

УДК 535.34

КИНЕТИКА ВЫЖИГАНИЯ СТАБИЛЬНОГО ПРОВАЛА В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

М. А. Дробижев, А. В. Новиков, М. Н. Сапожников

Впервые обнаружено выжигание стабильных провалов в спектре поглощения раствора N, N' -диоктадецилтиадикарбоцианина тетрафторбората при 5 К под действием монохроматического лазерного облучения. Изучены особенности кинетики выжигания бесфононного и фононного провалов.

Лазерный метод выжигания стабильного провала в спектре поглощения в настоящее время является наиболее эффективным методом исследования однородных спектров многоатомных молекул и ионов в аморфных и кристаллических матрицах в условиях большого неоднородного уширения [1].

В данной работе изучена кинетика выжигания провалов в спектре N, N' -диоктадецилтиадикарбоцианина тетрафторбората (ДТДКЦ). Растворы ДТДКЦ в смесях этиленгликоля с этанолом в соотношениях 1:1, 2:1 и 4:1 исследовались в оптическом гелиевом криостате при 5 К. Провалы выжигались перестраиваемым лазером на красителе родамин 6G, накачиваемым непрерывным аргоновым лазером (область перестройки лазера 570 – 630 нм, ширина линии генерации 0,07 см⁻¹). Спектры регистрировались на двойном монохроматоре с обратной линейной дисперсией 5 Å/мм.

Спектр поглощения при 5 К состоит из одной широкой полосы с полушириной примерно 500 см⁻¹ и максимумом на 617 нм (рис. 1). Оптическая плотность в максимуме поглощения составляла 0,4–1,0 при толщине кюветы 2 мм.

На рис. 1 показаны спектры пропускания образца, полученные в процессе выжигания провала на длине волны 6174 Å при различных временах облучения. Видно, что сначала выжигается узкий провал на частоте лазера, а затем с длинноволновой стороны от него появляется и растет широкий провал. Наблюдаемые особенности хорошо описываются модельными расчетами [2–4]. Узкий бесфононный провал обусловлен селективным

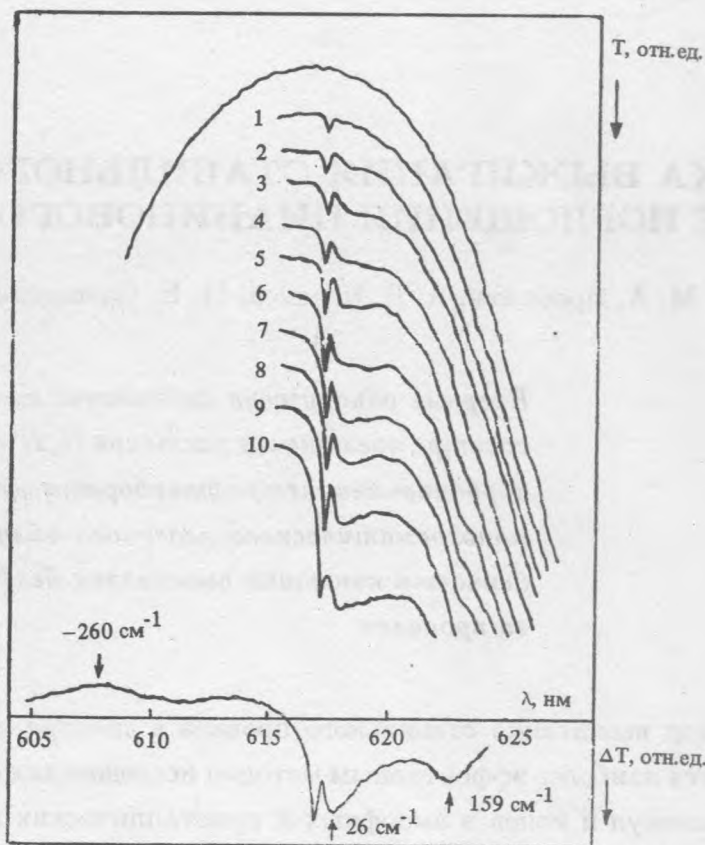


Рис. 1. Выжигание провала в спектрах пропускания раствора ДТДКЦ в смеси этиленгликоля с этанолом (4:1). Спектры смещены друг относительно друга по вертикали для наглядности. Оптическая плотность образца в максимуме полосы поглощения (верхняя кривая) равна 1. Провал выжигался на длине волны 6147 \AA . Плотность мощности лазерного излучения на образце равна 30 мВт/см^2 (спектры 1 - 7) и 80 мВт/см^2 (спектры 8 - 10). Времена выжигания $t = 35, 185, 305, 605, 905, 1505, 2105, 2285, 2525$ и 3425 с (спектры 1 - 10). Внизу - разность спектра при $t = 2285 \text{ с}$ и исходного спектра.

выжиганием молекул через бесфононные линии (БФЛ), а широкий провал возникает в результате неселективного выжигания других молекул из неоднородного ансамбля, поглощающих излучение через широкие фононные крылья (ФК) в однородном спектре поглощения. Поскольку сечение поглощения через БФЛ на несколько порядков выше, чем через ФК, то бесфононный провал выжигается быстрее и глубина его перестает расти в результате насыщения, в то время как фононный провал продолжает увеличиваться (рис. 1).

На вставке также показан спектр провала, полученный вычитанием исходного спектра образца из его спектра после облучения. Видно, что спектр фоновый провала имеет два максимума на расстояниях 26 и 159 см^{-1} от бесфонового провала. Кроме того, с коротковолновой стороны наблюдается увеличение поглощения по сравнению с исходным, которое, возможно, обусловлено образующимся фотопродуктом. Провал существует при 5 K не менее часа, его можно стирать, нагревая образец примерно до 35 K, и выжигать вновь.

Контур бесфонового провала был отдельно исследован при малых дозах облучения, исключаяющих его уширение за счет насыщения (плотность мощности излучения на образце составляла 18 мВт/см^2 , а время выжигания не превышало 40 с). Форма провала хорошо описывается функцией Фойгта с полушириной 2 см^{-1} . Это соответствует фойгтовскому контуру однородной БФЛ с полушириной 1,6 см^{-1} и лоренцевской и гауссовой составляющими с полуширинами $\gamma = 0,2$ и $\delta = 0,9 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Довольно большая ширина провала по сравнению с наблюдаемой при 4 K в других молекулах ($\sim 0,1 - 0,5 \text{ см}^{-1}$) [1], возможно, вызвана его уширением в результате эффекта триплетного "узкого горла" [5]. Оценка показывает, что в наших условиях этот эффект может приводить к уширению провала в 3-5 раз.

Константы скоростей выжигания через БФЛ (k_z) и через ФК (k_p) были определены из кинетики уменьшения интенсивности люминесценции ДТДКЦ в процессе возбуждения лазером в максимуме полосы поглощения. Интенсивность люминесценции регистрировалась в максимуме полосы на 6245 Å, плотность мощности лазерного излучения на образце составляла 130 мВт/см^2 .

Падение интенсивности люминесценции обусловлено выжиганием в спектре поглощения на частоте лазера бесфонового провала, расположенного на фоновом пьедестале [2-4]. Поэтому зависимость интенсивности люминесценции от времени выжигания можно представить в виде

$$F(t) = f_z(t) + f_p(t), \quad (1)$$

где $f_z(t)$ и $f_p(t)$ - бесфононный и фононный вклады соответственно. Будем считать, что $F(0) = 1$ и $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = 0$. Согласно [3, 6]

$$f_z(t) = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} N(\omega) z(\omega - \omega_L) \exp[-k'_z t z(\omega - \omega_L)] g(\omega - \omega_L) d\omega, \quad (2)$$

где α – фактор Дебая–Валлера, $N(\omega)$ – функция неоднородного распределения частот БФЛ, $z(\omega - \omega_L)$ – однородная БФЛ в спектре поглощения, $g(\omega - \omega_L)$ – однородный спектр люминесценции, ω_L – частота лазера, k'_z – константа скорости выжигания через БФЛ, t – время выжигания. Поскольку спектральные контуры $N(\omega)$ и $g(\omega - \omega_L)$ гораздо шире, чем контур $z(\omega - \omega_L) \exp[-k'_z t z(\omega - \omega_L)]$, имеющий при реальных временах выжигания ширину порядка однородной ширины БФЛ в поглощении, то

$$f_z(t) = \alpha N(\omega_L) g(0) \int_{-\infty}^{\infty} z(\omega - \omega_L) \exp[-k'_z t z(\omega - \omega_L)] d\omega. \quad (3)$$

Функция $H(t) = 1 - \int_{-\infty}^{\infty} z(\omega - \omega_L) \exp[-k'_z t z(\omega - \omega_L)] d\omega$ описывает рост глубины бесфононного провала в спектре поглощения и рассчитана для лоренцевской и гауссовой формы БФЛ в [7, 8].

Фононный вклад имеет вид

$$f_p(t) = (1 - \alpha) \int_{-\infty}^{\infty} N(\omega) p(\omega - \omega_L) \exp[-k'_p t p(\omega - \omega_L)] g(\omega - \omega_L) d\omega, \quad (4)$$

где $p(\omega - \omega_L)$ – однородное ФК в спектре поглощения, k'_p – константа скорости выжигания через ФК.

Экспериментальная зависимость $F(t)$ приведена на рис. 1. Видно, что при $t > 600$ с она хорошо ложится на прямую. Так как при больших временах облучения выжигание в основном происходит через ФК, то ясно, что эта прямая описывает кинетику (4) в условиях, когда еще $k_p t \ll 1$. Здесь $k_p = k'_p / (\sqrt{\pi} \Delta)$, где $\Delta = 100 \text{ см}^{-1}$ – полуширина гауссова контура, аппроксимирующего ФК. Из наклона прямой можно определить k_p , считая, что $N(\omega)$ и $g(\omega - \omega_L)$ в (4) – гауссианы с полушириной $\Gamma = 300 \text{ см}^{-1}$:

$$k_p = \left(\frac{\Gamma^2 + \Delta^2}{\Gamma^2/2 + \Delta^2} \right)^{1/2} \frac{1}{f_p(0)} df_p/dt. \quad (5)$$

Из экспериментальных значений $f_p(0)$ и df_p/dt получаем $k_p = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Кинетика $f_z(t)$ определена путем вычитания прямой, описывающей $f_p(t)$, из экспериментальной кривой $F(t)$. Сравнение ее с теоретической кинетикой роста глубины провала, рассчитанной для БФЛ гауссовой формы в [8], дает $k_z = k'_z / (\sqrt{\pi} \delta) = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (рис. 2).

Фактор Дебая–Валлера α можно определить из отношения начальных значений $f_z(0)/f_p(0)$, которое, как следует из (3) и (4), равно

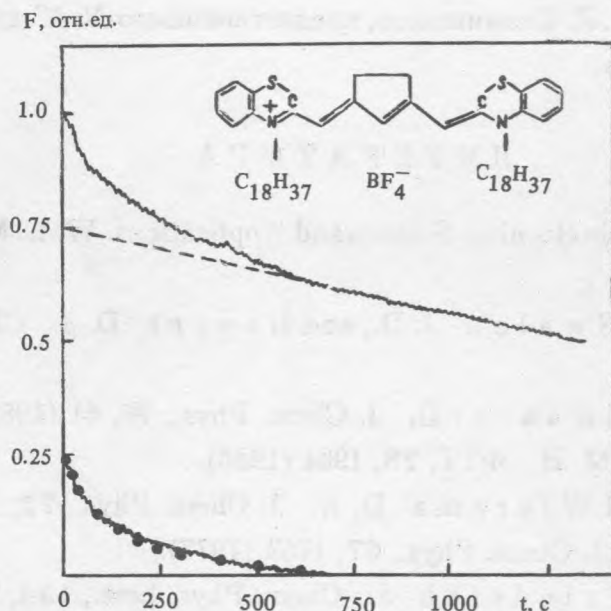


Рис. 2. Кинетика падения интенсивности люминесценции F ДТДКЦ в процессе выжигания провала. Пунктирная прямая – фононный вклад $f_p(t)$; нижняя кривая – бесфононный вклад $f_z(t)$; точки – модельный расчет (см. текст). Оптическая плотность образца в максимуме полосы поглощения – 0.4.

$$f_z(0)/f_p(0) = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \left(\frac{2\Delta^2}{\Gamma^2} + 1 \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Из экспериментального отношения $f_z(0)/f_p(0)$ (рис. 2) находим $\alpha = 0,23$.

Эффективное нерезонансное выжигание провала через ФК (рис. 1) объясняется достаточно сильным электрон-фононным взаимодействием, которое характеризуется довольно низким значением фактора Дебая–Валлера $\alpha = 0,23$. Конкретный механизм выжигания провала в катионных красителях пока не установлен. Некоторые авторы [3] считают, что при фотовозбуждении происходит межмолекулярный перенос заряда, другие [9] предлагают нефотохимический механизм, согласно которому электронное возбуждение вызывает изменение локального окружения примесного центра и в высокочастотной области может появляться антипровал. Подобный антипровал, максимум которого находится на расстоянии 260 см^{-1} с высокочастотной стороны от бесфононного провала, наблюдается в нашей системе (вставка на рис. 1). Однако для выяснения механизма выжигания провала необходимы дополнительные исследования.

Авторы благодарят Ю. Л. Сломинского, предоставившего N, N' -диоктадецилтиадикарбоцианин тетрафторборат.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications. W. E. Moerner, ed., Berlin, Springer, 1988.
- [2] Friedrich J., Swalen J. D., and Haarer D. J. Chem. Phys., **73**, 705 (1980).
- [3] Friedrich J. and Haarer D. J. Chem. Phys., **76**, 61 (1982).
- [4] Сапожников М. Н. ФТТ, **28**, 1904 (1986).
- [5] De Vries H. and Wiersma D. A. J. Chem. Phys., **72**, 1851 (1980).
- [6] Volker S. et al. J. Chem. Phys., **67**, 1759 (1977).
- [7] Kohler W. and Friedrich J. Chem. Phys. Lett., **134**, 200 (1987).
- [8] Дробижев М. А., Новиков А. В., Сапожников М. Н. Препринт ФИАН N 79, М., 1989.
- [9] Kenney M. J., Jankowiak R., and Small G. J. Chem. Phys., **146**, 47 (1990)

Поступила в редакцию 13 сентября 1993 г.