

Р. ЯАНИСО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОРОДНЫХ СПЕКТРОВ И ФУНКЦИИ НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ВЫЖИГАНИЯ ПРОВАЛА

(Представил К. К. Ребане)

Введение

К настоящему времени хорошо известно, что дефекты кристалла или неупорядоченное строение стеклообразных веществ обуславливают неоднородное уширение спектров примесных центров. Поэтому для извлечения информации об электронно-колебательном взаимодействии в примесном центре, которая, в принципе, содержится в вибронных спектрах [1], применяются методы, позволяющие отчасти устранять неоднородное уширение. К таковым относятся селективное лазерное возбуждение флуоресценции [2] и фотохимическое выжигание провала [3, 4]. Появление при этом узких бесфононных линий позволило изучить весьма тонкие аспекты взаимодействия примесной молекулы с матрицей [5].

Однако, как показали модельные расчеты [6-8], даже этими методами не всегда удается измерить однородный контур спектра непосредственно. Это относится прежде всего к сильно неоднородным системам, в которых ширина распределения частот электронного перехода сравнима с шириной фононного крыла (ФК) или превышает ее. Поэтому было предложено несколько специальных способов определения однородных спектральных контуров и функции неоднородного распределения (ФНР) [9-11].

В настоящей работе разработана методика, особенно подходящая для определения однородных характеристик спектров при сильном неоднородном уширении, которое свойственно большим органическим молекулам в стеклообразных матрицах. При этом исходят из распространенной модели (введенной в [6] и хорошо оправдавшей себя в дальнейшем [12, 13]), предполагая, что неоднородно распределены только частоты электронных переходов. Затем, имея в виду, что различные реализации взаимодействия примеси с твердым окружением в общем могут обуславливать вариации всех измеряемых величин, модель обобщают. Особое внимание уделяют и тому, чтобы методика была экспериментально несложной и позволила по нескольким измерениям определить сопряженные однородные спектры люминесценции и поглощения, а также ФНР.

Модель

Следуя [6], считаем, что неоднородный состав примесных центров выражается только в разных сдвигах их однородных спектров люминесценции $\varphi(\nu_f)$ и поглощения $\kappa(\nu_e)$, причем распределение по сдвигам опре-

деляется ФНР $Q(\omega)$. Тогда интенсивность люминесценции, возбуждаемой на частоте ν_e , дается формулой

$$I(\nu_f, \nu_e) = C \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\nu_f - \omega) \chi(\nu_e - \omega) Q(\omega) d\omega. \quad (1)$$

Далее предположим, что у примесных центров возможны необратимые однофотонные фотохимические превращения. При возбуждении такой системы монохроматическим светом на частоте ν_b ее ФНР будет изменяться во времени по закону

$$Q(\omega, t) = Q_0(\omega) \exp[-I_b \chi(\nu_b - \omega) \eta t], \quad (2)$$

где I_b — плотность возбуждения, η — квантовый выход фотохимического превращения.

Низкотемпературные однородные спектры представим в виде сумм узких чисто электронных линий (ЧЭЛ) и более широких ФК (индексы l и w соответственно)

$$\varphi(\nu_f) = \alpha_f \varphi_l(\nu_f) + (1 - \alpha_f) \varphi_w(\nu_f), \quad (3)$$

$$\chi(\nu_e) = \sigma [\alpha_e \chi_e(\nu_e) + (1 - \alpha_e) \chi_w(\nu_e)], \quad (4)$$

где σ — интегральное сечение поглощения, α_e , α_f — факторы Дебая—Валлера спектров поглощения и люминесценции соответственно. Все функции в правых частях равенств (3) и (4), описывающие форму однородных спектров, считаются нормированными на единицу.

Определение однородных спектров

В пренебрежении перекрытием ЧЭЛ и ФК (что оправдано при достаточно низкой температуре [1]) временная зависимость наблюдаемого спектра люминесценции на основе формул (1)–(4) следующая:

$$I_f(\nu_f, t) = C \sigma \left\{ \alpha_e \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \varphi_l \chi_l Q_0 \exp[-I_b \sigma \alpha_e \chi_l \eta t] + (1 - \alpha_e) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \varphi_w \chi_w Q_0 \exp[-I_b \sigma (1 - \alpha_e) \chi_w \eta t] \right\}, \quad (5)$$

где аргументы функций φ , χ и Q опущены.

Два компонента спектра в (5) убывают с характеристическими скоростями в отношении $r_l/r_w \approx (\Gamma_w/\Gamma_l) \alpha_e (1 - \alpha_e)^{-1}$ (см. также [8]), где Γ_l и Γ_w — ширины линии и крыла соответственно. При не очень больших стоксовых потерях ($\alpha_e \geq 0,1$) типичное отношение $r_l/r_w \sim 10^4$. Это позволяет пренебречь выжиганием через ФК, т. е. считать второй интеграл в (5) независимым от времени.

В первой свертке при малых временах выжигания, когда экспоненциальный множитель в подынтегральном выражении близок к единице, узкую ЧЭЛ $\chi_l(\nu_e - \omega)$ можно принять за δ -функцию относительно $Q_0(\omega)$ и широкой части спектра люминесценции $\varphi_w(\nu_f - \omega)$. ЧЭЛ спектра люминесценции $\varphi_l(\nu_f - \omega)$ преобразуется также в относительно широкую линию, если ширина Γ_A аппаратной функции регистрации $A_f(\nu)$ намного больше Γ_l . При этом в выражениях (1) и (5) однородный спектр $\varphi(\nu_f - \omega)$ заменяется функцией

$$\Phi(\nu_f - \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A_f(\nu_f - \nu) \varphi(\nu - \omega) d\nu. \quad (6)$$

В итоге из (5) получим:

$$I_f(v_f, t) = C\sigma[(1 - a_e)K(v_f) + a_e\Phi(v_f - v_e)q_0(v_e)R(rt)], \quad (7)$$

где функция

$$K(v_f) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(v_f - \omega)\chi_w(v_e - \omega)q_0(\omega)d\omega \quad (8)$$

описывает форму т. н. псевдокрыла, а

$$R(rt) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_l(v) \exp[-I_b\sigma a_e\chi_l(v)\eta t]dv \quad (9)$$

является монотонно убывающей функцией времени.

Однородный спектр излучения получают в результате следующей процедуры. Запись спектров производится дважды при столь слабом монохроматическом возбуждении, что выжиганием в ходе измерения можно пренебречь, а между двумя измерениями осуществляется выжигание провала на той же частоте возбуждения $v_b = v_e$. После этого вычисляется разность измеренных спектров, которая на основе (7)–(9) равна

$$I_f(v_f, 0) - I_f(v_f, t) = C\sigma a_e\Phi(v_f - v_e)q_0(v_e)[1 - R(rt)]. \quad (10)$$

Это выражение пропорционально измеренному с аппаратной функцией $A_f(v)$ однородному спектру люминесценции $\Phi(v_f - v_e)$, частота ЧЭЛ которого совпадает с частотой возбуждения v_e .

Определение однородного спектра поглощения происходит аналогично, с использованием разности двух спектров возбуждения люминесценции, причем теперь частота выжигания совпадает с частотой регистрации. Заметим, что аппаратная функция возбуждения $A_e(v)$ может быть учтена аналогично (6) заменой $\chi(v_e) \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(v)A_e(v_e - v)dv$.

Обсуждение

Обсудим сначала правомерность сделанных выше упрощений. В принципе самое «узкое» место в используемой модели — описание неоднородного состава центров только ФНР $q(\omega)$. Обычно частота ЧЭЛ ν_{00} определяется индивидуальными свойствами примеси и сдвиги ее ω , обусловленные локальными полями матрицы, малы (отношение ω/ν_{00} порядка 1% или меньше). В колебательной структуре спектра, в которой взаимодействие примеси с матрицей проявляется прямым образом, можно ожидать более значительных вариаций. При учете последних разностный спектр, измеренный согласно вышеописанной процедуре, оказывается средним по однородным спектрам примесных центров с одинаковой 0—0 частотой. * Соответственно использование термина «однородный» к разностным спектрам является условным в той мере, в какой различаются истинные однородные спектры выделяемых центров. Существование неоднородных вариаций (кроме частот электронного перехода) обнаружено у частот локальных колебаний [14] и у ФДВ [15]. Несмотря на указанное, неизбежное при изучении ансамбля примесных центров, усреднение, достигаемое данной методикой полная селекция по частоте ЧЭЛ качественно повышает информативность измеряемых спектров.

Основная причина использования нами упрощенной модели — избежание громоздких выражений, а явная необходимость в ее обобщении

* Весами при усреднении являются вероятности возбуждения (спектр люминесценции) или регистрации излучения (спектр возбуждения).

возникает в конкретных расчетах, где начальными данными являются измеренные однородные спектры (см. (15)). Отличительной чертой использованной модели служит возможность выведения относительно простых критериев, определяющих пределы применимости и точность методики. Первая из них связана с тем, что в действительности чисто электронный провал не описывается δ -функцией, т. е. частоты ЧЭЛ выделяемых центров не строго одинаковы. При этом дисперсия частот увеличивается со временем: проявляется эффект уширения провала из-за т. н. фотохимического насыщения [16]. При упрощении первого интеграла в (5) мы считали эту неопределенность меньше требуемого спектрального разрешения. Предлагая лоренцеву форму ЧЭЛ, это условие можно записать в виде неравенства

$$I_{bt}/D \ll (\Gamma_A/2\Gamma_l)^2, \quad (11)$$

где $D = \pi\Gamma_l/2\sigma\alpha_e\eta$. Пренебрежение процессами выжигания нерезонансных центров через ФК при выводе формулы (7) также налагает верхний предел на плотность дозы облучения I_{bt} . Учитывая линейный член в разложении второго интеграла (5) по r_{wt} получим оценку:

$$\frac{I_{bt}}{D[1 - R(I_{bt}/D)]} \ll \left(\frac{\alpha_e}{1 - \alpha_e} \right)^2 \cdot \frac{\Gamma_w}{\Gamma_l}. \quad (12)$$

Из (12), в частности, следует, что последнее приближение оправдано у систем не со слишком малыми стоксовыми потерями (ориентировочно при $\alpha_e \geq 0,1$).

Из-за большого соотношения ширины ЧЭЛ и ФК разделение их является удобным не только при модельном расчете, но и в эксперименте. Предложенная в данной работе методика особенно подходит именно для исследования колебательной структуры спектров, когда не требуется сверхвысокого спектрального разрешения. Кроме того, в случае относительно плохого разрешения ($\Gamma_l \ll \Gamma_A$), когда, однако, линия и крыло в спектре разделяются ($\Gamma_A \ll \Gamma_w$), согласно (10) можно определить интегральную интенсивность ЧЭЛ в отношении ко всей однородной полосе, т. е. найти величину ФДВ.

Помимо того, рассматриваемая схема измерения весьма аналогична определению однородных контуров ЧЭЛ по форме провала — в обоих случаях выделяется однородный по частоте чисто электронный переход подансамбль примесных центров. Это позволяет утверждать, что и в данном случае промежуточное выжигание может быть обусловлено другими механизмами, например, изменением окружения примеси в стеклах [17] или накоплением центров в долгоживущее (триpletное) состояние [18]. В [19] демонстрируется измерение однородных спектров флуоресценции перилена в матрицах Шпольского с использованием фотофизического провала насыщения. Пример измерения разностного спектра медленным промежуточным выжиганием приведен в [20], где исследованы спектры флуоресценции перилена в пленке. В последнем случае, однако, неясен вклад нерезонансных центров.

Наконец, обратим внимание на еще одно упрощение в изложенном выше расчете. Именно в нем не учитывается спектр фотопродукта, который может перекрываться с подлежащим определению однородным спектром. Отметим, что при сильном неоднородном уширении, когда обычно частоты ЧЭЛ примесных центров до и после «прыжка» в другую конфигурацию нескоррелированы, пренебрежение этим эффектом вполне допустимо: погрешность получается порядка той, которая возникла при пренебрежении выжиганием через ФК.

Определение ФНР

В рассмотренной выше модели неоднородный спектр люминесценции (при «белом» возбуждении) выражается в виде

$$J(\nu_j) = C' \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\nu_j - \omega) \rho(\omega) d\omega. \quad (13)$$

Если известен однородный спектр люминесценции, из (13) (измерив предварительно $J(\nu_j)$) можно вычислить ФНР. ** Хотя формально это классическая задача исключения влияния аппаратной функции, опишем алгоритм решения (13), с помощью которого совместно с измерением однородных спектров удобно найти и ФНР.

Пусть определены дискретные массивы

$$J_i \equiv J(\nu_i), \quad \nu_i = \nu_0 + (i-1)\Delta, \quad i=1, \dots, M; \quad (14)$$

$$\langle \Phi \rangle_h^j \equiv \langle \Phi \rangle^j(\nu_k), \quad \nu_k = \nu_0 + (k-1)\Delta, \quad k=1, \dots, N. \quad (15)$$

Верхний индекс в (15) указывает на то, что нормированный на единицу спектр $\{\langle \Phi \rangle_h^j; k=1, \dots, N\}$ принадлежит примесным центрам с частотой $0 \rightarrow 0$ перехода $\nu_j = \nu_0 + (j-1)\Delta$ ($j=1, \dots, M$), а знак усреднения — на то, что это их средний однородный спектр. Теперь, согласно вышеприведенной методике, $\langle \Phi \rangle_h^j$ определяется из измеренных разностных спектров. При этом связь с неоднородным спектром остается прежней, т. е. усреднение $\langle \Phi \rangle_h^j$ по ФНР дает J_i

$$J_i = \sum_{j=i}^M n_j \langle \Phi \rangle_{j-i+1}^j, \quad i=1, \dots, M. \quad (16)$$

Здесь n_j — относительное число примесных центров с положениями ЧЭЛ в окрестности Δ частоты ν_j . Система (16) представляет собой дискретный аналог уравнения (13) с учетом усложнения модели ($\Phi(\nu_k)$ заменено на $\langle \Phi \rangle^j(\nu_k)$), причем величины n_j определяют квазинепрерывную ФНР. Поскольку система (16) является треугольной, можно сразу выписать ее решение в рекуррентном виде:

$$\begin{cases} n_M = \frac{J_M}{\langle \Phi \rangle_1^M}; \\ n_j = \frac{1}{\langle \Phi \rangle_1^j} \left(J_j - \sum_{i=j+1}^M n_i \langle \Phi \rangle_{i-j+1}^i \right), \quad j=M-1, \dots, 1. \end{cases} \quad (17)$$

Благодаря сделанному обобщению модели методическую ошибку результата можно считать минимальной. В отношении устойчивости решения самым простым критерием, по-видимому, выступает непосредственный расчет ФНР по экспериментальным или модельным кривым с шумом. При этом, рассматривая спектры (14) и (15) как случайные величины, на основе (16) и аналогичной связи между средними значениями можно получить некоторую предварительную информацию. В частности, случайные разбросы в вычислительной ФНР Δn_j окажутся линейно зависимыми от шума в спектрах (относительно маленькие случайные части с нулевыми первыми моментами), так что в случае гауссового шума и Δn_j распределены по нормальному закону. Относительно высокая точность расчетов по описанной схеме, как отмечено и в [11], где рассмат-

** Аналогичным образом ФНР можно найти с помощью однородного и неоднородного спектров поглощения.

ривается формально аналогичный алгоритм деконволюции селективно возбуждаемых спектров, обеспечивается, во-первых, минимальным объемом вычислений в случае треугольной системы уравнений, и, во-вторых, тем, что диагональные элементы матрицы системы (16) на много больше всех других (они равны интенсивностям ЧЭЛ). Здесь надо отметить, что из-за весьма большого отношения неоднородной и однородной ширины интенсивность ЧЭЛ можно практически всегда отнести к одной точке. При выборе точек однородного спектра (15) это уже молчаливо предполагалось, поскольку не учитывались антистоксовые частоты. (Второе оправдание такого выбора — при низких температурах антистоксовое ФК пренебрежимо мало.)

В итоге, предложена и обоснована методика измерения однородной колебательной структуры и факторов Дебая—Валлера в условиях неоднородного уширения электронно-колебательных спектров и решена задача определения ФНР, описывающей неоднородный состав примесных центров. Методика, основывающаяся на явлении выжигания провала, применима при низких температурах. Она представляется перспективной для изучения электронно-колебательных взаимодействий и плотности фононных состояний в неупорядоченных примесных средах, а также для исследования статических взаимодействий примеси с матрицей (образование ФНР). Кроме того, относительно полная спектральная характеристика, достигаемая выделением однородных спектров и ФНР, является важной предпосылкой при изучении различных физических явлений с участием электронно-колебательных возбуждений (перенос энергии и др.) в неоднородных системах. Применимость данной методики была экспериментально проверена на системе протохлорофилл в стекле из эфира и бутанола [21].

Автор выражает благодарность К. К. Ребане за ценные замечания, Р. Авармаа и Я. Кикасу за полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., «Наука», 1968.
2. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А. Письма в ЖЭТФ, 15, № 10, 609—612 (1972).
3. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. Письма в ЖЭТФ, 20, № 7, 474—479 (1974).
4. Kharlamov, B. M., Personov, R. I., Bykovskaya, L. A. Opt. Commun., 12, № 2, 191—193 (1974).
5. Ребане К. К. Ж. прикл. спектроскопии, 37, № 6, 906—922 (1982).
6. Авармаа Р. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 23, № 3, 238—247 (1974).
7. Kikas, J. Chem. Phys. Lett., 57, № 4, 511—513 (1978).
8. Friedrich, J., Haarer, D. J. Chem. Phys., 76, № 1, 61—68 (1982).
9. Кикас Я. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем. 25, № 4, 374—379 (1976).
10. Тамм Т. Б., Кикас Я. В., Сирк А. Э. Ж. прикл. спектроскопии, 24, № 2, 315—321 (1976).
11. Fünfschilling, J., Zschokke-Gränacher, I., Williams, D. F. J. Chem. Phys., 75, № 8, 3669—3673 (1981).
12. Abram, I. I., Auerbach, R. A., Birge, R. R., Kohler, B. E., Stevenson, J. M. J. Chem. Phys., 63, № 6, 2473—2478 (1975).
13. McColgin, W. C., Marchetti, A. P., Eberly, J. H. J. Amer. Chem. Soc., 100, № 18, 5622—5626 (1978).
14. Gorokhovski, A., Kikas, J. Opt. Commun., 21, № 2, 272—274 (1977).
15. Friedrich, J., Swalen, J. D., Haarer, D. J. Chem. Phys., 73, № 2, 705—711 (1980).
16. Гороховский А. А., Кикас Я. В. Ж. прикл. спектроскопии, 28, № 5, 832—838 (1978).
17. Hayes, J. M., Small, G. J. Chem. Phys., 27, № 1, 151—157 (1978).

18. Авармаа Р. А., Мауринг К. Х. *Опт. и спектр.*, 41, вып. 4, 670—671 (1976).
 19. Kikas, J. V., Treshchalov, A. B. *Chem. Phys. Lett.*, 98, № 4, 295—298 (1983).
 20. Bogner, U., Schwarz, R. *Phys. Rev. B*, 24, № 5, 2846—2849 (1981).
 21. Яанисо Р. В., Авармаа Р. А. *Ж. прикл. спектроскопии* (в печати).

Институт физики
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
 27/IV 1984

R. JAANISO

HOMOGEENSETE SPEKTRITE JA MITTEHOMOGEENSE JAOTUSFUNKTSIOONI MÄÄRAMINE AUGUPÕLETAMISE MEETODIL

On esitatud fotokeemilisel augupõletamisel rajanev meetodika madalatemperatuurilises tahkes maatriksis asuvate lisanditsentrite homogeensete spektraaltunnuste määramiseks ning antud arvutuseeskiri tsentrite jaotuse leidmiseks 0—0 ülemineku sageduse järgi mõõdetud spektritest. Meetodika on eriti sobiv korrastamata, suure spektraalse mitte-homogeensusega lisandisüsteemide uurimiseks.

R. JAANISO

DETERMINATION OF HOMOGENEOUS SPECTRA AND THE INHOMOGENEOUS DISTRIBUTION FUNCTION BY HOLE BURNING METHOD

A method based on photochemical hole burning is presented for measuring the single-site spectra of impurity centres in low-temperature solid matrix. A deconvolution procedure for determining the site-energy distribution from measured spectra is described. The method seems particularly appealing for the investigation of disordered impurity systems with broad inhomogeneous spectra.