

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ДИНАМИКА ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА С ДВУХЪЯМНЫМ АДИАБАТИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

А.Н.Лебеденко, Ю.В.Малюкин

Институт монокристаллов АН Украины

310001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 5 мая 1993 г.

Для молекул тиоиндиго в кристалле бензойной кислоты показано, что аномалии в спектрах и кинетике затухания люминесценции связаны с двухъямным адиабатическим потенциалом, получено время межъямной релаксации, а также зарегистрирована временная трансформация структуры адиабатического потенциала.

Известно, что низкотемпературные спектры поглощения и флюoresценции органических молекул в замороженных растворах и кристаллах зачастую имеют мультиплетную структуру, которая обусловлена многоямностью адиабатического потенциала [1]. Причины появления нескольких минимумов в адиабатическом потенциале молекул с невырожденными электронными состояниями различны в каждом конкретном случае, но в основном это, по-видимому, связано с наличием подвижных фрагментов у молекулярной структуры, а также с относительно низкой симметрией органических молекул и вытекающей отсюда сильной анизотропией упругих свойств. Экспериментальные сведения о примесных центрах в кристаллах с многоямным адиабатическим потенциалом крайне скучны [2]. До конца не изучены закономерности внутриямной и межъямной релаксации возбуждений, приобретающие значительную актуальность в связи с рассмотрением новых низкотемпературных механизмов дефазировки оптических переходов примесных центров в кристаллах [2,3].

В настоящей статье приведены исследования стационарных спектров люминесценции, кинетики свечения и разрешенных во времени спектров свечения молекул тиоиндиго в кристалле бензойной кислоты в интервале температур 1,5 – 77 К. Спектральные и кинетические исследования проводились на пикосекундном спектрофлюориметре, основу которого составляли аргоновый лазер с активной синхронизацией мод и система коррелированного во времени счета фотонов.

Спектр люминесценции исследуемых кристаллов при 77 К представляет собой широкую бесструктурную полосу (рис.1), а кинетика затухания люминесценции носит одноэкспоненциальный характер с постоянной времени затухания, не зависящей от длины волны регистрации в пределах всего спектра люминесценции (рис.2).

Низкотемпературная люминесценция молекул тиоиндиго, при стационарном возбуждении, имеет линейчатый спектр, состоящий из бесфоновых линий (БФЛ) чисто электронного и электронно-колебательных переходов (рис.1). Для ряда БФЛ, соответствующих электронно-колебательным переходам с частотами внутримолекулярных колебаний 233,6, 496,1, 724,5, 989,7 см⁻¹, наблюдается дублетная структура. Имеется в виду спектральный сателлит, присутствующий с высокочастотной стороны БФЛ. Но для электронно-колебательных переход-

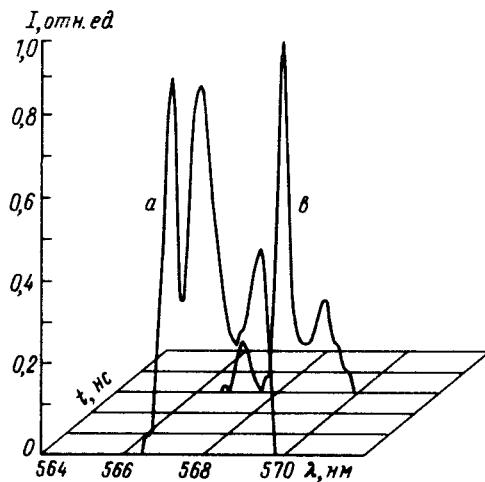


Рис.1

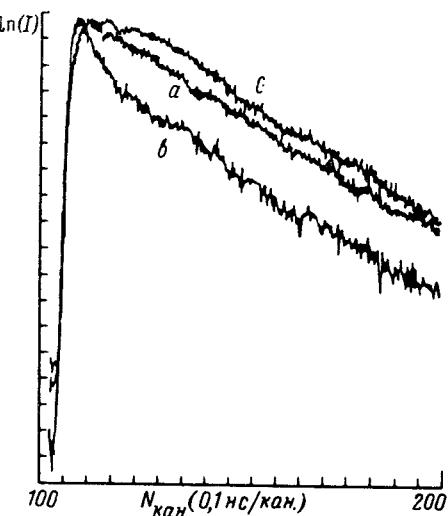


Рис.2

Рис.1. Спектры люминесценции при стационарном возбуждении: *a* – $T = 77\text{ K}$, *b* – $T = 1,5\text{ K}$

Рис.2. Кинетики затухания люминесценции: *a* – $T = 77\text{ K}$, $\lambda = 570\text{ нм}$, $\tau = 11,6\text{ нс}$; *b* – $T = 1,5\text{ K}$, $\lambda = 567,1\text{ нм}$, $\tau_1 = 11,6\text{ нс}$, $\tau_2 = 1,5\text{ нс}$; *c* – $T = 1,5\text{ K}$, $\lambda = 568,1\text{ нм}$, $\tau_1 = 11,6\text{ нс}$, $\tau_2 = 1,5\text{ нс}$

дов, формирующихся с участием колебания $1528,2\text{ см}^{-1}$, дублетная структура отсутствует (рис.1).

Исследование люминесценции с использованием узкополосного перестраиваемого лазера в кристаллах с различной концентрацией молекул тиоиндиго позволило исключить из рассмотрения концентрационные эффекты, а также однозначно установить, что дублетная структура, наблюдаемая в спектре люминесценции, обусловлена свечением молекул тиоиндиго [4].

Изучение кинетики свечения в спектральных составляющих дублета показало, что независимо от колебательной частоты, кинетика люминесценции имеет более сложный закон затухания, чем зарегистрированная при 77 K (рис.2). Отличие состоит в явном двухэкспоненциальном характере затухания. Постоянная времени длинной экспоненты соответствует найденной при температуре 77 K , а короткая экспонента имеет постоянную времени $\tau = 1,5\text{ нс}$ и входит с противоположными знаками в кинетики затухания, снятые для различных компонент дублета. Причем, для более высокочастотной компоненты дублета она входит с положительным знаком, описывая процесс релаксации возбуждения, а для низкочастотной наоборот – с отрицательным.

Из разрешенных во времени спектров люминесценции (рис.3) следует, что с уменьшением временного интервала, в течение которого происходит регистрация спектра с момента возбуждения, наблюдается выравнивание интенсивности составляющих дублета. Однако при этом наблюдается сокращение частотного интервала между компонентами дублета, а также уширение низкочастотной компоненты дублета и изменение интенсивности фонового крыла.

Учитывая результаты исследования спектров поглощения [4] и данные [5] можно предположить, что основное и возбужденное электронные состояния молекулы тиоиндиго в кристалле бензойной кислоты описываются двухъярусным

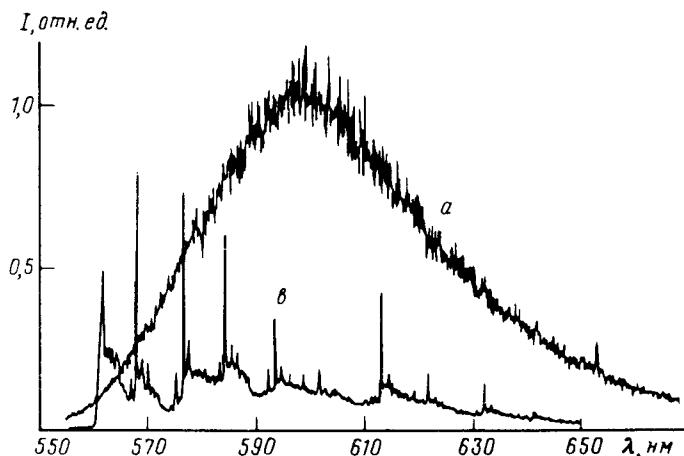


Рис.3. Фрагменты спектров люминесценции снятых, с временным разрешением: *a* – 0,2 нс, *b* – 15 нс

адиабатическим потенциалом. Отсутствие в спектре люминесценции дублетной структуры у электронно-колебательных переходов, формирующихся с участием внутримолекулярного колебания $1528,2\text{ см}^{-1}$, может быть обусловлено двумя причинами: либо двухъямный адиабатический потенциал реализуется не для всех колебательных степеней свободы, либо частота колебаний $1528,2\text{ см}^{-1}$ находится выше потенциального барьера, разделяющего ямы. Зарегистрированная в кинетиках затухания люминесценции экспонента с меньшей постоянной времени напрямую связана с межъямной релаксацией населенности в возбужденном состоянии молекулы тиоиндиго. А из спектров свечения, разрешенных во времени, следует, что вероятность межъямной релаксации может меняться со временем, так как со временем изменяется структура адиабатического потенциала (глубина ям и разделяющий их потенциальный барьер). Это подтверждается спектральными сдвигами между компонентами дублета, а также трансформацией структуры низкочастотной компоненты дублета.

Если отмеченная времененная трансформация адиабатического потенциала носит достаточно универсальный характер, то, по-видимому, этот факт может играть существенную роль при рассмотрении туннельного механизма дефазировки оптических переходов [3], а также может порождать временную зависимость однородной ширины спектрального перехода, так как совершенно ясно, что найденные однородные ширины с помощью методики наносекундного и пикосекундного фотонного эха будут отличаться, не говоря уже об их сравнении с данными экспериментов по выжиганию провалов. Для детального выяснения этих особенностей необходимы дальнейшие исследования.

-
1. Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах, под ред. В.М.Аграновича, Р.М.Хохрассера. М.: Наука, 1987.
 2. О.Н.Коротаев, И.П.Калмыков, М.Ф.Щанов и др., Письма в ЖЭТФ 55, 417 (1992).
 3. I.S.Osad'ko, Phys. Rep. 206, 45 (1991).
 4. А.Н.Лебеденко, Ю.В.Малюкин, Препринт ИМК-92-28, 1992.
 5. И.С.Осадько, С.А.Кулагин, Опт. и спектр. 49, 290 (1980).