

SELECTIVE LASER SPECTROSCOPY OF CHROMOPHORE DOPED POLYMERS AND GLASSES

I. S. OSAD'KO

Fluorescence line narrowing (FLN) and persistent spectral hole burning (PSHB) methods are discussed as methods of selective spectroscopy of chromophore-doped polymers and glasses. Application of FLN to the analysis of molecular compounds is shown. Optical memory storage based on PSHB is discussed as well.

Рассказывается о новейших методах селективной спектроскопии активированных полимеров и стекол, таких, как лазерная флуоресценция сложных молекул и выжигание стабильных спектральных провалов. Демонстрируются возможности селективной спектроскопии при качественном спектральном анализе сложных органических смесей, а также при создании систем оптической памяти.

ЛАЗЕРНАЯ СЕЛЕКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ

И. С. ОСАДЬКО

Московский государственный педагогический университет

ВВЕДЕНИЕ

Подавляющее число атомов и сложных органических молекул, имеющих важное значение для нашей жизни, например хлорофилл, поглощает фотоны видимого диапазона, и поэтому их можно исследовать по спектрам поглощения или испускания света, то есть методами оптической спектроскопии. Однако если взять конденсированное вещество, состоящее из интересующих нас атомов или молекул, то межатомное или межмолекулярное взаимодействие сильно изменит вид оптических полос, сделав их бесструктурными или с очень слабо выраженной структурой. Оно будет служить помехой при изучении атомного или молекулярного спектра.

Многие полимеры и стекла прозрачны для лучей видимого света. Поэтому если внедрить интересующие нас атомы или молекулы в такую стеклянную или полимерную матрицу, то мы сможем изучать эти молекулы, убрав мешавшее нам взаимодействие между ними. Такой метод, называемый методом матричной изоляции атомов и молекул, получил широкое распространение, потому что многие атомы и молекулы легко внедряются в полимер или стекло, чему, по-видимому, способствует аморфная структура этих матриц. Напрямую возможность создания цветных стекол обусловлена тем, что существует широкий набор атомных ионов, которые могут быть внедрены в стекло. Цвет такого активированного стекла определяется химической природой примесного иона-активатора. Такая же ситуация существует и в органических стеклах и полимерах, где активаторами служат органические молекулы.

ОДНОРОДНОЕ И НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОС

Что же такое селективная спектроскопия и в чем состоит ее главная цель? Начнем с рассмотрения примера, иллюстрирующего суть главной проблемы, стоящей перед спектроскопией конденсированных сред. На рис. 1, а представлен спектр испускания света (спектр флуоресценции) обычного бензина, взятого из бака автомобиля. Чтобы подавить тепловые колебания молекул, которые могут приводить к

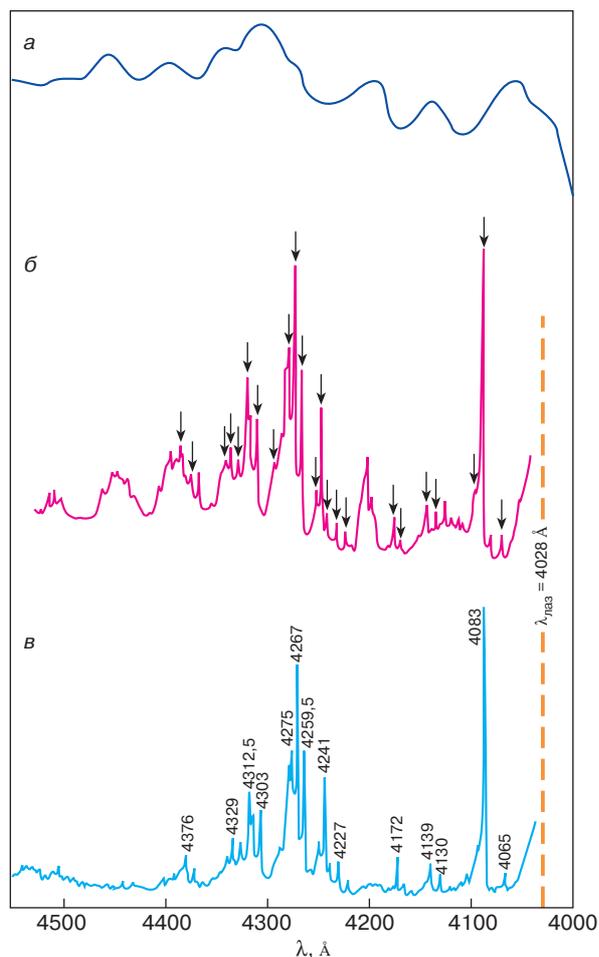


Рис. 1. *a* – спектр флуоресценции промышленного бензина АИ-93 при 4,2 К и при ультрафиолетовом возбуждении; *б* – спектр того же бензина при селективном возбуждении в резонансную область; *в* – эталонный спектр молекулы 3,4-бензпирена в замороженном бензине. Спектры взяты из [1]

бесструктурному оптическому спектру, бензин был охлажден до температуры кипения жидкого гелия 4,2 К. Однако даже такое сильное охлаждение мало помогло: спектр флуоресценции имеет довольно слабо выраженную структуру и поэтому малоинформативен. Слабовыраженная структура оптических спектров конденсированных сред – главная проблема, препятствующая применению спектроскопических методов исследования.

На рис. 1, *б* приведен спектр флуоресценции того же бензина, но полученный специальными методами селективной спектроскопии, о которых речь пойдет ниже. Структура этого спектра выявлена гораздо четче, чем структура спектра на рис. 1, *а*, поэтому он может служить источником важной информации о веществе. Получение спектра типа изображенного на рис. 1, *б* и является главной задачей селективной спектроскопии.

Известно, что атомные спектры состоят из отдельных линий. Очевидно, что спектр бензина на рис. 1, *б* близок к атомному по детальности выявления структуры. Возникают два вопроса: что приводит к уширению спектра, имеющего четко выраженную структуру, и превращению его в спектр, изображенный на рис. 1, *а*, и при каких условиях все же удастся получить спектр с выявленной структурой? Оказывается, что существуют две принципиально разные причины уширения оптического спектра, приводящие соответственно к уширению однородному и неоднородному.

Рассмотрим сначала однородное уширение. Если бы отсутствовало взаимодействие электронов примесной молекулы с межмолекулярными колебаниями растворителя, то мы имели бы только узкие оптические линии, отвечающие изменению электронного состояния молекулы, и спектр молекулы был бы линейчатым. Однако такое взаимодействие, называемое электрон-фононным, всегда существует. Благодаря ему при изменении электронного состояния молекулы порождаются также и межмолекулярные колебания, называемые фононами. Оптическая линия, чья частота равна сумме частоты электронного возбуждения молекулы и частоты фонона, называется электрон-фононной. Электрон-фононных линий очень много, так как много частот межмолекулярных колебаний. Эти частоты заполняют непрерывно достаточно широкий спектральный участок. Поэтому электрон-фононные линии, отвечающие электронному возбуждению молекулы и возбуждению различных межмолекулярных колебаний, сольются в широкую полосу. Такое уширение оптического спектра называется однородным. Оно присуще оптическому спектру даже единственного примесного центра.

Неоднородное уширение в отличие от однородного проявляется только в ансамбле примесных молекул. Молекулы полимера или атомы стекла не образуют правильной кристаллической решетки, то есть эти вещества относятся к классу аморфных сред. Примесные молекулы в разных местах аморфной матрицы имеют разное локальное окружение. Взаимодействие примеси с атомами локального окружения влияет на энергию электронного возбуждения примеси, то есть на частоту фотона, испущенного одинаковых примесных молекул, находящихся в разном локальном окружении, будет испускать фотоны разных частот, поэтому ансамбль таких примесных молекул будет иметь широкую спектральную полосу. Такое уширение называется неоднородным. Как будет показано ниже, именно такова природа уширения оптического спектра, представленного на рис. 1, *а*.

ЛАЗЕРНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

Каким же образом нужно ставить эксперимент, чтобы вместо спектра флуоресценции, изображенного

на рис. 1, *а*, получить спектр, представленный на рис. 1, *б*? Прежде всего заметим, что даже при температуре абсолютного нуля электрон-фононные линии не исчезают, так как фотопереходы с изменением электронного состояния и рождением фона не запрещены и при нулевой температуре. Поэтому оптическая полоса одного примесного центра имеет вид, изображенный на рис. 2. Здесь узкая линия, называемая бесфононной, отвечает переходам без рождения и уничтожения фононов, а широкая полоса, сопровождающая бесфононную линию (БФЛ) и называемая фононным крылом, состоит из слившихся электрон-фононных линий. Причины появления БФЛ, несмотря на существование электрон-фононного взаимодействия, достаточно подробно обсуждаются в статье [2]. Как следует из рис. 2, БФЛ существуют только при низкой температуре, а при повышении температуры БФЛ уширяется и, уменьшая свою интенсивность, исчезает.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда однородная полоса имеет узкую БФЛ, но полоса ансамбля молекул бесструктурна из-за сильного неоднородного уширения. Такая ситуация изображена на рис. 3, *а* и *б*. Максимуму контура неоднородно уширенной полосы поглощения отвечает спектральная область, в которую попадают БФЛ большинства примесных молекул. Очевидно, что молекулы, чьи БФЛ совпадают с частотой лазерной линии (назовем их молекулами типа I), будут возбуждаться эффективнее молекул, для которых лазерная линия попадает в область фононного крыла (молекулы типа II). Разница в эффективности возбуждения равна разности интенсивностей пиков БФЛ и фононного крыла. Следовательно, при лазерном возбуждении в ансамбле возбужденных молекул будут преобладать те молекулы, чьи БФЛ совпадают с лазерной линией. Однако для того, чтобы такая лазерная селекция примесных центров оказалась эффективной, необходимо соблюдение еще одного дополнительного условия. Что же это за условие?

Спектральная область, где перекрываются полосы поглощения и флуоресценции, называется резонансной. При селективном лазерном возбуждении выше резонансной области, как это показано на рис. 3, *а*, молекулы типа I возбуждаются эффективнее,

чем молекулы типа II. Однако молекул типа II существенно больше в образце, чем молекул типа I. Поэтому в возбужденном ансамбле молекул типа I и II окажется примерно одинаковое количество и спектр флуоресценции будет по-прежнему неоднородно уширен.

Совсем иная ситуация возникает при селективном возбуждении в резонансной области, как показано на рис. 3, *б*. В этом случае молекулы типа I не только более эффективно возбуждаются, но и их число превышает число молекул типа II, возбуждаемых через фононное крыло. Поэтому в ансамбле возбужденных молекул будут доминировать молекулы типа I. Но у всех молекул типа I частота БФЛ совпадает с частотой лазерной линии, то есть ансамбль возбужденных молекул является почти однородным. Следовательно при лазерном возбуждении в резонансную область неоднородное уширение спектра флуоресценции будет устранено и он станет почти таким же структурным, каким является спектр одной молекулы. Спектр замороженного бензина, приведенный на рис. 1, *б*, был получен именно при таком селективном лазерном возбуждении в резонансную область спектров поглощения и флуоресценции бензина.

Очевидно, что спектр на рис. 1, *б* является спектром свечения каких-то примесных молекул, потому что спектры поглощения и флуоресценции чистого бензина расположены в ультрафиолетовой области. Удалось установить, чей это спектр. На рис. 1, *в* приведен эталонный спектр флуоресценции молекулы 3,4-бензпирена в бензине. Хорошо видно, что спектры на рис. 1, *б* и *в* практически совпадают. Это означает, что в промышленном бензине присутствуют молекулы 3,4-бензпирена. Заметим, что это вещество обладает канцерогенным действием.

Молекулярный спектр флуоресценции, приведенный на рис. 1, *в*, называется вибронным, потому что многочисленные линии, составляющие этот спектр, отвечают фотопереходам с изменением электронного состояния молекулы и рождением квантов внутримолекулярных колебаний, называемых вибронами, чтобы отличить их от квантов межмолекулярных колебаний, называемых фононами. По

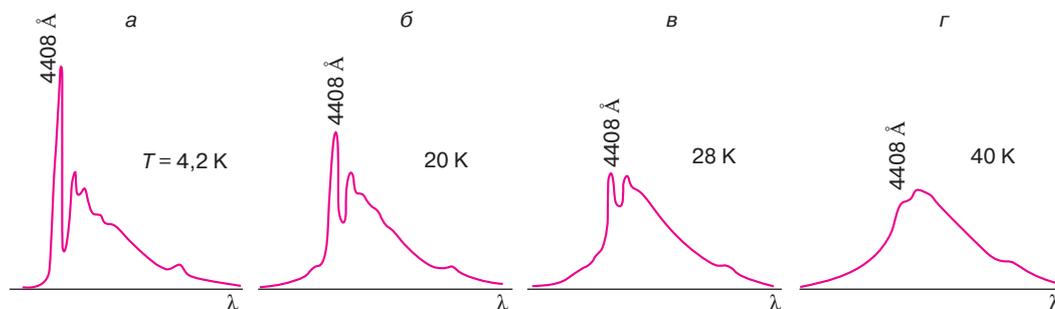


Рис. 2. Температурное поведение однородно уширенной оптической полосы молекулы перилена в *n*-гептане

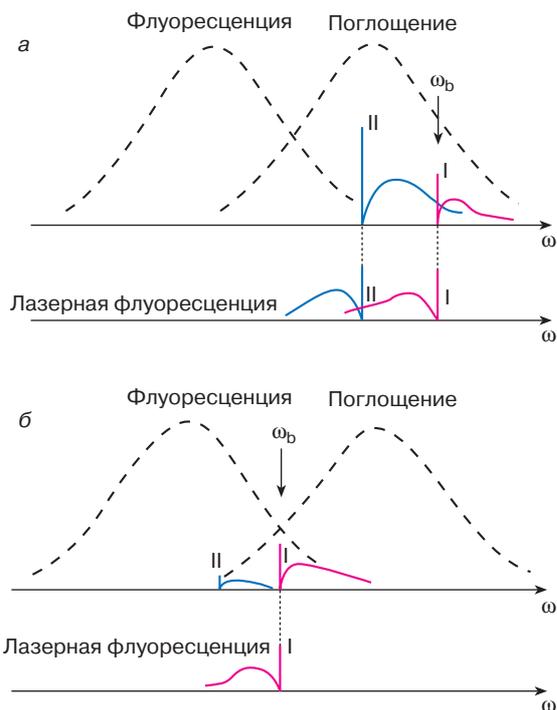


Рис. 3. Возникновение структурной флуоресценции при селективном лазерном возбуждении в резонансную область. Контуры неоднородно уширенных полос изображены штриховой линией

расстоянию между линиями можно найти кванты вибронов, а по интенсивности соответствующих линий можно установить, каким образом данное внутримолекулярное колебание взаимодействует с электронным возбуждением молекулы. Каждая сложная молекула имеет свой вибронный спектр, по которому она может быть легко идентифицирована, даже если она находится в сложной молекулярной смеси. Рис. 1 дает пример такой идентификации. Метод селективного лазерного возбуждения флуоресценции в настоящее время является одним из наиболее эффективных среди всех методов, используемых для идентификации малых количеств примеси в сложных смесях.

ВЫЖИГАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ

При лазерном возбуждении флуоресценции можно наблюдать узкие вибронные линии, но нельзя наблюдать БФЛ, отвечающую чисто электронному возбуждению молекулы, потому что эта линия совпадает с лазерной линией и лазерный свет мешает ее наблюдению. Если же выключить лазер, то за 10^{-8} с исчезнет электронное возбуждение, а с ним и спектр флуоресценции. Однако существует другой метод селективной спектроскопии, который тоже позволяет устранять неоднородное уширение и при

этом исследовать чисто электронные БФЛ. Это так называемый метод выжигания устойчивых провалов.

Суть метода выжигания провалов иллюстрирует рис. 4. Пусть неоднородно уширенная оптическая полоса состоит из пяти слившихся однородно уширенных БФЛ. Если облучать такой образец лазерным светом частоты ω_0 , то при интенсивности лазерного света около 1 Вт/см^2 почти половина молекул, чьи БФЛ имеют частоту ω_0 , перейдут в возбужденное состояние (см. рис. 4, а). Свет этой частоты практически перестанет поглощаться. Поэтому если после выключения этого выжигающего лазера слабым светом лазера с перестраиваемой частотой просканировать область неоднородно уширенной полосы поглощения, то обнаружится провал в этой полосе на частоте ω_0 . Форма провала будет соответствовать однородной БФЛ, что, конечно, не отражает схема на рис. 4, в. Такие провалы можно выжечь в неоднородно уширенном спектре любой молекулы, но время существования этих провалов равно времени жизни возбужденного электронного состояния молекулы, то есть порядка 10^{-8} с. Поэтому кажется, что метод выжигания провалов малоэффективен и не имеет никаких преимуществ перед методом селективного возбуждения флуоресценции. Однако такое заключение было бы поспешным.

Дело в том, что возможно выжигание узких провалов, время жизни которых составляет дни и даже недели. Поэтому такие провалы могут быть легко измерены. Схема образования стабильного провала приведена на рис. 4, б. Здесь принимается во внимание, что молекулы после электронного возбуждения могут испытать какое-либо превращение, в результате которого частота их электронного возбуждения изменится и, например, вместо ω_0 станет равной ω_x , как показано на рис. 4, б. Исчезновение поглощения на частоте ω_0 означает появление провала в полосе поглощения на данной частоте. Новая молекулярная форма с резонансной частотой ω_x может оказаться стабильной, поэтому спектральный провал на частоте ω_0 будет жить долго.

На первый взгляд кажется, что стабильные провалы могут образовываться в оптических полосах только химически нестабильных молекул. Но такое заключение тоже будет поспешным. Действительно, химики обычно имеют дело с молекулами, находящимися в основном электронном состоянии, и поэтому заключение относительно стабильности или нестабильности молекулы относится, как правило, только к основному электронному состоянию. Оказалось, что очень многие стабильные в основном состоянии молекулы могут изменяться в возбужденном электронном состоянии. Такая трансформация может быть незначительной и происходить даже без изменения химического состава молекулы. В результате должна измениться лишь резонансная частота молекулы. Спектральный провал будет иметь узкую бесфоновую часть, отвечающую

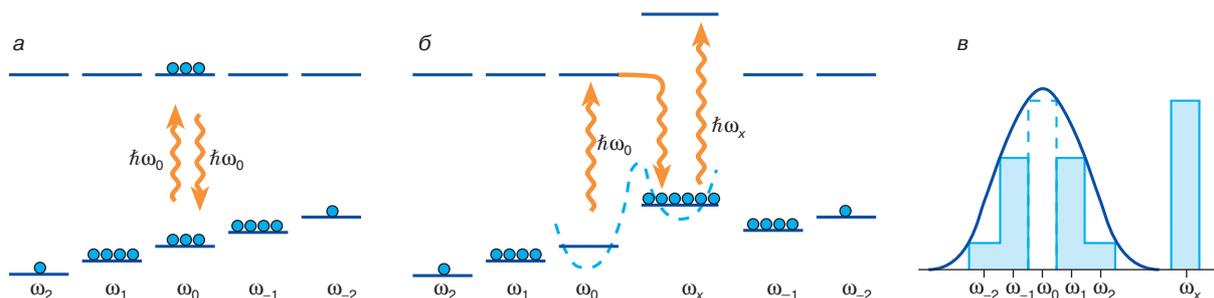


Рис. 4. Схема “выжигания” короткоживущего (а) и долгоживущего (б) провалов. Наряду с провалом на частоте ω_0 появляется антипровал на частоте ω_x (в)

БФЛ, и широкую часть, отвечающую фоновому крылу, то есть будет в некоторой мере повторять форму однородной оптической полосы.

В последние годы выяснили, что образование стабильных провалов не исключение, а, скорее, правило, причем механизмы преобразования молекул в возбужденном состоянии могут быть самые разные. Это привело к рождению нового вида спектроскопии – спектроскопии провалов (persistent spectral hole burning spectroscopy).

СВОЙСТВА СТАБИЛЬНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ

Проведенные в последние годы обширные исследования стабильных провалов, выжженных лазерным светом в оптических полосах самых разнообразных молекул, позволили установить следующие свойства стабильных провалов.

1. Узкие провалы, отвечающие узким БФЛ, можно выжечь только при достаточно низких температурах, как правило ниже температуры кипения жидкого азота, то есть при $T < 77$ К. Это легко понять, если принять во внимание, что БФЛ примесного центра исчезает при повышении температуры, как показано на рис. 2. Чем ниже температура, тем уже БФЛ. При $T \rightarrow 0$ полуширина БФЛ стремится к определенному пределу, равному обратному времени жизни электронного состояния молекулы.

2. Глубина провала пропорциональна времени выжигания и константе, характеризующей скорость фотопревращения молекулы. Поэтому минимальное время, необходимое для выжигания провала, который уже можно исследовать, зависит и от чувствительности установки и от типа молекул. Оно колеблется для разных молекул от 10^{-6} до 10^3 с.

3. Время жизни провала сильно зависит от температуры. Оно резко возрастает с понижением температуры. При температуре кипения жидкого гелия, то есть при $T = 4,2$ К, провалы не исчезают неделями, а подчас и много дольше.

4. Провалы можно “стирать” двумя способами: нагреванием образца, а также облучением образца белым светом.

5. После стирания провала его снова можно выжечь как в том же самом спектральном участке полосы, так и в другом. Другими словами, провалы обратимо выжигаются и стираются.

6. В одной оптической полосе можно выжечь множество провалов.

Очень простая модель может объяснить все эти свойства. Представим, что у данной молекулы имеются два основных состояния, разделенные потенциальным барьером, как показано на рис. 4, б для молекул с резонансной частотой ω_0 . Основной молекулярной форме отвечает более низкий уровень, то есть левая яма. Однако после электронного возбуждения молекула может легко попасть в правую яму. При этом частота ее электронного возбуждения изменится и станет равной ω_x , то есть на частоте ω_0 образуется провал.

Очевидно, что время существования провала равно времени пребывания молекулы в новой форме, а оно обратно пропорционально вероятности возвращения молекулы в исходную форму с частотой поглощения ω_0 . Имеются два пути для такого обратного превращения: классический путь над потенциальным барьером и квантовый путь сквозь барьер, то есть путем туннелирования. Для перехода над барьером молекуле необходима дополнительная энергия, которую она может взять от колебаний кристаллической решетки, то есть от фононов. Однако при низкой температуре фононы достаточной энергии в образце практически отсутствуют. Поэтому при низкой температуре надбарьерный переход практически невозможен. Остается квантовый путь, то есть туннельный переход сквозь барьер. В этом случае нет необходимости заимствования энергии от фононов. Однако вероятность туннельного перехода очень мала, что и предопределяет долгое время жизни метастабильной формы молекулы. Привести молекулу обратно в основное состояние и, следовательно, стереть провал можно либо нагревом образца, либо возбуждением его светом. При нагреве появляются фононы и резко возрастает вероятность надбарьерных переходов, при которых необходимая для надбарьерного перехода энергия заимству-

ется у фононов. При световом воздействии для преодоления барьера используется энергия фотона.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Выжженные стабильные спектральные провалы активно используются для научных исследований. Фактически метод выжигания провалов сейчас является основным методом, с помощью которого удается исследовать БФЛ молекул в полимерных и стеклянных матрицах. Поскольку БФЛ является самой узкой из всех линий молекулярного спектра, она служит прекрасным объектом, в котором проявляют себя весьма слабые взаимодействия. По ее ширине, например, можно найти тип и силу электрон-фононного взаимодействия в данном веществе. В последние годы бесфононные провалы активно используются для исследования медленных релаксаций, которые имеют место во всех полимерах и стеклах и которые определяют важнейшие физические свойства этих веществ при низких температурах. Эти релаксации, названные спектральной диффузией, проявляются в небольшом уширении узких спектральных провалов за время, измеряемое часами, днями и даже неделями.

Предпринимаются также попытки использования стабильных спектральных провалов и для технических нужд, например для создания запоминающих оптических устройств с увеличенным объемом памяти. В этом случае активно используется возможность выжигания множества провалов в одной неоднородно уширенной оптической полосе. Пример такого выжигания приведен на рис. 5.

Действительно, каждый провал может служить битом информации, если использовать двоичную систему, при которой отсутствие провала отвечает нулю, а наличие — единице. Поскольку провалы в 10^5 раз уже неоднородно уширенной полосы, то в ней можно выжечь около 10^4 провалов, то есть записать столько же бит информации. Всю эту информацию можно записать на площадке, равной сфокусированному лазерному пятну, поперечник которого может приближаться к длине волны света. Если размер лазерного пятна сопоставим с размером элемента в современных системах памяти, способного принять бит информации, то возможность выжечь на этой площадке 10^4 провалов во столько же раз увеличивает объем систем оптической памяти по сравнению с обычными.

При разработке систем оптической памяти еще придется решить ряд проблем, среди которых наиболее серьезной представляется необходимость использования низких температур. Очевидно, что это требование не позволит использовать эти системы в бытовых устройствах. Однако для стационарных накопителей информации требование низких температур уже не является серьезной проблемой.

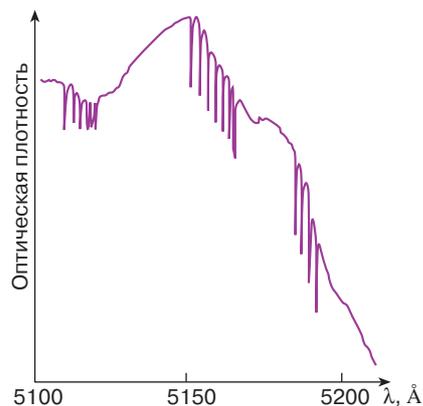


Рис. 5. Множество стабильных провалов, выжженных в полосе поглощения молекулы хинизарина в этанольно-метанольном стекле при 1,8 К [3]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возникновение селективной спектроскопии тесно связано с применением лазеров в качестве источников света. И хотя лазеры появились уже в 60-е годы, селективная спектроскопия сложных молекул родилась значительно позже, когда исследователи нашли условия, при которых лазерное возбуждение позволяет выявить структуру спектра. И при лазерном возбуждении флуоресценции, и при выжигании стабильных провалов монохроматическое лазерное излучение осуществляет отбор молекул по частоте электронного перехода. Выбранные с помощью этого излучения ансамбли молекул имеют одинаковую частоту электронного перехода, однако остальные физические параметры этих молекул оказываются различными. Развивая дальше методы селективной спектроскопии, в последние годы удалось прийти к спектроскопии одиночных молекул, о которой автор намерен рассказать в другой статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перонов Р.И. // Лазерная аналитическая спектроскопия. М.: Наука, 1986.
2. Трифонов Е.Д. Оптический аналог эффекта Мёсбауэра // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 96–102.
3. Friedrich J., Haarer D. Photochemical Hole burning: A Spectroscopy Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses // Angewandte Chemie. International Edition in English. 1984. Vol. 23, № 2. P. 113–140.

* * *

Игорь Сергеевич Осадько, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики МГПУ. Область научных интересов — спектроскопия твердого тела, квантовая оптика. Автор свыше 80 научных публикаций.