

Р. ЯАНИСО

РАСЧЕТ КОНТУРОВ БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

(Представил К. К. Ребане)

Введение

Молекулярные примеси в низкотемпературных матрицах характеризуются, как правило, спектрально неоднородным составом и поэтому однородные бесфононные линии (БФЛ) их электронно-колебательных спектров проявляются только при селективном (монохроматическом) возбуждении [1, 2]. Влияние безызлучательного переноса электронных возбуждений на селективные спектры молекулярных систем исследовалось ранее [3, 4]. Рассматривался случай низких температур, когда средняя тепловая энергия kT во много раз меньше неоднородной ширины и перенос энергии (ПЭ) происходит в основном путем необратимых процессов. При этом выводилось и численно решалось уравнение для спектральной диффузии при необратимом ПЭ и была найдена концентрационная зависимость интегральной интенсивности БФЛ флуоресценции.

В данной работе влияние ПЭ на БФЛ анализируется более подробно. Рассматриваются механизмы, которые приводят к изменению контура БФЛ в условиях ПЭ, в частности, к уширению ее. При этом кроме БФЛ флуоресценции рассматриваются соответствующие спектральные провалы в спектрах поглощения и возбуждения. Именно методом выжигания провала [2, 5] были измерены наиболее узкие, чисто электронные линии у молекулярных примесных систем (однородной шириной порядка 10 МГц). Это, в частности, означает, что вопрос о влиянии ПЭ на форму БФЛ вышел за рамки чисто академических задач. Отметим, что анализ контура бесфононных провалов в концентрированных примесных системах представляется не маловажным и с точки зрения многочисленных приложений метода выжигания провала.

В разделе 1 рассматриваем процессы ПЭ, в ходе которых рождается один или несколько матричных фононов. При низких температурах такие процессы эффективны в случае разности начального и конечного электронного состояния $\Delta E \gg kT$ [6], а роль сопряженных процессов с уничтожением фононов пренебрежимо мала. При возбуждении системы примесных центров монохроматическим светом происходит необратимый ПЭ от резонансно возбуждаемых центров (с частотами перехода в узкой спектральной области порядка однородной ширины БФЛ $\Gamma \ll kT$) к более длинноволновым центрам. Имеет место известный эффект уменьшения средней времени жизни возбужденного состояния донорных (резонансных) центров [7], а соответственно, и уширения БФЛ.

В разделе 2 рассматриваем двухфононные процессы, при которых ΔE определяется разностью частоты фононов, и которые эффективны

при малых $\Delta E < kT$. Контур БФЛ определяется теперь спектральной диффузией в результате обратимого ПЭ. Отметим, что такая ситуация характерна для редкоземельных ионов в кристаллических матрицах и она подробно изучена для случая импульсного возбуждения [8]. Для молекулярных примесей, у которых времена жизни флуоресценции существенно короче (наносекундные) и измерение резонансных БФЛ с временным разрешением относительно сложно, представляет интерес и случай стационарного возбуждения.

1. Уширение БФЛ в результате необратимого переноса

При монохроматическом возбуждении спектрально неоднородной системы невзаимодействующих примесных центров возникает резонансная линия флуоресценции с удвоенной однородной шириной $2\Gamma_0$ [9]. В присутствии необратимого ПЭ от резонансно возбужденных примесей к однородной ширине БФЛ их прибавляется скорость ПЭ $V: \Gamma = \Gamma_0 + V$. Для определения наблюдаемого контура БФЛ флуоресценции $I(\Delta\nu)$ надо провести усреднение БФЛ донорных центров с всевозможными окружностями акцепторов, имея в виду кроме вариаций пространственных конфигураций и их разный состав по частотам БФЛ. При отсутствии корреляции между пространственным и частотным распределением центров $I(\Delta\nu)$ можно выразить в виде:

$$I(\Delta\nu) \sim \int_0^\infty d\Phi(V) \frac{1}{1+V\tau} \frac{\Gamma_0+V}{\Delta\nu^2 + (\Gamma_0+V)^2}, \quad (1)$$

где $\Phi(V)$ является распределением примесей по полной скорости ПЭ (τ — время жизни возбужденного состояния в отсутствие ПЭ). При диполь-дипольном ПЭ на хаотически расположенные акцепторы

$$\Phi(V) = \pi^{-1/2} q (V\tau)^{-1/2} \exp\left(-\frac{q^2}{V\tau}\right) \quad (2)$$

[10], где в спектрально неоднородном случае параметр q зависит от частоты возбуждения [4]:

$$q(\nu) = 2,56 C C_0^{-1}(\nu), \quad C_0^{-1}(\nu) = \int_0^\nu dP(\nu') r_0^3(\nu, \nu'). \quad (3)$$

Здесь C — концентрация примесей, $P(\nu)$ — функция неоднородного распределения (ФНР), $r_0(\nu, \nu')$ — т. н. радиус переноса от донора с частотой БФЛ ν к акцептору с частотой ν' *

На рис. 1 изображены БФЛ флуоресценции, описываемые формулой (1) на пределе низких температур, когда процессы фазовой релаксации выморожены ($\Gamma_0 = \tau^{-1}$) и влияние ПЭ на контур БФЛ наиболее сильно. Концентрационное уширение линии в этом случае сопряжено с эффектом уменьшения средней длительности флуоресценции $\bar{\tau}$ [7]. На основе (1) можно показать, что интегральная интенсивность БФЛ пропорциональна выходу флуоресценции η (см. [3, 4]), а пиковая интенсивность — произведению $\eta \cdot \bar{\tau}$. Следовательно, можно ожидать, что ширина БФЛ $\bar{\Gamma}$ на полувысоте будет расти пропорционально величине $\bar{\tau}^{-1}$. Расчет концентрационной зависимости ширины $\bar{\Gamma}$ показывает, что

* Вероятность элементарного акта переноса определена как $\omega = \tau^{-1} \chi^2 r_0^6 / r^6$, где r — расстояние между донором и акцептором, χ — ориентационный фактор (см. [7]).

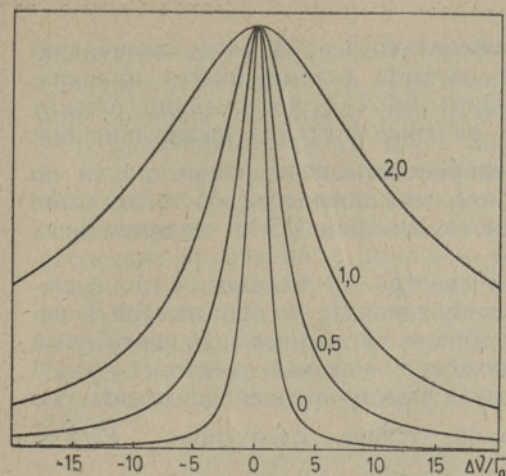


Рис. 1. Бесфононные линии флуоресценции в условиях необратимого переноса энергии при разных относительных концентрациях примесей C/C_0 (величины последних указаны у БФЛ). Кривые нормированы по пиковой интенсивности; истинные интенсивности в центрах линий относятся как 1 (0) : 0,063 (0,5) : $0,99 \cdot 10^{-2}$ (1,0) : $0,92 \cdot 10^{-3}$ (2,0)

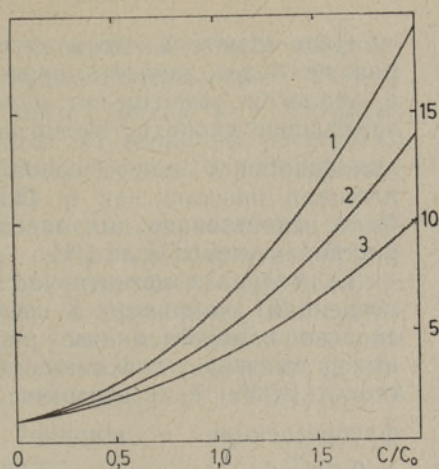


Рис. 2. Зависимости обратной величины относительной длительности флуоресценции $\tau/\bar{\tau}$ (1), относительной ширины бесфононной линии флуоресценции (провала в спектре поглощения) $\bar{\Gamma}/2\Gamma_0$ (2) и относительной ширины провала в спектре возбуждения $\bar{\Gamma}_e/2\Gamma_0$ (3) от относительной концентрации примесей C/C_0 .

она растет несколько медленнее (см. рис. 2), а на асимптотическом пределе $C \rightarrow \infty$ действительно выполняется пропорциональная связь: $\bar{\Gamma}/2 = 0,72 \cdot \bar{\tau}^{-1}$ (при $C \geq 2C_0$ она отличается от точной зависимости менее чем на 3%). Как видно, коэффициент пропорциональности между $\bar{\Gamma}$ и $\bar{\tau}^{-1}$ отличается от такового для соответствующих однородных величин $2\Gamma_0$ и τ^{-1} . Отмечается также, что при концентрациях выше характеристической величины C_0 ширина $\bar{\Gamma}$ весьма чувствительна к изменению концентрации (в асимптотическом пределе $\tau \cdot \bar{\tau}^{-1} = 2/3 q^2$, т. е. $\bar{\Gamma} \sim C^2$). С повышением температуры включается уширение БФЛ в результате процессов фазовой релаксации и эффект ПЭ на форму БФЛ уменьшается; неизменной остается лишь концентрационная зависимость ее интегральной интенсивности.

В спектрально неоднородной системе рассматриваемое уширение зависит от места возбуждения в пределах ФНР. Согласно модельным расчетам [3, 4], параметр $q(\nu)$ имеет максимум на коротковолновом спаде ФНР и монотонно с уменьшением числа возможных акцепторов энергии уменьшается в сторону длинных волн. Соответственно ведет себя и БФЛ: она наиболее широкая в случае частоты возбуждения, при которой $q(\nu)$ имеет максимум, и сужается при продвижении возбуждения в сторону меньших частот.

Перейдем к рассмотрению БФЛ, которая проявляется как узкий провал в спектре поглощения. Как известно, провал имеет при малых мерах выжигания такую же форму, как и линия в спектре флуоресценции [5]. Можно показать, что такое соответствие остается в силе и в случае присутствия ПЭ. При этом надо иметь в виду, что выжигание изменяет распределение примесных центров не только по частотам перехода, но и по скоростям ПЭ. В результате в системе возникает определенная пространственно-частотная корреляция, которой можно пренебречь (т. е. использовать функцию распределения $P(\nu) \cdot \Phi(V)$) лишь пока выжигание акцепторных центров мало.

Надо отметить, что в случае спектрального провала от концентрации не будет зависеть предельная глубина (насыщенного) провала, а аналогом уменьшения интенсивности БФЛ флуоресценции служит замедление скорости выжигания. В начальной стадии выжигания она замедляется в центре провала пропорционально величине $\eta \cdot \bar{\tau}$, а по площади провала как η . Подчеркнем, что последнее обстоятельство было использовано для определения параметров ПЭ в замороженных растворах хлорофилла [11].

Если провал детектируется не в спектре поглощения, а по флуоресценции (например, в спектре возбуждения), то форма БФЛ несколько изменяется (см. рис. 2). Теперь относительный квантовый выход выступает в формуле (1) дважды, т. е. в ней вместо $(1+V\tau)^{-1}$ стоит $(1+V\tau)^{-2}$. Асимптотическая связь между средней длительностью флуоресценции и шириной провала теперь следующая: $\bar{\Gamma}_e/2 = 0,49 \cdot \bar{\tau}^{-1}$.

2. Спектральная диффузия при квазирезонансном переносе

ПЭ между примесями, частоты БФЛ которых находятся в узкой спектральной области вокруг частоты монохроматического возбуждения ν_e , осуществляется двухфононными процессами [6], причем при выполнении условия $\Delta E < kT$ последние являются обратимыми (т. е. возбуждения могут возвращаться на исходный центр). Спектральную диффузию в результате таких процессов можно описать балансным уравнением [12], которое в случае стационарного возбуждения выражается в виде:

$$n(\nu) = I_0 \kappa(\nu_e - \nu) \tau + \int_0^\infty dP(\nu') [W(\nu', \nu) n(\nu') - n(\nu) W(\nu, \nu')], \quad (4)$$

где $n(\nu)$ — средняя относительная населенность возбужденного состояния, $\kappa(\nu_e - \nu)$ — БФЛ поглощения примесных центров с частотой перехода ν , I_0 — интенсивность возбуждения. Эффективную вероятность переноса от примесных центров с частотой БФЛ ν к центрам с частотой БФЛ ν' $W(\nu, \nu')$ можно найти аналогичной процедурой усреднения, развитой в [4, 13] для описания необратимого ПЭ в системе хаотически расположенных примесей. Основой последней является приближение, согласно которой окружности (расположение окружающих примесей) двух фиксированных в пространстве примесей некоррелированы. При диполь-дипольном взаимодействии ($r_R(\nu, \nu')$ — радиус переноса) окончательный результат усреднения следующий:

$$W(\nu, \nu') = \frac{\pi^2}{3} \left[1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln(2 + \sqrt{3}) \right] C r_R^3(\nu, \nu') \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\hbar(\nu' - \nu)}{kT} \right] \right\}^{-1/2}. \quad (5)$$

В случае процессов ПЭ рамановского типа (два фонона взаимодействуют только с одним из примесных центров, между которыми происходит скачок электронного возбуждения) радиус переноса можно определить как

$$r_R^6(\nu, \nu') = \frac{D}{\pi} \frac{\Gamma_0}{(\nu - \nu')^2 + \Gamma_0^2} \quad (6)$$

[6], где D — независящий от частот множитель, а однородная ширина БФЛ Γ_0 не зависит от ПЭ. По причине медленной сходимости интег-

ралов уравнения (4), под которыми стоит квадратный корень от функции (6), важно иметь в виду реальное обрезание крыльев $r_R^6(v, v')$ при большой частотной расстройке от центра линии [14]. Согласно [15], лоренцовый контур БФЛ наблюдается до величины расстройки Δ , при которой становится заметным изменение интенсивности фоновонного крыла (порядок величины $\Delta \sim 100$ ГГц).

Уравнение (4) решалось нами путем замены его системой алгебраических уравнений, с помощью которых описали ПЭ между 139 участками в интервале $(v_e - \Delta) \div (v_e + \Delta)$. $P(v)$ считалась в этом интервале константной, а экспоненциальный член в выражении (5) — равным единице. Точный учет последнего при условии $\hbar\Delta \ll kT$ привел бы лишь к малой асимметрии линии флуоресценции на ее далеких крыльях. Параметром при расчете служила относительная концентрация C/C_R ,

$$\text{где } C_R^{-1} = \int_0^{\infty} dP(v') r_R^3(v_e, v') = 2 \sqrt{\frac{D\Gamma_0}{\pi}} \ln \left| \frac{2\Delta}{\Gamma_0} \right| P(v_e). \quad (7)$$

Как видно из рис. 3, где изображена зависимость $n(v_e - v)$ от концентрации в случае $\Delta = 7\Gamma_0$, населенность перераспределяется от центральной части линии на крылья, причем средний пик практически не уширяется. Увеличение спектральной ширины ПЭ Δ приводит в основном к более пологому распределению $n(\Delta v)$ на крыльях. Что касается центральной части $n(\Delta v)$, то, например, при $\Delta = 20\Gamma_0$ и $C/C_R = 1$ она отличается от соответственной кривой рис. 3 лишь несколько меньшим константным фоном под ней (фон уменьшается примерно на 15% от пиковой величины $n(\Delta v)$). Наблюдаемая БФЛ (а также малый спектральный провал) определяется сверткой $n(v\Delta)$ и однородной БФЛ и концентрационная зависимость ее контура практически такая же, как у $n(\Delta v)$.

Надо отметить, что рассмотренная картина спектральной диффузии весьма сходна с таковой в случае ПЭ, вероятность которого не зависит от $\Delta E = \hbar(v' - v)$ ($r_R^3(v, v') = r_R^3$). Последний осуществляется при $\Delta E < kT$, когда два фотона, разность энергий которых компенсирует изменение энергии электронного возбуждения при переносе, взаимодействуют с разными примесными центрами [6]. Согласно модельным

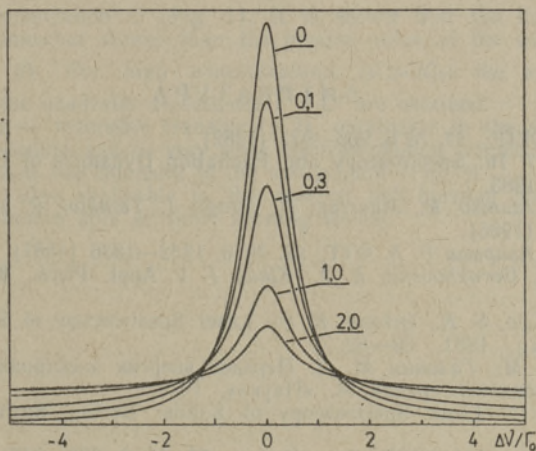


Рис. 3. Спектральное распределение населенности возбужденного состояния $n(\Delta v)$ в случае обратимого переноса энергии рамановскими процессами. У кривых указаны величины относительной концентрации примесей C/C_R .

расчетам [8, 16], такой механизм приводит к перераспределению населенностей от центрального пика шириной $2\Gamma_0$ к фону с контуром ФНР. В данном случае является возможным точное определение относительной интенсивности центрального пика χ_R , которая в приближении некоррелированных окружений дается формулой:

$$\chi_R (Cr_R^3) = (1 + 3,21 \cdot Cr_R^3)^{-1}. \quad (8)$$

Интересно отметить, что выражение (8) описывает в использованном приближении и концентрационную зависимость относительной анизотропии флуоресценции в случае однородно уширенной линии. Сравнение ее с соответствующими зависимостями известных теорий концентрационного тушения поляризации [17] показывает, что результаты совпадают с точностью 10% при концентрациях $C \leq r_R^{-3}$.

В заключение сравним эффективность рассмотренных в разделе 1 и 2 процессов ПЭ. В случае сильного неоднородного уширения (системы с неупорядоченными матрицами) в принципе должны иметь место оба механизма. Оценка величин характеристических концентраций C_0 и C_R показывает, что для примесей со средними стоксовыми потерями обратимый ПЭ в спектре практически не наблюдается. В этом случае $C_0/C_R < 0,1$, а кроме того, эффективная вероятность $W(v, v')$ (формула (5)) в присутствии спектрально удаленных акцепторов уменьшается: она умножается на фактор $\sqrt{\eta(C/C_0)}$, где η — относительный выход флуоресценции (см. [4]). Эффект обратимого ПЭ становится преобладающим лишь в случае малого неоднородного уширения (ширина ФНР во много меньше частоты Дебая) и/или в случае предельно слабых стоксовых потерь. Таким образом, хотя, с одной стороны, нами рассматривались два частных случая проявления ПЭ в форме БФЛ ($\Gamma_0 = \tau^{-1}$ в разделе 1 и $\Gamma_0 \gg \tau^{-1}$ в разделе 2), с другой, эти случаи весьма характерны для систем с большим и малым неоднородным уширением соответственно.

Автор с благодарностью вспоминает Р. Авармаа, поддержка и ценные замечания которого способствовали выполнению данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К. ЖПС, 37, № 6, 906—922 (1982).
2. Personov, R. I. In: Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems, 1983.
3. Avarmaa, R., Jaaniso, R., Muring, K., Renge, I., Tamkivi, R. Mol. Phys., 57, № 3, 605—621 (1986).
4. Яанисо Р. В., Авармаа Р. А. ФТТ, 29, № 6, 1832—1836 (1987).
5. Rebane, L. A., Gorokhovskii, A. A., Kikas, J. V. Appl. Phys., B29, № 2, 235—250 (1982).
6. Holstein, T., Lyo, S. K., Orbach, R. In: Laser Spectroscopy of Solids. Berlin, Springer Verlag, 1981, 39—82.
7. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., «Наука», 1978.
8. Huber, D. L. In: Laser Spectroscopy of Solids. Berlin, Springer Verlag, 1981, 83—111.
9. Авармаа Р. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 23, № 3, 238—247 (1974).
10. Максимов М. З., Розман И. М. Опт. и спектр., 12, № 5, 606—609 (1962).
11. Яанисо Р., Тамкиви Р., Ренге И., Мауринг К. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 36, № 2, 189—192 (1987).
12. Motegi, N., Shionoya, S. J. Luminescence, 8, № 1, 1—17 (1973).

13. Бодунов Е. Н., Малышев В. А. ФТТ, 23, № 4, 1087—1092 (1981); 24, № 12, 3654—3662 (1982).
14. Буриштейн А. И. Автометрия, № 6, 72—90 (1978).
15. Осадько И. С. ФТТ, 14, № 10, 2927—2934 (1972).
16. Бодунов Е. Н., Малышев В. А. ФТТ, 27, № 12, 3642—3652 (1985).
17. Клох, R. S. Physica, 39, 361—386 (1968).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/VII 1987

R. JAANISO

LISANDIMOLEKULIDE FOOONVABADE JOONTE KUJU ARVUTUS ENERGIA ÜLEKANDE TINGIMUSTES

Teoreetiliselt on uuritud energia ülekande mõju madalatemperatuurilises maatriksis paiknevate lisandimolekulide foononvabadele joontele. Spektraalselt mittehomogeense lisandisüsteemi fluorestsentsijoone või spektraalsälgu kuju leidmiseks on tehtud keskmistamine üle lisandite juhusliku ruumijaotuse diipol—diipol-ülekande korral. Eraldi on vaadeldud pöörduva ja pöördumatu ülekande mõju. Viimane on efektiivne suure spektraalse mittehomogeensusega süsteemides ja viib madalal temperatuuril foononvabade joonde laienemisele. Suhteliselt kitsas spektraalpiirkonnas toimuva pöörduva ülekande põhiilminguks on joone intensiivsuse ümberjaotumine fooni.

R. JAANISO

THE CALCULATION OF THE SHAPE OF ZERO-PHONON LINES IN IMPURITY MOLECULES ON ENERGY TRANSFER

The influence of the excitation energy transfer on the zero-phonon lines of impurity molecules in a low-temperature matrix is treated theoretically. The model takes into account the dipol-dipol transfer in a spectrally and spatially disordered impurity system. After averaging over the distances and dipol orientations the lineshape is determined by the formula (1) in case of irreversible transfer (energy gap between donor and acceptor $\Delta E \gg kT$) or by balance equation (4) with «spectral transfer» rate $W(v, v')$ (5) in case of reversible transfer ($\Delta E < kT$).

The irreversible mechanism (p.1) is effective in the systems with large inhomogeneous spectra and leads to the broadening of the zero-phonon line with the increase of the impurity concentration C (Fig. 1). It is shown that the linewidth (fwhm) $\bar{\Gamma}$ increases with C somewhat slower than the inverse value of the average fluorescence lifetime $\bar{\tau}^{-1}$ (Fig. 2). For high concentrations ($C > 2C_0$) the asymptotic relation $\bar{\Gamma}/2 = 0.72 \cdot \bar{\tau}^{-1}$ and the quadratic dependence $\bar{\Gamma} \sim C^2$ are obtained.

The main effect of reversible transfer (p.2), obtainable in the systems with small inhomogeneous broadening and/or very weak electron-phonon coupling, is the redistribution of the zero-phonon line intensity to the background (Fig. 3).

The results are also applicable to the spectral hole-burning phenomenon (to the shape of the zero-phonon hole at short burning times).