

## КИНЕТИКА ВЫЖИГАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОВАЛОВ В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОТОПОРФИРИНА В АМОРФНОЙ МАТРИЦЕ

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

*Изучена кинетика выжигания провала в спектре поглощения дикатиона протопорфирина IX в аморфной матрице при 5 К. Два способа измерения температурной зависимости ширины провала использованы для исследования дефазировки электронного состояния и спектральной диффузии молекул протопорфирина в матрице.*

Лазерный метод выжигания стабильного провала в спектрах поглощения примесных центров позволяет измерять однородные ширины бесфонных линий (БФЛ), изучать дефазировку электронных состояний и спектральную диффузию в условиях большого неоднородного уширения в аморфных матрицах [1].

В работе исследована кинетика выжигания провала в спектре поглощения протопорфирина IX в аморфной матрице при 5 К. Два способа измерения температурной зависимости ширины провала использованы для изучения дефазировки возбужденного состояния  $S_1$  и спектральной диффузии молекул протопорфирина в матрице. Протопорфирин исследовался в однонормальном растворе HCl в этаноле ( $C \approx 3 \cdot 10^{-4} M$ ). В таком растворе к двум свободным атомам азота внутри тетрапиррольного кольца протопорфирина присоединяются два протона и образуется дикатион протопорфирина (рис. 1). При замораживании раствор стек-

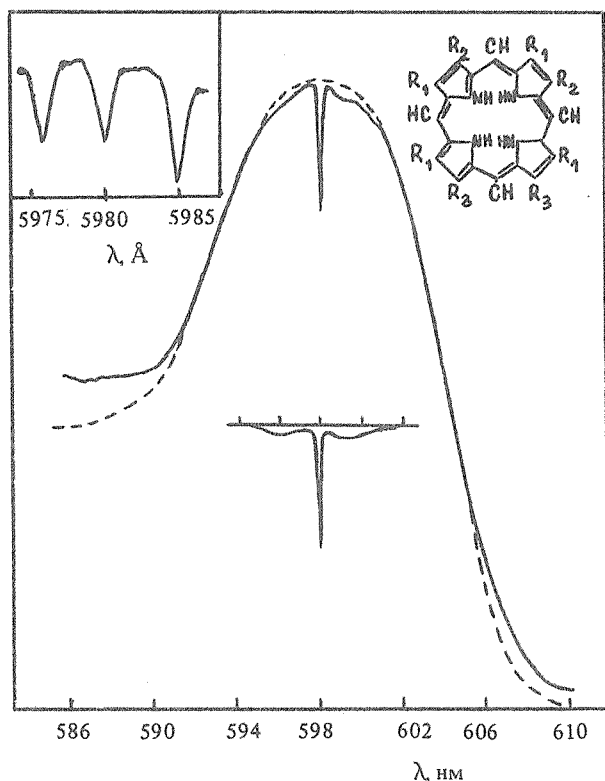


Рис. 1. Форма контура провала, выжженного лазером в неоднородной полосе чисто электронного перехода спектра поглощения дикатиона протопорфирина IX в однонормальном растворе HCl в этаноле при температуре 5 К. Плотность мощности излучения на образце  $P \approx 15 \text{ мВт/см}^2$ , время выжигания  $\approx 1,5 \text{ ч}$ . На вставке — бесфонные провалы, выжженные за несколько минут на разных частотах,  $R_1 - \text{CH}_3$ ,  $R_2 - \text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $R_3 - \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

лется. Образцы исследовались в оптическом гелиевом кристате с регулировкой температуры от 4,8 до 300 К, которая измерялась полупроводниковыми термометрами с точностью  $\pm 0,05$  К. Провалы выжигались в неоднородной полосе поглощения чисто электронного перехода перестраиваемым лазером на красителе родамине С с шириной линии  $0,2 \text{ \AA}$ , накачиваемым медным лазером, и регистрировались в пропускании с помощью лампы накаливания на двойном спектрометре ДФС-12 с разрешением  $0,2 \text{ \AA}$ .

На рис. 1 показаны контуры нескольких провалов (на вставке – бесфононные провалы). Внизу приведен полный контур провала в "чистом виде", полученный вычитанием спектра поглощения до выжигания (пунктирная линия) из спектра поглощения после выжигания провала. Провал имеет сложную форму и состоит из узкого бесфононного провала на частоте лазера, расположенного на широком фононном пьедестале. Такая форма соответствует теоретической [2, 3]. Видно, что поглощение на крыльях неоднородной полосы 0-0 перехода увеличивается по сравнению с исходным. Подобное изменение спектра происходит при облучении протопорфирина в кислой среде при 77 К лампой накаливания и вызвано его фотохимическим восстановлением с образованием хлорина [4]. В данных экспериментах такая реакция, в принципе, может происходить как в процессе выжигания провала лазером, так и во время его регистрации с помощью лампы накаливания.

На рис. 2 показано изменение ширины бесфононного провала в процессе его выжигания. Контур бесфононного провала описывается сверткой однородной БФЛ  $z(\nu - \nu_0)$  с функцией неоднородного распределения (ФНР)  $M_z(\nu_0 - \nu_l, t)$  частот  $\nu_0$  БФЛ подсистемы примесных молекул, выжженных за время  $t$  [2, 3]:

$$H_{zz}(\nu - \nu_l, t) \sim \int_{-\infty}^{\infty} M_z(\nu_0 - \nu_l, t) z(\nu - \nu_0) d\nu_0, \quad (1)$$

где ФНР

$$M_z(\nu_0 - \nu_l, t) = N(\nu_0) (1 - \exp[-kt \int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \nu_l) z(\nu_0 - \omega) d\omega]), \quad (2)$$

$N(\nu_0)$  – исходная ФНР частот БФЛ полного ансамбля примесных молекул в матрице,  $L(\omega - \nu_l)$  – контур лазерной линии с максимумом на частоте  $\nu_l$ ,  $k = J\sigma_z\varphi$  – константа скорости выжигания провала,  $J$  – плотность мощности излучения на образце,  $\sigma_z$  – сечение поглощения молекулы в максимуме однородной БФЛ,  $\varphi$  – квантовый выход реакции выжигания провала.

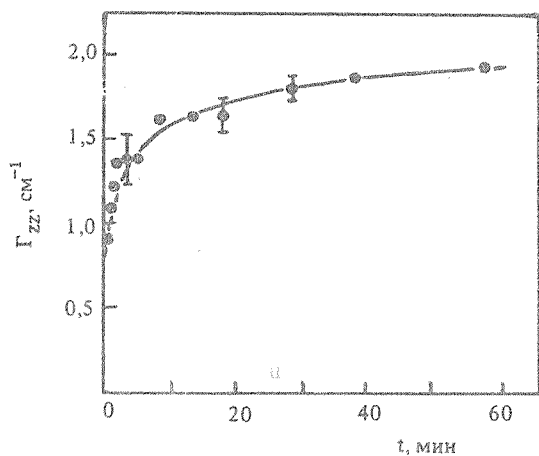
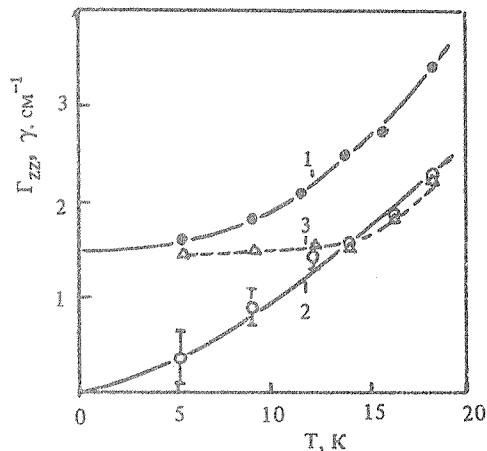


Рис. 2. Зависимость ширины провала от времени выжигания при  $P \approx 15 \text{ мВт/см}^2$ ,  $T = 5 \text{ К}$ . Оптическая плотность образца на частоте выжигания  $\approx 0,9$ . Теоретическая кривая построена по формуле (3).

Рис. 3. Температурные зависимости ширины провала, однородной ширины чисто электронной БФЛ и ФНР частот БФЛ молекул, выжженных при  $5,2 \text{ К}$  (см. текст).



Уширение провала вызвано уширением ФНР (2) из-за постепенного увеличения вклада от примесных молекул, выжигаемых нерезонансно через крылья БФЛ. В случае гауссовых контуров БФЛ и лазерной линии с полуширинами  $\gamma$  и  $\gamma_l$  уширение провала в процессе выжигания описывается функцией

$$\Gamma_{zz}(t) = \left[ \frac{\gamma^2 + \gamma_l^2}{\ln 2} \left[ -\ln \left( -\frac{f(kt)}{kt} \right) \right] + \gamma^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $f(kt) = \ln [1 + \exp(-kt)]/2$ . Экспериментальные данные на рис. 2 хорошо описываются формулой (3). Аппроксимация методом наименьших квадратов дает значения  $\gamma = 0,4 \text{ см}^{-1}$  и  $k = 4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , из которых следует  $\varphi \approx 10^4$ .

На рис. 3 приведены результаты исследования температурного уширения однородной чисто электронной БФЛ и температурной зависимости ширины ФНР (2) молекул, выжженных при  $T_B = 5,2 \text{ К}$ . Эти данные получены из температурных зависимостей ширины провала, изученных двумя различными способами /5/. В первом случае выжигание и регистрация провалов производились при одной и той же температуре. В этом случае при условии малой дозы облучения  $Jt \ll 1/\sigma_z \varphi$  контур провала, как следует из (1) и (2), имеет вид

$$H_{zz}(T) \sim \int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \nu_l) z(\nu_0 - \omega, T) z(\nu - \nu_0, T) d\nu_0 d\omega \quad (4)$$

Из (4) определялась однородная ширина  $\gamma(T)$  БФЛ  $z(\nu - \nu_0, T)$ . Во втором случае провал выжигался при  $5,2 \text{ К}$  в течение  $\sim 100$  мин до получения достаточной глубины и затем регистрировался при повышении температуры образца. В этом случае контур провала имеет вид

$$H_{zz}(t, T_B, T) \sim \int_{-\infty}^{\infty} M_z(\nu_0 - \nu_l, t, T_B, T) z(\nu - \nu_0, T) d\nu_0, \quad (5)$$

где  $M_z(\nu_0 - \nu_l, t, T_B, T)$  — ФНР частот БФЛ примесных молекул, выжженных за время  $t$  при  $T_B = 5,2 \text{ К}$ , регистрируемая при температуре  $T$ . Ширина этой ФНР при разных температурах определялась из (5) путем деконволюции /6/ контуров БФЛ  $z(\nu - \nu_0, T)$ , измеренных первым способом (4).

Провал, выжженный при  $5,2 \text{ К}$ , уширяется с температурой по закону  $\Gamma_{zz}(T) = 1,55 + 7,4 \cdot 10^{-4} \cdot T^{2,7}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) (кривая 1 на рис. 3). Уширение чисто электронной БФЛ в диапазоне  $5-18 \text{ К}$  хорошо описывается степенной зависимостью  $\gamma(T) = 0,04 \cdot T^{1,4}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) (кривая 2). Уширение ФНР (2) описывается кривой 3. Это уширение вызвано спектральной диффузией молекул протопорфирина в область провала в ФНР  $N(\nu_0)$  при нагревании образца. Аналогичное уширение ФНР наблюдалось в спиртовых стеклах для Mg-порфирина при  $4 \leq T \leq 20 \text{ К}$  /5/ и хинизарина при  $0,4 \leq T \leq 4 \text{ К}$  /7/.

Заметим, что уширение БФЛ также хорошо описывается функцией  $\gamma(T) = 1,1 \bar{n}(\nu)$  при  $\nu = 5 \text{ см}^{-1}$ , где  $\bar{n}(\nu) = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$ . Эта зависимость соответствует дефазировке возбужденного электронного состояния, вызванной прямыми процессами релаксации с излучением или поглощением одного фонона с частотой  $5 \text{ см}^{-1}$  /8/. Этой же зависимостью  $\gamma(T) \sim \bar{n}(\nu)$  при  $\nu \sim 0,1 - 1 \text{ см}^{-1}$  можно описать уширение БФЛ  $\gamma(T) \sim T^{1,3}$ , наблюдаемое в различных стеклах и полимерах /1/. В работе /9/ рассмотрены различные механизмы однородного уширения БФЛ в неупорядоченных средах, вызванные взаимодействием примесных центров с квазилокальными колебаниями (КК) и низкочастотными двухуровневыми модами (ДУМ) /10/. Полученные в /9/ теоретические температурные зависимости ширин БФЛ позволяют описать все эксперименты по температурному уширению БФЛ в стеклах и полимерах /1/. Ясно, что в общем случае ширины БФЛ в аморфных матрицах определяются как взаимодействием с КК с частотами в несколько десятков  $\text{см}^{-1}$  /5, 11-13/, так и взаимодействием с более низкочастотными модами с частотами порядка  $0,1-1 \text{ см}^{-1}$ . Роль низкочастотных ДУМ возрастает с понижением температуры, так как КК при  $T < 4 \text{ К}$  возбуждаются слабо. Однако, в то время как КК проявляются в виде пиков в фоновом крыле при селективном возбуждении люминесценции /12/ и могут быть, в частности, отнесены к либрациям примесной молекулы в матрице, природа низкочастотных ДУМ пока не выяснена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Optical Linewidths in Glasses, Ed. M. J. Weber. *J. Lumin.*, 36, № 4,5 (1987).
2. Friedrich J., Haarer D. *J. Chem. Phys.*, 76, 61 (1982).
3. Sapozhnikov M. N. *Chem. Phys. Lett.*, 135, 398 (1987).
4. Умрихина А.В., Юсупова Г.А., Красновский А.А. *ДАН СССР*, 175, 1400 (1967).
5. Сапожников М.Н. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 1, 10 (1987).
6. Van de Hulst H. C., Reesinck J. J. M. *Astrophys. Journ.*, 106, 121 (1947).
7. Breinl W., Friedrich J., Haarer D. *Phys. Rev.*, B34, 7271 (1986).
8. Кривоглаз М.А. *ЖЭТФ*, 48, 310 (1965).
9. Кривоглаз М.А. *ЖЭТФ*, 88, 2171 (1985).
10. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. *Philos. Mag.*, 25, 1 (1972);  
Phillips W. A. *J. Low Temp. Phys.*, 7, 351 (1972).
11. Sapozhnikov M. N., Alekseev V. I. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 120, 435 (1983).
12. Сапожников М.Н. *Препринт ФИАН* № 165, М., 1988.
13. Berg M. et al. *J. Lumin*, 38, 9 (1987).

Поступила в редакцию 29 июня 1988 г.