

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФАЗИРОВКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В АМОРФНЫХ МАТРИЦАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДОМ ВЫЖИГАНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРОВАЛА

М.Н. Сапожников

Два различных способа исследования температурного уширения стабильного фотохимического провала, выжигаемого лазером в спектрах поглощения порфиринов, использованы для изучения дефазировки возбужденных электронных состояний и спектральной диффузии этих молекул в стеклообразной матрице этанола.

Метод выжигания фотохимического провала /1/ повышает на несколько порядков спектральное разрешение при изучении сложных молекул в конденсированной фазе при низких температурах, поэтому использование его становится все более частым /2, 3/. В данной работе метод использован для исследования дефазировки электронных состояний и спектральной диффузии порфиринов в этаноле.

Провал, выжигаемый лазером в неоднородном спектре поглощения, существует долго. Его время жизни определяется временем жизни фотопродукта, возникающего при выжигании, которое обычно составляет много часов. Поэтому зависимость ширины провала от температуры можно изучать двумя способами. В первом случае выжигание и зондирование провала производятся при одной и той же температуре, а во втором провал выжигается один раз при минимальной температуре эксперимента и затем зондируется при повышении температуры образца. Уширение провала, наблюдаемое этими двумя методами, будет различным. Причина состоит в следующем.

Контур провала в общем случае, когда температура выжигания T' не равна температуре зондирования T , описывается сверткой

$$N(\nu - \nu_{\text{Л}}, t, T', T) = \int_{-\infty}^{\infty} N(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, t, T', T) A(\nu - \nu_0, T) d\nu_0, \quad (1)$$

где $N(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, t, T', T)$ – регистрируемая при температуре T функция неоднородного распределения (ФНР) частот ν_0 бесфононных линий (БФЛ) подсистемы примесных центров, выжженных лазером с частотой $\nu_{\text{Л}}$ за время t при температуре T' ; $A(\nu - \nu_0, T) = az(\nu - \nu_0) + (1 - a)p(\nu - \nu_0)$ – однородный спектр поглощения, состоящий из БФЛ az и фононного крыла (ФК) $(1 - a)p$; a – фактор Дебая – Валлера. ФНР в наиболее общем случае в системах с обратными реакциями имеет вид:

$$N(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, t, T) = N(\nu_0) \frac{C_1}{C_1 + C_2} [1 - \exp(-(C_1 + C_2)t)], \quad (2)$$

где $C_1 = J\sigma_z\varphi A(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, T)/A(0, T)$, C_2 – скорости реакции фотовыжигания провала и обратной реакции; J – плотность мощности лазерного излучения; σ_z – сечение поглощения молекулы в максимуме БФЛ φ – квантовый выход реакции выжигания провала; $N(\nu_0)$ – ФНР частот БФЛ полного неоднородного ансамбля примесных центров. ФНР (2) получена из системы кинетических уравнений для четырехуровневой схемы выжигания провала в квазистационарном приближении.

Форма провала определяется свойствами функций $N(\nu_0 - \nu_{\text{Л}}, t, T', T)$ и $A(\nu - \nu_0, T)$, которые существенно различны. ФНР (2) играет роль спектральной памяти примесной системы, так как она фиксирует модификацию спектра поглощения, вызванную селективной лазерной реакцией. Форма ее сильно зависит от частоты лазера и времени облучения /4/. Эта функция обнаруживает эффект гистерезиса, который проявляется в том, что форма провала не восстанавливается после повышения температуры образца и повторного его охлаждения до температуры выжигания. Однородный спектр поглощения $A(\nu - \nu_0, T)$ несет динами-

ческую информацию о процессах дефазировки возбужденного электронного состояния, обусловленных энергетической релаксацией и чистой дефазировкой из-за электрон-фононного взаимодействия. Эта функция обратима с температурой, как следует из свойств БФЛ /5/.

В общем случае провал имеет сложную форму и содержит четыре вклада: узкий бесфононный провал, расположенный на пьедестале, образованном суперпозицией трех широких фононных провалов /4/. Контур бесфононного провала при $t \ll 1/J\sigma_z\varphi$ имеет вид:

$$H_{ZZ}(\nu - \nu_{\text{л}}, T', T) \propto \int_{-\infty}^{\infty} z(\nu_0 - \nu_{\text{л}}, T', T) z(\nu - \nu_0, T) d\nu_0. \quad (3)$$

Если контур БФЛ лоренцев с полушириной $\gamma(T)$, то при $T' = T$ полуширина провала $\gamma_{\text{Н}}(T) = 2\gamma(T)$. При $T' < T$ $\gamma_{\text{Н}}(T) = \gamma(T) + \gamma(T', T)$, где $\gamma(T', T)$ – полуширина ФНР $z(\nu_0 - \nu_{\text{л}}, T', T)$, приготовленной при температуре T' и регистрируемой при температуре T . Эта полуширина отличается от $\gamma(T)$ и $\gamma(T')$. Она меньше $\gamma(T)$, поскольку определяется не быстрой дефазировкой, а медленной спектральной диффузией молекул из невыжженных областей контура ФНР $N(\nu_0)$ в область провала, в результате которой происходит заполнение и уширение провала при повышении температуры. По этой же причине $\gamma(T', T)$ больше, чем $\gamma(T')$.

Эксперименты проводились с Mg-порфирином (Mg-П) в этаноле ($C \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ М). Образцы исследовались в гелиевом криостате CF 104, провалы выжигались лазером на красителе CR-599-03, спектры регистрировались видеоконсом SIT 500 на полихроматоре THR 1500. Точность измерения ширин провалов равна $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$. Спектры провалов приведены на рис. 1.

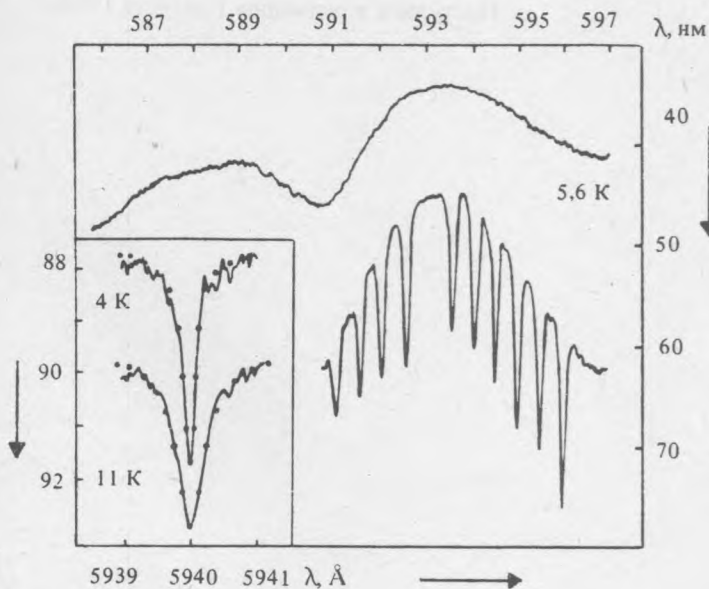
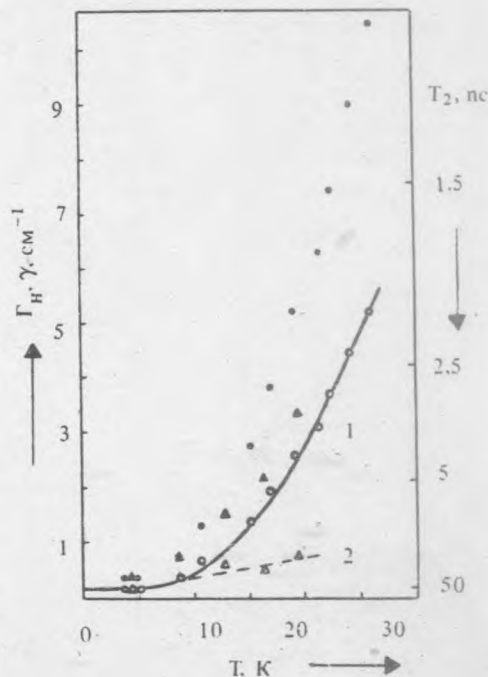


Рис. 1. Фотохимические провалы, выжженные лазером на красителе в неоднородной полосе 0-0 перехода спектра поглощения Mg-порфирина в этаноле (ширина линии лазера $0,2 \text{ \AA}$, $J = 25 \text{ мВт/см}^2$, время выжигания 60 с). Верхняя кривая – спектр до выжигания. На вставке – форма провалов при $T = 4$ и 11 К ($0,1 \text{ \AA}$, $1,4 \text{ мВт/см}^2$, 30 с), точками показаны лоренцевские контуры. По оси ординат – пропускание в процентах.

Рис. 2. Зависимость ширины провала и однородной ширины чисто электронной БФЛ от температуры: ● – ширина провала при $T' = T$; ▲ – ширина провала при $T = 4,2 \text{ К}$ и $T' < T$; ○ – однородная ширина БФЛ, равная половине ●; △ – ширина $\gamma(T', T)$, равная разности (▲) – (○). Кривая 1 построена по формуле $\gamma(T) = 0,17 + 17,6 \bar{n}(\bar{n} + 1) (\text{см}^{-1})$ ($\bar{n} = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$, $\nu = 30 \text{ см}^{-1}$), кривая 2: $\gamma(T', T) = 0,04 T(\text{см}^{-1})$.



Измеряя ширину провала первым способом (когда $T' = T$), определяли однородную ширину БФЛ $\gamma(T) = \gamma_H(T)/2$. Вычитая $\gamma(T)$ из ширины провала, измеренной вторым способом (когда $T' < T$), получили $\gamma(T', T)$. Видно, что температурные зависимости $\gamma(T)$ и $\gamma(T', T)$ существенно различны (рис. 2). Уширение $\gamma(T)$ хорошо описывается модуляционным механизмом взаимодействия /7/ с квазилокальным колебанием с частотой 30 см^{-1} с учетом остаточной ширины при 3,9 К (рис. 2). Это колебание проявляется в ФК спектра люминесценции. Полное время фазовой релаксации $T_2 = 1/\pi\gamma$ уменьшается от 62 до 2 пс при повышении температуры от 4 до 26 К (рис. 2). Провал в ФНР $N(\nu_0)$, выжженный при 4,2 К, уширяется при повышении температуры значительно медленнее, чем БФЛ. Его уширение происходит примерно линейно и вызвано заполнением провала в результате спектральной диффузии молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гороховский А.А., Каарли Р.К., Ребане Л.А. Письма в ЖЭТФ, **20**, 474 (1974).
2. Rebane L.A., Gorokhovskii A.A., Kikas J.V. Appl. Phys. **B29**, 235 (1982).
3. Friedrich J., Haarer D. Angew. Chemie, **96/2**, 96 (1976).
4. Сапожников М.Н. ФТТ, **28**, 1904 (1986).
5. Sapozhnikov M.N. Phys. Stat. Sol. (b), **75**, 11 (1976).
6. Sapozhnikov M.N., Alekseev V.I. Chem. Phys. Lett., **107**, 265 (1984).
7. Кривоглаз М.А. ФТТ, **6**, 1707 (1964).

Поступила в редакцию 1 августа 1986 г.

