

ОБРАТИМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В Н.-ПАРАФИНОВОЙ МАТРИЦЕ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

О. Н. Коротков и Р. И. Персиков

1. Характерной особенностью тонкоструктурных спектров органических молекул в н.-парафиновых матрицах при низких температурах является наличие в них одинаковых, повторяющихся групп линий — «мультиплетов» [1]. Одна из причин этого — существование нескольких типов пространственно разделенных излучающих центров, которые могут отличаться друг от друга, в частности, разной ориентацией примесных молекул в решетке основного кристалла [2].¹ Исследуя спектры протопорфирина в н.-октане при 4.2° К, мы обнаружили некоторые закономерности, которые интерпретируем как проявление обратимого перехода центров одного типа в центры других типов.

2. Спектры флуоресценции и поглощения протопорфирина в н.-октане при 4.2° К характеризуются наличием очень сложных мультиплетов, число линий в которых достигает 30 ÷ 35 (на интервале около 150 см⁻¹). На рис. 1 приведена часть мультиплета O—O, в которой сосредоточены наиболее интенсивные линии. Из рисунка видно, что все эти линии являются резонансными, т. е. присутствуют как в спектре флуоресценции, так и в спектре поглощения, причем распределение интенсивности между ними в обоих спектрах примерно одинаково. Поэтому естественно предположить, что рассматриваемые линии принадлежат O—O-переходам разных центров.

Одна из линий рассматриваемой группы (6327 Å) оказывается близкой по длине волны к линии излучения гелий-неонового лазера (6328 Å). Представляло интерес попытаться с помощью лазера осуществить при 4.2° К избирательное возбуждение флуоресценции центров только одного типа, которым принадлежит линия поглощения 6327 Å. При этом оказалось, что наряду со слабой флуоресценцией центров с линией O—O 6327 Å² отчетливо наблюдается линия флуоресценции 6339 Å, которую мы отнесли к другому типу центров. Возникает вопрос, почему возбуждается эта линия? Возможное объяснение заключается в том, что возбуждение в этом случае осуществляется в коротковолновое фоннное крыло, соответствующее бесфоннной линии поглощения 6339 Å. Такого рода крылья (с максимумами на расстоянии 20 ÷ 40 см⁻¹ от бесфоннных линий) в по-

¹ Необходимо отметить, что происхождение мультиплетов нельзя свести только к различным типам центров [3, 4]. Однако этой стороны вопроса мы здесь не касаемся.

² Относительно малая эффективность резонансного возбуждения в линию поглощения 6327 Å обусловлена тем, что лазерная линия 6328 Å приходится на длинноволновый участок контура линии 6327 Å, где ее интенсивность составляет приблизительно шестую часть от пиковой.

следнее время наблюдались и исследовались в подобных системах [5, 6]. Однако наиболее интересным и неожиданным оказалось поведение интенсивности линии 6339 Å. Особенность поведения этой линии заключается в том, что возникнув в спектре флуоресценции сразу же после включения непрерывного лазерного возбуждения, она с течением времени ослабевает

и при продолжительном облучении практически исчезает. Это падение интенсивности происходит по экспоненциальному закону с характеристическим временем, зависящим от интенсивности возбуждающего света. При мощности возбуждения около 10 мвт это время было около 1.5 мин. (рис. 2). Аналогичное падение интенсивности при облучении светом лазера наблюдается у линии 6339 Å и в спектре поглощения. Вместе с тем исчезновение линии 6339 Å сопровождается некоторым увеличением интенсивности более коротковолновых линий поглощения (оно более отчетливо проявляется у линий 6318, 6319 Å). Из этих экспериментальных результатов можно сделать вывод, что в данном случае имеет место превращение центров с O—O-переходом у 6339 Å в другие типы центров. Если на какой-

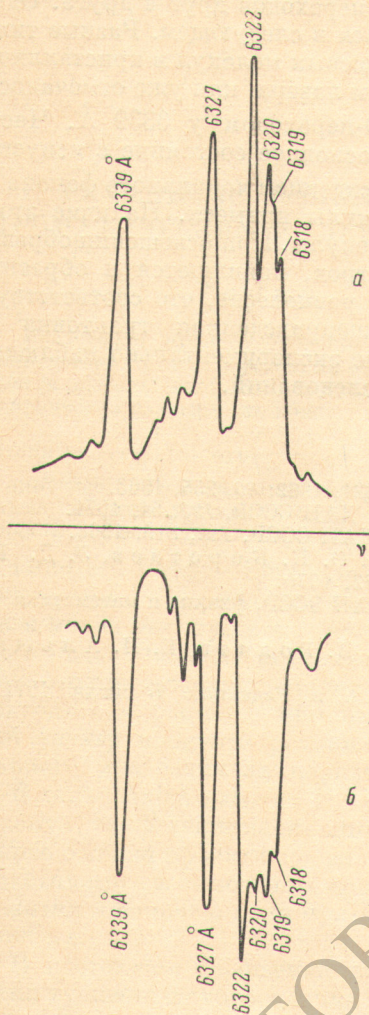


Рис. 1. Часть O—O-мультиплета спектра флуоресценции (а) и поглощения (б) протопорфирина в н-октано при 4.2° К.

Спектрометр ДФС-12. $C = 10^{-5}$ моль/л. Флуоресценция возбуждалась светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-1000 с фильтром СЗС-8.

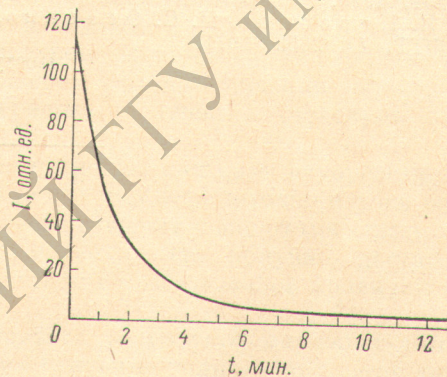


Рис. 2. Падение интенсивности линии 6339 Å в спектре флуоресценции после включения лазерного возбуждения.

в течение нескольких часов в темноте при 4.2° К не приводит к каким-либо изменениям в его спектрах.

Существенной особенностью указанной выше трансформации спектров является ее полная обратимость. Однако для того, чтобы вернуться к исходному состоянию, необходимы дополнительные внешние воздействия. Так, если образец нагреть до 120–130° К и затем снова охладить до 4.2° К, то исходная картина спектров, соответствующая рис. 1, полностью восстанавливается. Тот же самый обратный процесс можно вызвать облучением образца светом какого-либо монохроматического источника, возбуждающего все типы центров (например, светом ртутной или ксено-

новой лампы).³ При этом после включения такого освещения в спектре флуоресценции (и в спектре поглощения) наблюдается разгорание линии 6339 Å с одновременным небольшим уменьшением интенсивности коротковолновых линий (6318, 6319 Å).

3. Несомненный интерес представляет вопрос о том, чем отличаются разные типы центров и каков механизм их переходов друг в друга. Одно из возможных объяснений может заключаться в следующем. Разные типы центров могут отличаться ориентацией примесных молекул в кристаллической матрице. При облучении образца светом лазера, как уже отмечалось, эффективно возбуждаются центры с O—O-переходом у 6339 Å. Часть возбужденных молекул затем переходит в основное состояние с испусканием бесфонной линии 6339 Å, а часть с рождением локального фона и, в частности, крутильного колебания молекулы примеси. Наличие этого колебания и может привести к повороту молекулы. При освещении образца источником, возбуждающим все типы центров, появляются и обратные переходы, пока не наступает динамическое равновесие, что соответствует исходной картине спектров. Однако вышеприведенная трактовка не является однозначной и вопрос о механизме экспериментально наблюдаемых превращений требует дальнейших исследований.

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, **77**, 321, 1962; **80**, 255, 1963.
- [2] Р. И. Персонов, Л. А. Быковская. ДАН СССР, **199**, 51, 1971.
- [3] Р. И. Персонов, О. Н. Коротаев. ДАН СССР, **182**, 815, 1968.
- [4] Р. И. Персонов, В. В. Солодунов, О. Н. Коротаев, Э. Д. Годяев. Изв. АН СССР, сер. физ., **34**, 1272, 1970.
- [5] К. Ребане, П. Саари, Т. Тамм. Изв. АН ЭССР, физика и математика, **19**, 251, 1970.
- [6] Р. И. Персонов, И. С. Осадько, Э. Д. Годяев, Е. И. Альшиц. ФТТ, **13**, 2653, 1971.

Поступило в Редакцию 5 июля 1971 г.

³ Последнее обстоятельство существенно затрудняет наблюдение изменений интенсивности линий в спектре поглощения под действием лазерного облучения. Это связано с тем, что сплошное излучение, на фоне которого наблюдается спектр поглощения, вызывает упомянутый обратный процесс восстановления линии 6339 Å. Поэтому для получения спектра поглощения после выключения лазера через образец пропускался свет малой интенсивности в узком спектральном интервале 6300–6350 Å и производилась быстрая запись спектра поглощения.