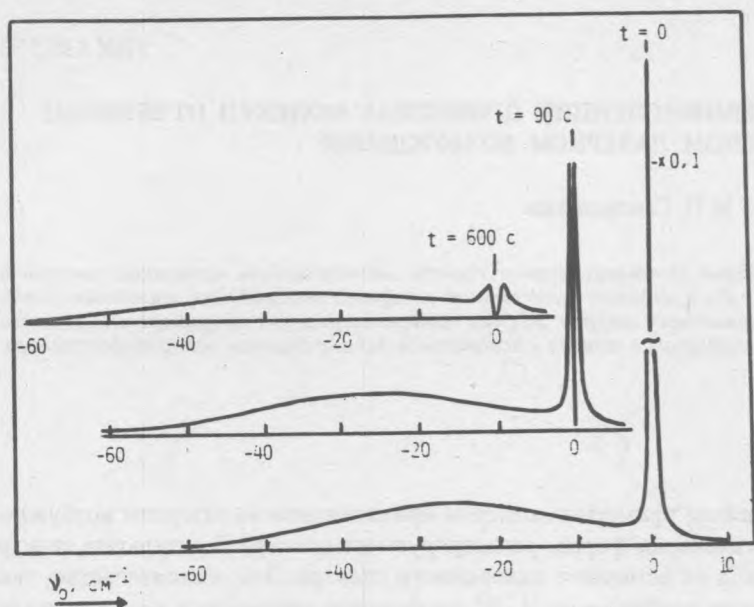


Рис. 1. Изменение формы ФНР (2) в процессе выжигания провала. Параметры модели: БФЛ $a_1 z_1$ — лоренциан с полушириной $\gamma_1 = 0,1 \text{ см}^{-1}$, ФК $(1 - a_1) p_1$ и ФНР $N(\nu_0)$ — гауссианы с полуширинами 20 и 50 см^{-1} соответственно, $\Delta_1 = 30 \text{ см}^{-1}$, $a_1 = 0,4$, $J\sigma_z\varphi = 0,074 \text{ с}^{-1}$, $C_2 = 0$, $\nu_L = 0$.

Изменение формы ФНР в процессе возбуждения люминесценции показано на рис. 1. Она состоит из узкого резонансного пика на частоте ν_L , описывающего подсистему центров, выжженных селективно через узкие БФЛ, и широкой полосы, соответствующей центрам, выжженным неселективно через широкие ФК. С увеличением времени интенсивность пика быстро падает из-за быстрого селективного выжигания центров. Поскольку скорость выжигания в максимуме пика гораздо выше, чем на его крыльях, то форма пика изменяется, все более отклоняясь от исходной лоренцевой, и через некоторое время в пике выжигается провал.

Дифференцируя (2) по ν_0 , получаем положения максимумов двух новых пиков, образовавшихся в результате выжигания провала в пике ФНР. Для лоренцева контура БФЛ положения этих максимумов изменяются во времени по закону $\nu_{1,2} = \nu_L \pm \gamma_1 \sqrt{J\sigma_z\varphi t - 1}$. Из этой формулы видно, что провал в пике ФНР (2) начинает выжигаться при $t > 1/J\sigma_z\varphi$. Интенсивность широкой полосы ФНР за время выжигания на рис. 1 изменяется мало.

На рис. 2а показано соответствующее изменение формы спектра люминесценции (1). Поскольку интенсивность неселективного вклада $F_{pz} + F_{pp} / 1-3/$ в спектр (1) изменяется мало (в данном случае за 90 с возбуждения эта величина уменьшается всего лишь на 7%), а селективный вклад $F_{zz} + F_{zp}$ уменьшается очень сильно (в 9 раз), то, вычитая из верхнего спектра ($t = 0$) нижний ($t = 90 \text{ с}$), получаем с высокой точностью однородный спектр люминесценции. При этом пренебрегается изменением ширины и расщеплением узкого пика ФНР (2) по сравнению с шириной однородной вибронной БФЛ при возбуждении люминесценции в области 0—0 перехода и регистрации на вибронном переходе /2/.

Изменение формы спектра люминесценции Mg—П в течение лазерного возбуждения показано на рис. 2б. Видно, что в процессе возбуждения относительная интенсивность БФЛ падает. При этом эффективный фактор Дебая — Валлера /1-3/ уменьшается от 0,18 до 0,11. Вычитая из первого спектра (6 с) последний (90 с), получаем однородный спектр люминесценции, из которого следует что истинный фактор Дебая — Валлера $a_2 = 0,41$, что соответствует ранее полученному значению /2/. Этот способ был также использован для определения однородного спектра перилена /7/.

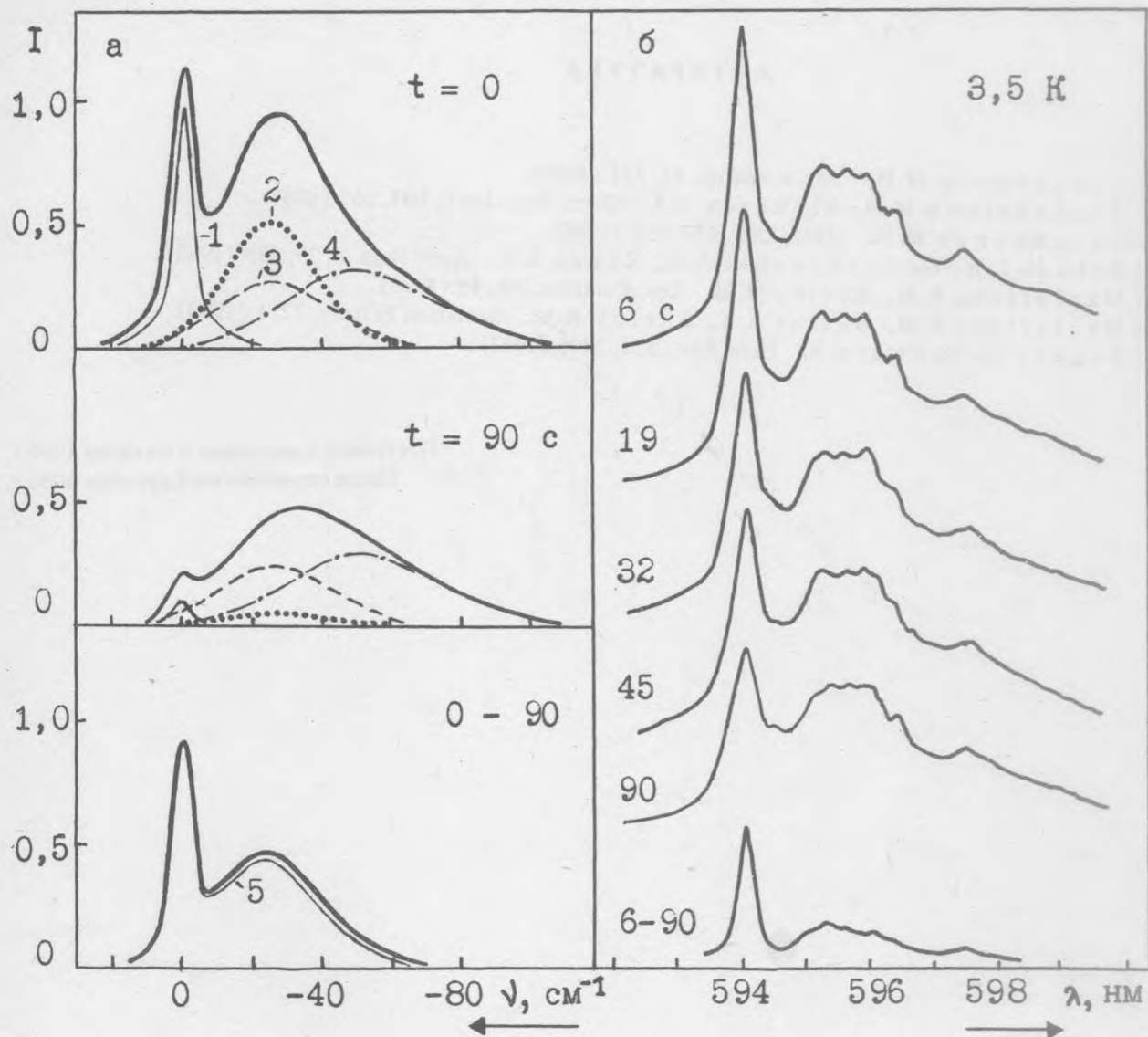


Рис. 2 а) Изменение формы селективно возбуждаемого спектра люминесценции из-за выжигания провала. Параметры модели: БФЛ $a_2 z_2$ - лоренциан с полушириной 3 см^{-1} , ФК $(1 - a_2) p_2$ - гауссиан с полушириной 15 см^{-1} , $\Delta_2 = 25 \text{ см}^{-1}$, $a_2 = 0,4$. Остальные параметры те же, что на рис. 1. Кривые 1-4 соответственно F_{zz} , F_{zp} , F_{pz} , F_{pp} /1-3/; кривая 5 - спектр, пропорциональный свертке z_1 и E . Нижняя кривая - разность спектров при $t = 0$ и 90 с , примерно равная однородному спектру. б) Изменение формы спектра люминесценции Mg-П в этаноле в области 0-0 перехода в процессе селективного возбуждения лазером на красителе в области вибронной полосы на 570 нм . Плотность мощности излучения на образце 70 мВт/см^2 . Внизу показан однородный спектр, полученный вычитанием последнего спектра (90 с) из первого (6 с). Каждый спектр регистрировался за $3,2 \text{ с}$ (100 накоплений сигнала на мишени видикона).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапожников М. Н. *Опт. и спектр.*, **61**, 331 (1986).
2. Sapozhnikov M. N., Alekseev V. I. *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 265 (1984).
3. Сапожников М. Н. *ДАН СССР*, **287**, 839 (1986).
4. Rebane L. A., Gorokhovskii A. A., Kikas J. V. *Appl. Phys. B*, **29**, 235 (1982).
5. Macfarlane R. M., Shelby R. M. *Opt. Commun.*, **45**, 46 (1983).
6. Macfarlane R. M., Harley R. T., Shelby R. M. *Radiation Effects*, **72**, 1 (1983).
7. Bogner U., Schwarz R. *Phys. Rev.*, **B24**, 2846 (1981).

Поступила в редакцию 9 октября 1986 г.
После переработки 3 декабря 1986 г.