

Письма в ЖЭТФ, том 20, вып. 7, стр. 474 – 479

5 октября 1974 г.

ВЫЖИГАНИЕ ПРОВАЛА В КОНТУРЕ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОЙ ЛИНИИ В СИСТЕМАХ ШПОЛЬСКОГО¹⁾

А.А.Гороховский, Р.К.Каарли, Л.А.Ребане

Обнаружен провал в контуре (0 – 0)-перехода твердого раствора H_2 -фталоцианина в *n*-октане, возникший в результате лазерной накачки. Провал наблюдается в спектрах поглощения и люминесценции.

1. Использование узкомонохроматического (в том числе и лазерного) возбуждения при исследовании спектров замороженных растворов привело к выяснению большой роли неоднородного распределения центров в

¹⁾ О наблюдении провала в спектрах поглощения некоторых замороженных растворов сообщается также в [8].

формировании спектров этих систем [1 – 3]. Можно предполагать, что однородная ширина линий в спектрах примесных сложных молекул при гелиевых температурах, особенно ширина чисто электронной линии, может быть весьма малой [4, 2]. В настоящей работе приведены результаты исследования деформации контура чисто электронной линии в спектрах поглощения и люминесценции одной из систем Шпольского – замороженного раствора H_2 -фталоцианина в *n*-октане при $5^\circ K$ в результате резонансного возбуждения излучением рубинового лазера.

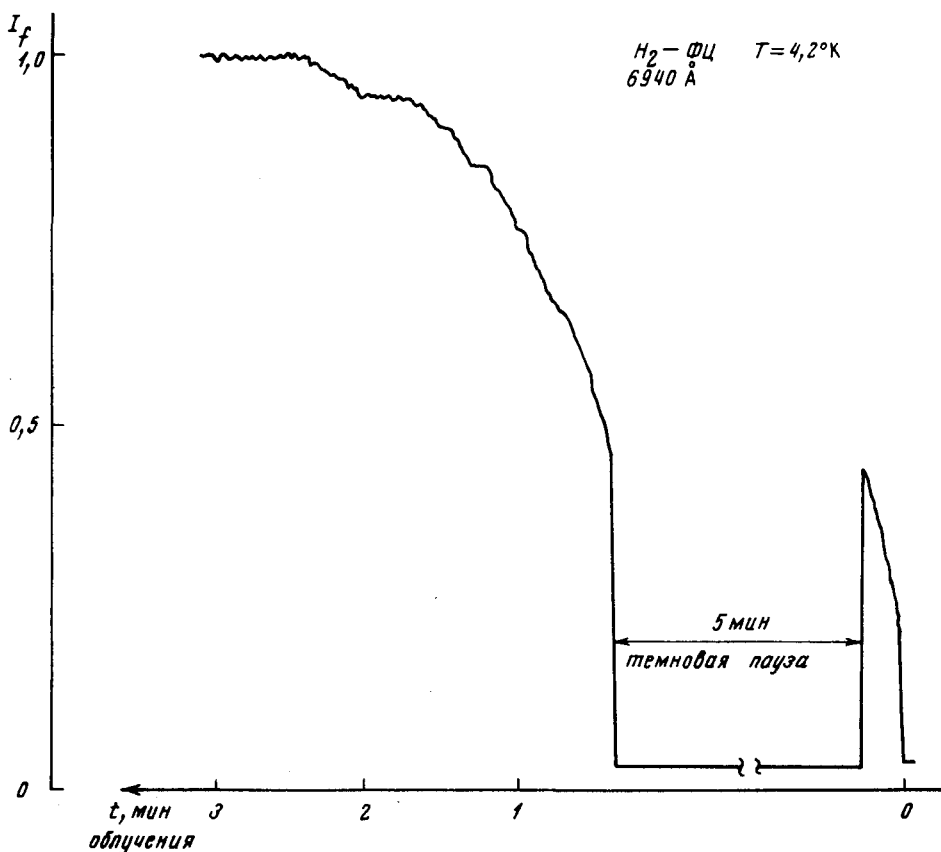


Рис. 1. Временная зависимость интенсивности люминесценции компонента 6940 \AA после 10 мин возбуждения светом $\lambda = 6940 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda = 8 \text{ \AA}$

2. Мультиплет (0–0)-перехода исследуемой системы при $4,2^\circ K$ состоит из двух интенсивных (при 6940 и 6910 \AA) и ряда более слабых компонентов с полушириной $3 - 4 \text{ см}^{-1}$. Спектры возбуждения отдельных компонентов мультиплета хорошо разделяются, что указывает [5] на их принадлежность центрам различных типов. Центры разных типов в данной системе испытывают взаимные превращения при фотовозбуждении, выражающиеся в перераспределении интенсивности между компонентами в результате селективного возбуждения. Фотоиндуцированное превращение центров исследовалось в [6] на молекулах безметалльных производных порфина и интерпретировано как результат попарного пе-

ремещения протонов в центре порфиринового кольца, что эквивалентно переориентации оси симметрии молекулы. В [6] отмечено, что достигнутое изменение соотношения интенсивности компонентов сохраняется

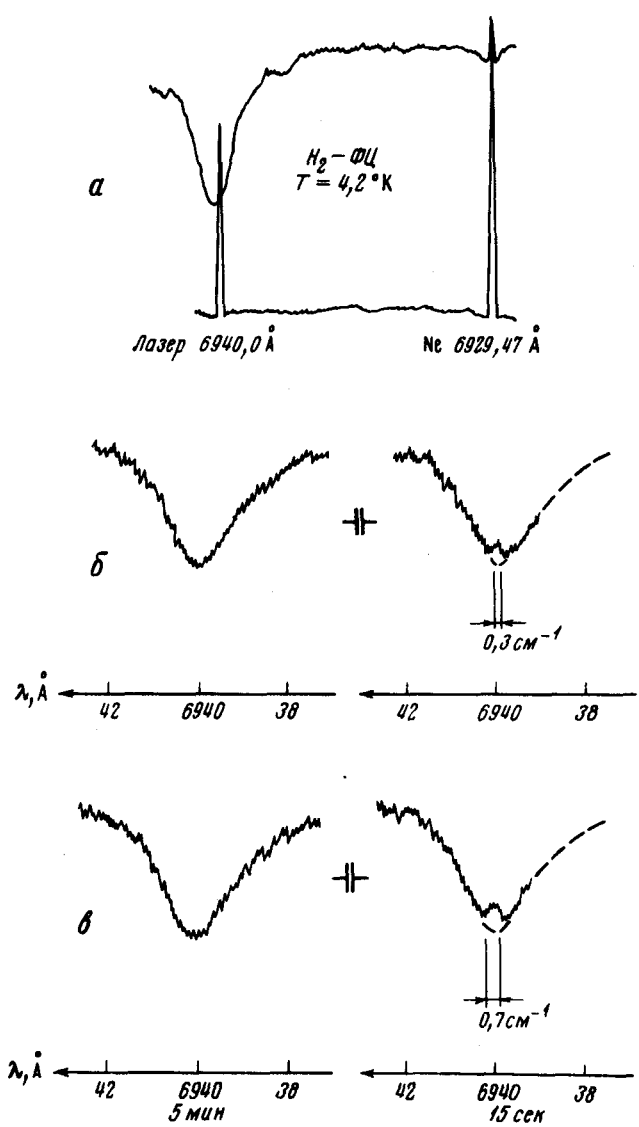


Рис. 2. а – Микрофотограмма спектра поглощения H_2 -фталоцианина в н-октане, совмещенная по реперу с микрофотограммой спектра генерации лазера. б, в – Спектр линии поглощения 6940 \AA после накачки соответственно 10 и 20 импульсами. Указано время регистрации в момент записи максимума линии. Контур линии до накачки совпадает с контуром после восстановления ФНР и отмечен пунктиром на первых спектрах

в темноте, а "белое" (т. е. спектрально достаточно широкое) возбуждение восстанавливает равновесное распределение интенсивности.

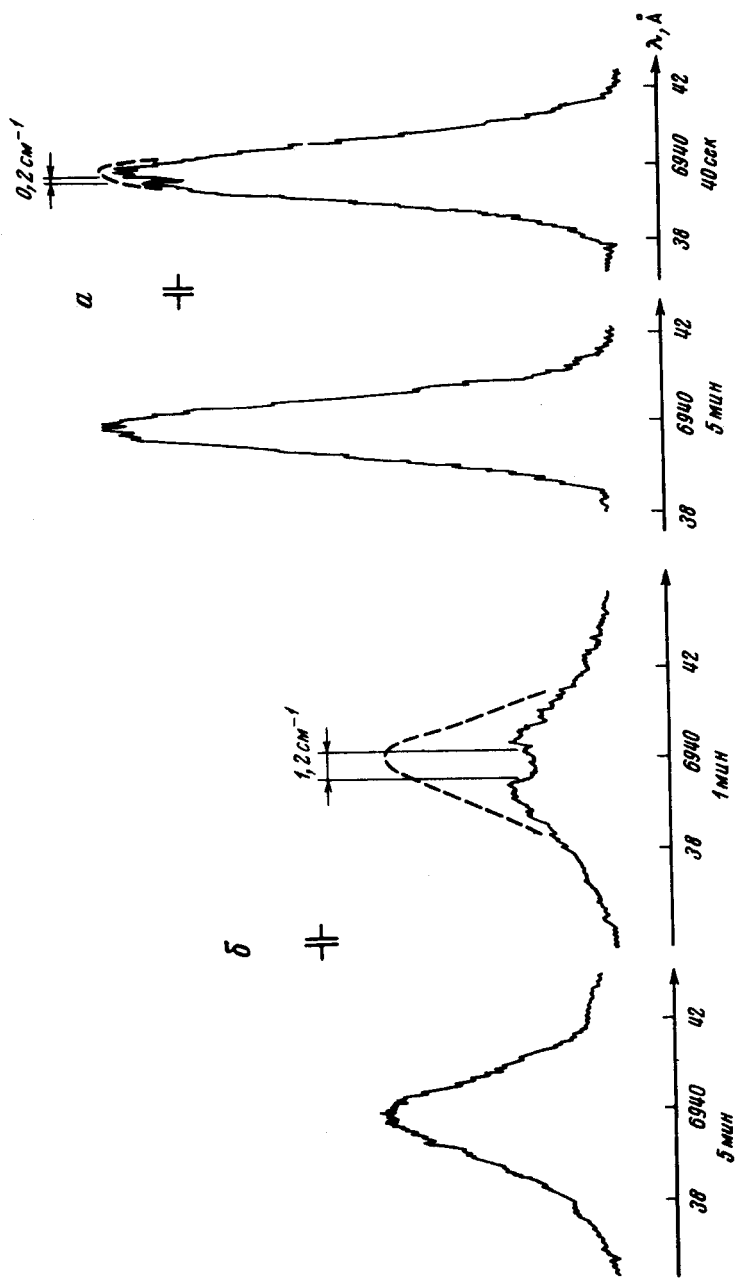


Рис. 3. *a, б* — Спектры линии люминесценции 6940 \AA после накачки соответственно 5 и 30 импульсами. Указано время регистрации в момент записи максимума линии. Контур линии до накачки совпадает с контуром после восстановления ФНР и отмечен пунктиром на первых спектрах

3. Идея эксперимента заключалась в том, чтобы с помощью монохроматического возбуждения уменьшить число центров, имеющих резонансную с возбуждением энергию (0 – 0)-перехода, а затем фиксировать достигнутое изменение функций неоднородного распределения (ФНР) центров, регистрируя спектр поглощения или люминесценции при подсветке "белым" светом. Поскольку "белое" возбуждение восстанавливает исходную ФНР, то были исследованы временные зависимости восстановления ФНР при 4,2°К. Изменения ФНР вызывались возбуждением компонент $\cdot 6940 \text{ \AA}$ (лампа ДКСШ-1000 через двойной монохроматор МДР-1). Восстановление ФНР во времени регистрировалось как рост интенсивности люминесценции в этом же компоненте при "белом" возбуждении. Кинетика процесса зависит от ряда параметров (интенсивности падающего света, коэффициента его поглощения и т. д.) таким же образом, как кинетика действительных процессов переориентации оси примесной молекулы в кристаллической матрице [7]. Кинетика восстановления ФНР при некоторых стандартных условиях облучения, использованных далее в основных экспериментах, показана на рис. 1; время восстановления составляет 2 мин.

4. Раствор H_2 -фталоцианина в н-октане (концентрация $10^5 - 10^{-6} \text{ мол/л}$), помещенный в пары жидкого гелия ($T \sim 5^\circ\text{K}$) облучался несфокусированным лучом рубинового лазера, работающего в режиме свободной генерации (длительность импульса 0,5 мсек, энергия 0,1 дж). Ширина спектра генерации не более $0,05 \text{ см}^{-1}$ и стабильность линии генерации не хуже $0,05 \text{ см}^{-1}$ обеспечивались резонансным отражателем, использованным в качестве выходного зеркала, и малым превышением порога генерации (до 15%). Ступенчатая перестройка частоты генерации с шагом около 2 см^{-1} осуществлялась при помощи охлаждения активного элемента парами азота и позволяла подстраиваться в область максимума компонента мультиплета 6940 \AA (рис. 2, а).

Контурсы линий в спектрах люминесценции и поглощения регистрировались на спектрографе ДАС-2 с фотоэлектрической приставкой; в IV порядке ширина аппаратной функции была $0,2 \text{ см}^{-1}$. Время записи контура составляло 1 – 2 мин, что близко к времени восстановления ФНР, поэтому в ряде случаев контур линии регистрировался только вблизи максимума.

5. Рис. 2, б, в демонстрирует деформацию контура компонента 6940 \AA в спектре поглощения. Через 15 сек после начала подсветки "белым" светом отчетливо виден узкий провал, положение которого совпадает с линией накачки. После 10 импульсов накачки провал имеет ширину $0,3 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б), что близко к ширине аппаратной функции, а интегральная интенсивность линии уменьшается незначительно. После 20 импульсов накачки (рис. 2, в) ширина провала увеличивается до $0,7 \text{ см}^{-1}$, также заметно уменьшается интегральная интенсивность. При "белой" подсветке в процессе регистрации происходит заплывание провала и восстановление интенсивности в линии. Рис. 3 демонстрирует проявление этих же эффектов в спектре люминесценции, где они наблюдаются отчетливее из-за малой прозрачности объекта.

6. Появление провала в контуре линии на месте резонансного монохроматического возбуждения прямо указывает на то, что узкие линии в системах Шпольского являются неоднородно уширенными. В качестве верхнего предела истинной однородной ширины чисто электронной линии Γ_{00} для исследуемой системы следует принять минимально наблюдаемую ширину провала, т. е. $\Gamma_{00} < 0,2 \text{ см}^{-1}$. Имея ввиду увеличение ширины провала с увеличением дозы облучения и его заплывание при белой подсветке можно думать, что действительное значение Γ_{00} значительно меньше этого предела.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13 августа 1974 г.

Литература

- [1] Р.И.Персонов, Е.И.Альшиц, Л.А.Быковская. Письма в ЖЭТФ, 15, 609, 1982.
 - [2] Р.И.Персонов, Е.И.Альшиц, Л.А.Быковская, Б.М.Харламов. ЖЭТФ, 65, 1825, 1973.
 - [3] Р.Авармаа. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат., 23, 93, 1974.
 - [4] К.К.Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., изд. Наука, 1968.
 - [5] Г.М.Свищев. Оптика и спектроскопия, 18, 614, 1965.
 - [6] К.Н.Соловьев, И.Е.Залесский, В.Н.Котло, С.Ф.Шкирман. Письма в ЖЭТФ, 17, 463, 1973.
 - [7] А.Трещалов, И.Сильдос, Л.Ребане. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат., 22, 451, 1973.
 - [8] В.М.Кхарламов, R.I.Personov, L.A.Bykovskaya. Optics Commun., to be published, 1974.
-