

ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРИНЫ БЕСФОНОННОЙ ЛИНИИ В СПЕКТРЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДНОЙ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ

В.В.Пальм, К.К.Ребане, А.П.Суйсалу

1. Краеугольным камнем спектроскопии одной примесной молекулы (СОПМ) [1-3] служит чисто электронная бесфононная линия — оптический аналог γ -резонансной линии Мессбауэра [4-6] (см. также [7] и ссылки там). Узкие и интенсивные бесфононные линии имеются в низкотемпературных спектрах многих молекул, атомов, ионов, внедренных как примеси в подходящие кристаллические и аморфные твердотельные матрицы, а также собственных дефектов последней. На бесфононной линии основаны спектроскопия высокого разрешения твердого тела и молекул (см. [7,8] и ссылки там), включая хлорофил [9], метод селективного возбуждения флуоресценции [10], метод выжигания устойчивых спектральных провалов [7,11-13].

Пиковое значение сечения поглощения бесфононной линии (БФЛ) дается выражением [14]

$$\sigma_{\text{БФЛ}}(T) = \frac{\lambda_s^2}{2\pi} \beta(\theta) F_{\text{ДВ}}(T) \frac{\delta_{\text{рад}}}{\delta_{\text{гом}}(T)}. \quad (1)$$

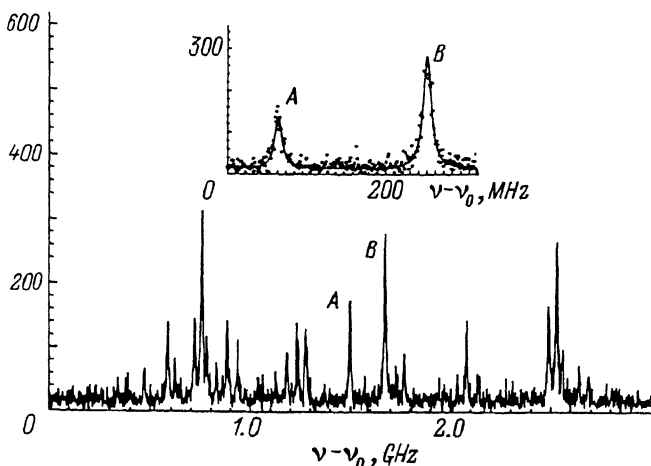
Здесь λ_s — длина волны света, соответствующая максимуму поглощения в веществе ($\lambda_s = \lambda/n$, где n — показатель преломления матрицы); $F_{\text{ДВ}}$ — фактор Дебая-Валлера (отношение интегральных интенсивностей бесфононной линии и всей полосы поглощения); $\delta_{\text{рад}}$ — радиационная и $\delta_{\text{гом}}(T)$ — однородная ширина бесфононной линии. Множитель $\beta(\theta)$ учитывает зависимость поглощения от угла между электрическим вектором возбуждающего света и моментом перехода в молекуле; в случае дипольного перехода $\beta(\theta) = 3 \cos^2 \theta$.

Для органических примесных молекул в органических твердотельных матрицах при $T = 2$ К можно для приблизительной оценки принять $F_{\text{ДВ}}(2 \text{ К}) = 0.1$, $\delta_{\text{рад}}/\delta_{\text{гом}}(2 \text{ К}) = 0.5$ и $n^2 = 2.5$. В этом случае для пикового значения сечения поглощения мы имеем при $\beta(\theta) = 1$ и $\lambda = 500 \text{ нм}$

$$\sigma_{\text{БФЛ}}^0(T)(2 \text{ К}) = 0.02 \lambda^2 / 2\pi \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2, \quad (2)$$

что составляет около двадцати тысяч геометрических сечений молекулы размера $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Как правило, $\sigma_{\text{БФЛ}}^0(T)$ быстро уменьшается с ростом температуры из-за уменьшения последних двух факторов в формуле (2), и это сильно затрудняет высокотемпературную СОПМ.

2. Измерялся спектр возбуждения флуоресценции [2]. Частота узкой (1-2 МГц) возбуждающей люминесценцию линии лазера сканировалась по спектру поглощения нескольких десятков бесфононных линий, частоты которых различаются из-за неоднородного строения ма-



Спектр возбуждения люминесценции отдельных примесных молекул пентацена в монокристалле *p*-терфенила.

На вставке — аппроксимация суммой двух лоренцианов контуров бесфононных линий двух молекул, отмеченных буквами А и В.

трицы. Методом счета фотонов регистрировалась интенсивность флуоресценции в зависимости от частоты возбуждения. Экспериментальная установка и методика описаны в [15].

На рисунке показан участок спектра возбуждения люминесценции примесной молекулы пентацена в монокристалле *p*-терфенила. Участок с шириной 0.1 cm^{-1} содержит около 20 линий. Спектр получен в однократном сканировании частоты лазера вблизи максимума неоднородно-уширенной линии (начало при $16886.083 \text{ cm}^{-1} \approx 592.2 \text{ nm}$), соответствующей O_2 положению примеси в монокристалле. При каждой частоте производится большое число актов возбуждения. На вставке к рисунку изображена оптимальная аппроксимация двух линий двумя лоренцианами. При определении ширины линии необходимо иметь в виду, что приблизительно один из ста актов возбуждения переводит молекулу в триплетное состояние и она теряет способность поглотить на время жизни триплета, т.е. примерно на 10^{-4} s . Число «потерянных актов возбуждения» в течение одинакового времени сбора фотонов (0.2 s) пропорционально числу актов возбуждения и больше для частот, соответствующих более сильному поглощению. Это приводит к кажущемуся уширению линии. Этот эффект «триплетного насыщения» проявляется при частоте актов возбуждения молекулы в 10^4 – 10^5 раз в секунду. Соответствующая интенсивность остается еще уверенно ниже нелинейного (силового) уширения линии S_0 – S_1 перехода. Форма линии, измеренная при различных возбуждениях 1 – 5 mW/cm^2 , экстраполировалась к нулевой интенсивности [16].

Из рисунка видно, что интенсивности линий меняются от максимального значения, для которого отношение сигнала к шуму достигает 10:1, до едва заметного над уровнем шумового фона. Это обусловлено, во-первых, угловой зависимостью $\beta(\theta) = 3 \cos^2 \theta$. Отметим, что *p*-терфенил является двулучепреломляющим кристаллом, вращающим плоскость поляризации. Поэтому даже одинаково ориентированные в

монокристалле примесные молекулы пентацена будут иметь различные β в зависимости от расстояния молекулы до поверхности образца. Это свойство использовано в [17] для измерения глубины расположения молекулы в кристалле. Во-вторых, интенсивность возбуждения распределена по освещенному пятну образца неравномерно. В-третьих, имеется основание предположить, что квантовый выход флуоресценции α различен для различных молекул (см. ниже обсуждение причин различия ширины линий). Пиковая интенсивность линии возбуждения флуоресценции пропорциональна α^2 .

3. Из обработки данных эксперимента следует, что однородная ширина бесфононной линии в спектре исследованной нами системы различна для различных индивидуальных примесных молекул — изменяется в пределах от 5 до 15 МГц. Соответствующая измеренному для совокупности молекул времени полной фазовой релаксации (радиационные и безызлучательные переходы + дефазировка возбуждениями решетки) полуширина составляет 8 МГц. Открывается перспектива детального экспериментального исследования состоятельности различных теоретических моделей примесных центров на уровне индивидуального центра, т.е. на уровне одной системы примесь + окружение.

Ширины некоторых бесфононных линий, более узкие, чем 8 МГц, выглядят, конечно, странными. Необходимо дальнейшее исследование. Можно, однако, предварительно допустить, что различные молекулы пентацена отличаются по квантовому выходу флуоресценции α . Усредненный выход для большого числа молекул в O_1 или O_2 положениях, по данным [18], $\alpha = 0.78$. Флуоресценция молекулы пентацена в *n*-терфениле высокочувствительна к расположению молекулы в кристалле-матрице: флуоресценция очень слаба, если пентацен внедрен в положения O_3 или O_4 . Представляется возможным, что часть примесных молекул занимает положения, в которых квантовый выход флуоресценции выше среднего вплоть до единицы. Для таких молекул ширина бесфононной линии может быть на 20% меньше усредненного значения.

Помещение образца (в особенности приклеенного к подложке образца) в гелий, а также дальнейшие изменения температуры или давления в криостате вызывают в образце поле напряжений и процессы релаксации. Часть последних имеет очень длинные характерные времена — часы, дни и более. Частоты бесфононной линии исключительно чувствительны к деформациям [19]. Например, изменение давления на 0.1 atm обуславливает сдвиг частоты около 1 МГц [20].

Релаксационное «плавание» частот бесфононных линий, а также их скачкообразные изменения могут быть довольно распространенной ситуацией СОПМ. Очевидно, что это «непостоянство» в спектрах, индивидуальное для образца и схемы эксперимента, должно убывать с ростом времени между измерением и последним (резким) изменением условий.

Авторы признательны У. Вильду и Ф. Гюттлеру за многократное обсуждение и предоставление образцов для исследования.

Список литературы

- [1] Moerner W.E., Kador L. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 2535.
- [2] Orrit M., Bernard J. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 2716.
- [3] Wild U., Güttler F., Pirotta M., Renn A. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 69. P. 1516.
- [4] Трифонов Е.Д. // *ДАН СССР.* 1962. Т. 147. № 1. С. 826.
- [5] Ребане К.К., Хижняков В.В. // *Опт. и спектр.* 1963. Т. 14. № 3. С. 363; № 4. С. 419.
- [6] Ребане К.К. *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.* М.: Наука, 1968; *Impurity Spectra of Solids.* Plenum Press, New York, 1970.
- [7] Sild O., Haller K. et al. *Zero-Phonon Lines and Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry.* Springer Verlag, Berlin, 1988; *Труды Института физики АН Эстонской ССР,* 1986. В. 59.
- [8] Rebane K.K., Rebane L.A. *Persistent Spectral Hole-Burning. Science and Applications* / Ed. W.E.Moerner. Springer Verlag, Berlin, 1988. P. 17-77.
- [9] Авармаа Р.А., Ребане К.К. // *УФН.* 1988. Т. 154. № 3. С. 433.
- [10] Персонов Р.И., Альшиц Е.И., Быковская Л.А. // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. Т. 15. № 10. P. 609.
- [11] Гороховский А.А., Каарли Р.К., Ребане Л.А. // *Письма в ЖЭТФ.* 1974. Т. 20. № 7. С. 474.
- [12] Kharlamov B.M., Personov R.I., Bykovskaya L.A. // *Opt. Commun.* 1974. V. 12. N 2. P. 191.
- [13] Moerner W.E. *Persistent Spectral-Hole-Burning. Science and Applications.* Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [14] Rebane K.K., Rebane I. // *J. Luminescence* (to be published).
- [15] Palm V., Rebane K., Suisalu A. // *Letts. Phys. Chem.* (to be published).
- [16] Ambrose W.P., Basche T., Moerner W.E. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 7150.
- [17] Pirotta M., Gürrler F., Gygax H., Renn A., Sepiol J., Wild U. // *Chem. Phys. Lett.* (to be published).
- [18] de Vries H., Wiersma D.A. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 5807.
- [19] Ребане К.К. // *Изв. АН ЭССР. Физ., матем.* 1985. Т. 34. С. 441; Ребане К.К., Гороховский А.А., Кикас Я.В., Малкин Е.М., Пальм В.В. // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 14. С. 935.
- [20] Ellervee A., Kikas J., Laisaar A., Shcherbakov V., Suisalu A. // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1992. V. 9. N 6. P. 972.

Институт физики АН Эстонии
Тарту

Поступило в Редакцию
13 декабря 1993 г.