

ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ СПЕКТРА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕНТРОВ ОТ ЧАСТОТЫ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СИСТЕМАХ С КВАЗИЛОКАЛЬНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

М.Н. Сапожников

Показано, что форма спектра люминесценции примесных центров в неоднородной матрице сильно зависит от частоты возбуждающего лазерного излучения. При наличии квазилокальных колебаний (КК) в спектре наблюдаются дополнительные пики, вызванные селективным возбуждением через КК.

В работах [1–3] показано, что форма спектров люминесценции молекул (порфиринов) в аморфных матрицах при низких температурах сильно зависит от частоты возбуждающего лазерного излучения. Это связано с существованием двух каналов возбуждения: селективного – через узкие бесфононные линии (БФЛ) и неселективного – через широкие акустические фононные крылья (ФК). Относительные вклады этих каналов определяются функцией неоднородного распределения (ФНР) $M(\nu_0 - \nu_{\text{Л}})$ частот ν_0 БФЛ подсистемы примесных центров, выделяемой лазером с частотой $\nu_{\text{Л}}$ из полного неоднородного ансамбля центров, описываемого ФНР $N(\nu_0)/3$. Для ФНР $M(\nu_0 - \nu_{\text{Л}})$ имеем [3,4]:

$$M(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}) = N(\nu_0)A(\nu_0 - \nu_{\text{Л}})/A(0), \quad (1)$$

где $A(\nu - \nu_0) = a_1 z_1(\nu - \nu_0) + (1 - a_1)r_1(\nu - \nu_0 - \Delta_1)$ – однородный спектр поглощения, состоящий из БФЛ $a_1 z_1$ и ФК $(1 - a_1)r_1$, a_1 – фактор Дебая – Валлера, Δ_1 – стоксов сдвиг. Форма ФНР (1) сильно зависит от $\nu_{\text{Л}}$ (рис. 1). Эта ФНР также описывает подсистему примесных центров, выжигаемых лазером при малой дозе облучения в системах, в которых наблюдается выжигание провала [5]. Зависимости $M(\nu_0 - \nu_{\text{Л}})$ и коэффициента селективности возбуждения люминесценции (выжигания провала) $R(\nu_{\text{Л}}) = a_1 N(\nu_{\text{Л}})/(1 - a_1)N^*r_1$ от $\nu_{\text{Л}}$ для различных контуров ФНР $N(\nu_0)$ и ФК r_1 изучены в [3–6]. Показано, что максимальная селективность возбуждения достигается для гауссовых контуров ФНР и ФК при $\nu_{\text{Л}} = -\Delta_1 \Gamma^2/\Gamma_1^2$ (Γ и Γ_1 – полуширины ФНР и ФК). В этом случае ФНР (1) описывается кривой 5 на рис. 1 и регистрируемый спектр люминесценции (провала) наиболее близок к однородному спектру люминесценции (поглощения).

Рассмотрим наиболее общий случай, учитывая взаимодействие не только с акустическими фононами, но и с квазилокальными колебаниями (КК). Последние часто наблюдаются в спектрах примесных молекулярных кристаллов при низких температурах в виде узких пиков на широких акустических ФК. Взаимодействие с КК оказывает определяющее влияние на температурные свойства БФЛ [7,8].

Пусть имеется КК с частотой ν_{k1} в возбужденном электронном состоянии молекулы и немного измененной частотой $\nu_{k2} > \nu_{k1}$ в основном состоянии. Тогда ФК в однородном спектре поглощения будет содержать пик r_{k1} на частоте ν_{k1} , а в однородном спектре люминесценции – пик r_{k2} на частоте ν_{k2} (рис. 2, спектр 1). Неоднородная полоса поглощения такой системы в матрице с большим неоднородным уширением образована суперпозицией трех сверток: $a_1 N^* z_1$, $(1 - a_1)N^* r_1$ и $(1 - a_1)N^* r_{k1}$. Поэтому при монохроматическом возбуждении имеются три канала возбуждения: селективный – через узкие БФЛ z_1 , менее селективный – через более широкие пики КК r_{k1} и неселективный – через широкие акустические ФК r_1 .

Спектр люминесценции при монохроматическом возбуждении описывается сверткой ФНР (1) с однородным спектром люминесценции $E(\nu - \nu_0) = a_2 z_2(\nu - \nu_0) + (1 - a_2)r_2(\nu - \nu_0 + \Delta_2)$:

$$F(\nu - \nu_{\text{Л}}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N(\nu_0)A(\nu_0 - \nu_{\text{Л}})E(\nu - \nu_0)d\nu_0. \quad (2)$$

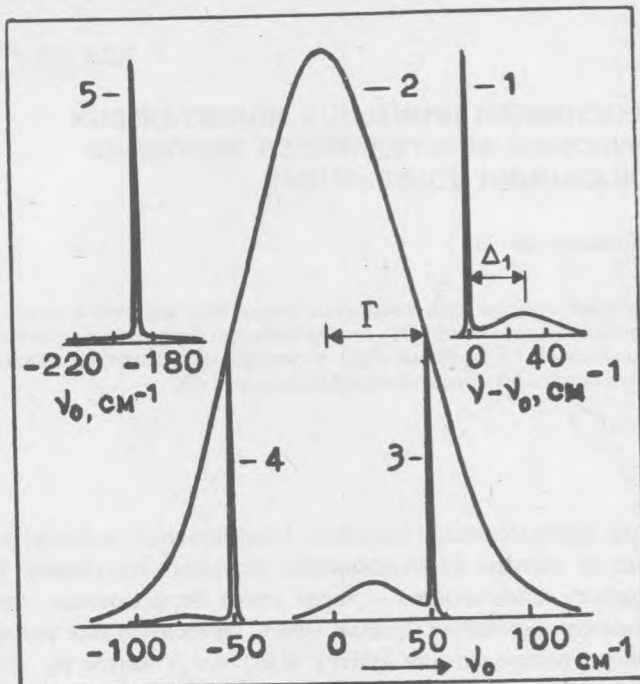


Рис. 1. Зависимость формы ФНР (1) от частоты возбуждения $\nu_{\text{л}}$. Параметры модели: ФНР $N(\nu_0)$ и ФК p_1 — гауссианы, БФЛ z_1 — лоренциан с полуширинами 50, 20 и 0,1 cm^{-1} соответственно; $\Delta_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$, $a_1 = 0,1$. Кривая 1 — однородный спектр поглощения $A(\nu - \nu_0)$, 2 — ФНР $N(\nu_0)$, 3 — ФНР $M(\nu_0, \Gamma)$, 4 — ФНР $M(\nu_0, -\Gamma)$, 5 — ФНР $M(\nu_0, -\Delta_1 \Gamma^2 / \Gamma_1^2)$. ФНР 5 изображена с увеличением в $8,5 \cdot 10^3$ раз по сравнению с 2 — 4.

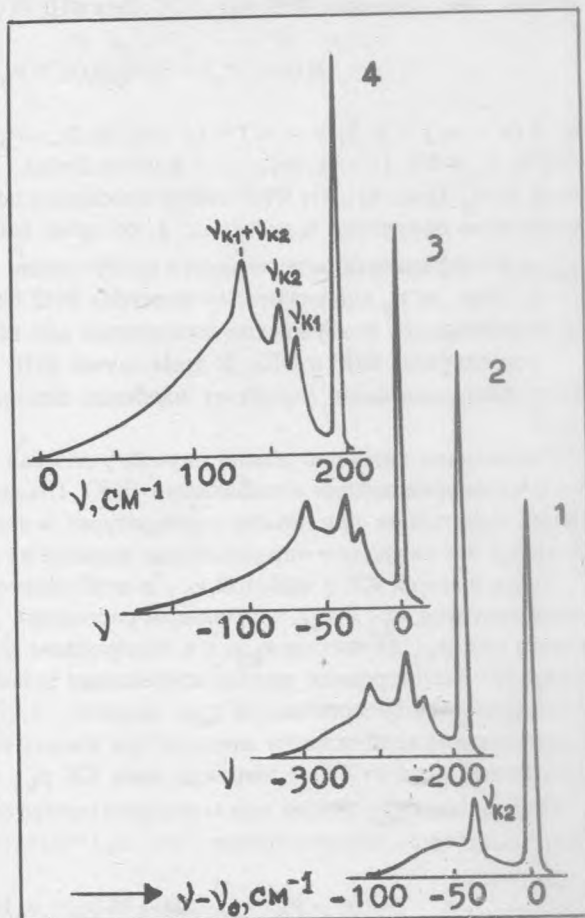


Рис. 2. Зависимость формы спектра люминесценции неоднородного ансамбля примесных центров от частоты возбуждения в системе с квазилокальным колебанием: 1 — однородный спектр люминесценции, 2 — 4 — спектры, регистрируемые при возбуждении на частотах $\nu_{\text{л}} = -1,5 \text{ Г}$, 0 и $1,5 \text{ Г}$ соответственно (спектры 2 и 4 увеличены в 5 раз по сравнению с 3). Параметры модели: $\Gamma = 130 \text{ cm}^{-1}$, $a_1 = a_2 = 0,5$, полуширины однородных БФЛ в поглощении и люминесценции равны 0,1 и 2 cm^{-1} , $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_1 = \Delta_2 = 50 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{k1} = 25 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{k2} = 35 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_k = 2 \text{ cm}^{-1}$.

БФЛ в спектре (2) равна $F_{ZZ} = a_1 a_2 N(\nu_{\text{л}}) z_1^* z_2$, а неоднородное ФК Р содержит восемь вкладов: $P = F_{Zp} + F_{Pz} + F_{Pp} + F_{Zp_k} + F_{P_k Z} + F_{P_k P_k} + F_{P_k P} + F_{Pp_k}$. Первые три вклада обусловлены взаимодействием с акустическими фононами /3,4/:

$$F_{Zp} = a_1(1 - a_2)N(\nu_{\text{л}})p_2(\nu - \nu_{\text{л}} + \Delta_2), \quad F_{Pz} = (1 - a_1)a_2N(\nu)p_1(\nu_{\text{л}} - \nu - \Delta_1), \quad (3)$$

$$F_{Pp} = (1 - a_1)(1 - a_2)(Np_1)*p_2.$$

Остальные пять вкладов связаны с возбуждением КК. Они описываются свертками (3) при замене p_1, p_2, Δ_1 и Δ_2 на p_{k1}, p_{k2}, ν_{k1} и ν_{k2} соответственно. Вклады $F_{Zp_k}, F_{P_k Z}$ и $F_{P_k P_k}$ дают узкие пики в спектре люминесценции (2), а $F_{P_k P}, F_{Pp_k}$ и (3) образуют широкое неоднородное ФК.

Таким образом, при монохроматическом возбуждении примесной системы, имеющей КК, в спектре люминесценции будут наблюдаться кроме истинного пика КК F_{Zp_k} на частоте $\nu_{\text{л}} - \nu_{k2}$ еще два дополнительных пика $F_{P_k Z}$ и $F_{P_k P_k}$ на частотах $\nu_{\text{л}} - \nu_{k1}$ и $\nu_{\text{л}} - (\nu_{k1} + \nu_{k2})$, отсутствующие в истинном однородном спектре люминесценции (рис. 2). Этот эффект "размножения" линий, наблюдаемый при возбуждении в области 0-0 перехода, аналогичен эффекту возникновения нескольких БФЛ при возбуждении в области вибронной полосы /9,10/. Его необходимо учитывать при анализе спектров люминесценции при монохроматическом возбуждении.

Результаты модельных расчетов подтверждаются экспериментами с порфиринами. На рис. 3 показана зависимость формы спектра люминесценции протопорфирина IX в аморфной матрице HCl от частоты лазерного излучения, перестраиваемой в области неоднородной полосы 0-0 перехода. ФК в этом спектре со-

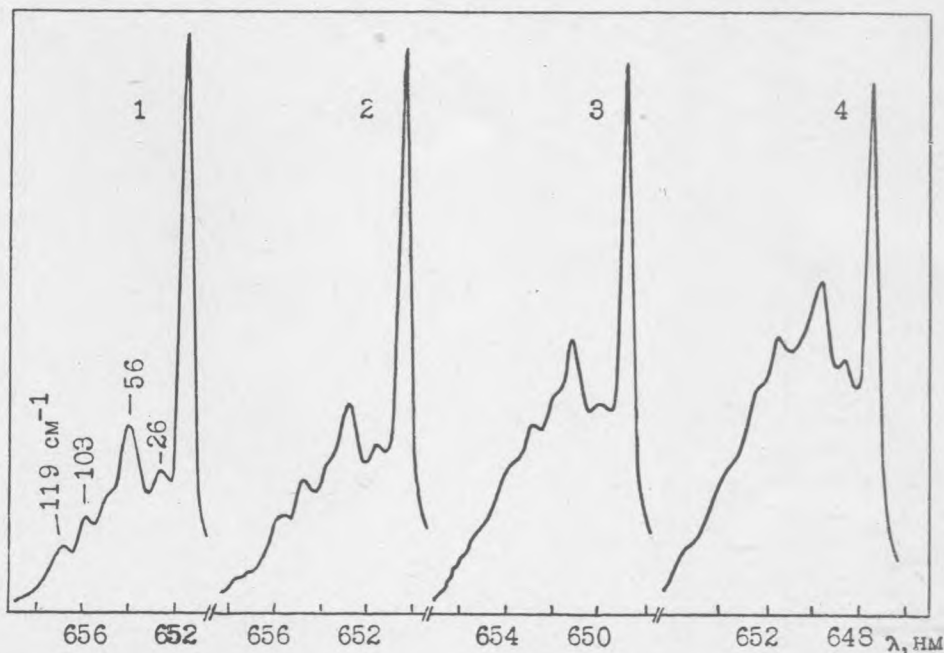


Рис. 3. Спектры люминесценции протопорфирина IX в HCl в области вибронного перехода на колебательный уровень с частотой 1303 см^{-1} при селективном возбуждении лазером на красителе, перестраиваемым в области чисто электронного перехода, при $\lambda_{\text{л}} = 6006$ (1), 5995 (2), 5984 (3), 5974 (4) Å; $T = 3,8 \text{ К}$.

держит пики КК на частотах 26, 56, 103 и 119 см^{-1} . Пик на частоте 56 см^{-1} есть комбинация $\nu_{k1} + \nu_{k2} \approx 26 \times 2 \text{ см}^{-1}$. При увеличении ν_L интенсивность ФК возрастает из-за уменьшения селективности возбуждения, как следует из модельных расчетов (рис. 2). Также наблюдалось появление дополнительных пиков КК в спектре люминесценции Mg-порфирина /1/ в стеклообразной матрице этанола при селективном возбуждении в области вибронной полосы. В этой системе ФК содержит пики КК на частотах 30, 40, 58 ($\approx 30 \times 2$), 83 ($\approx 40 \times 2$) и 99 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Sapozhnikov M. N., Alekseev V. I. Chem. Phys. Lett., 87, 487 (1982).
2. Сапожников М. Н., Шубин А. Л., Раховский В. И. Хим. физика, № 3, 351 (1983).
3. Sapozhnikov M. N., Alekseev V. I. Chem. Phys. Lett., 107, 265 (1984).
4. Сапожников М. Н. ДАН СССР, 287, 839 (1986).
5. Сапожников М. Н. ФТТ, 28, 1904 (1986).
6. Сапожников М. Н. Опт. и спектр., 61, 331 (1986).
7. Sapozhnikov M. N. Phys. Stat. Sol. (b), 75, 11 (1976).
8. Сапожников М. Н., Жуков Е. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 13 (1987).
9. Авармаа Р. Изв. АН СССР, физ.-матем., 23, 238 (1974).
10. Sapozhnikov M. N., Alekseev V. I. Phys. Stat. Sol. (b), 120, 435 (1983).

Поступила в редакцию 1 августа 1986 г.

После переработки 27 ноября 1986 г.

