

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**50 лет селективной лазерной спектроскопии твёрдого тела:
история, общие принципы и применения**

М.Н. Сапожников

Изложена история развития селективной лазерной спектроскопии ионов и молекул в кристаллических и аморфных матрицах начиная с пионерской работы Ю.В. Денисова и В.А. Кизеля 1967 года, в которой впервые было продемонстрировано устранение неоднородного уширения спектра люминесценции ионов в стекле при резонансном монохроматическом возбуждении. Методы селективной спектроскопии основаны на спектроскопии оптических бесфононных переходов в примесных центрах в твёрдом теле. Рассмотрены основные принципы спектроскопии бесфононных переходов и механизм устранения неоднородного уширения оптических спектров ионов и молекул в кристаллах и аморфных телах при селективном лазерном возбуждении люминесценции и выжигании стабильных провалов в спектре поглощения. Обсуждаются различные применения методов селективной спектроскопии для фундаментальных и прикладных исследований.

Ключевые слова: бесфононные линии, селективное возбуждение люминесценции, выжигание стабильного провала, примесные молекулы и ионы, кристаллические и аморфные матрицы, однородное и неоднородное уширение оптических линий, оптическая дефазировка, колебательная релаксация, спектральная диффузия, локализация экситонов

PACS numbers: 42.62. -b, 42.62.Fi, 61.43. -j, 61.72. -y,
63.20.kp, 78.20. -e, 78.40.Me, 78.55. -m,
78.66. -w, 87.15. -v, 87.15.M -

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.03.038093>

Содержание

1. Введение (409).
2. Бесфононные переходы в оптических спектрах примесных молекул и ионов (411).
3. Монохроматическое возбуждение люминесценции и выжигание провала в спектрах поглощения примесных центров в твёрдом теле: модельные расчёты и сравнение с экспериментальными результатами (413).
 - 3.1. Фотостабильные системы. 3.2. Фоточувствительные системы.
4. Применения методов селективной лазерной спектроскопии (421).
 - 4.1. Миграция энергии в твёрдых телах, однородная ширина бесфононных линий, оптическая дефазировка электронных состояний, колебательная релаксация и спектральная диффузия молекул и ионов в твёрдых матрицах. 4.2. Селективное лазерное возбуждение люминесценции тонких полимерных плёнок при комнатной температуре. Порог миграции электронных возбуждений и локализация экситонов. 4.3. Оптическая запись информации методом выжигания провала. 4.4. Стабилизация частоты лазеров методом выжигания провала.
5. Заключение (433).

Список литературы (433).

1. Введение

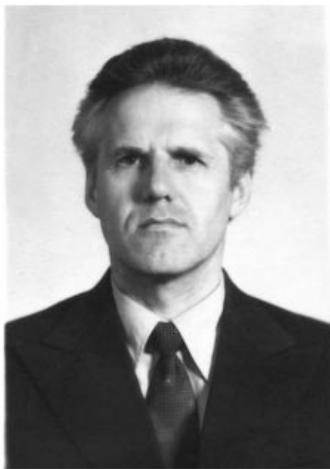
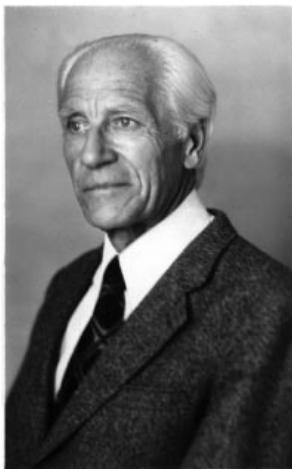
В 2017 году исполнилось 50 лет со дня возникновения селективной лазерной спектроскопии твёрдого тела, основанной на устраниении неоднородного уширения оптических спектров при резонансном монохроматическом возбуждении подсистемы примесных центров (ионов или молекул) в кристаллических и аморфных материалах, поглощающих свет в узкой спектральной области, определяемой однородным контуром оптической линии. Существуют два варианта частотно-селективной лазерной спектроскопии: селективное возбуждение люминесценции ионов и молекул и выжигание провала в спектре поглощения. Оба эти метода обеспечивают очень высокое спектральное разрешение, увеличивая его на 5–6 порядков при низких температурах по сравнению с таковым при обычном возбуждении, и позволяют достичь при температуре жидкого гелия предельно узкой естественной ширины оптической линии, определяемой лишь радиационным временем жизни возбуждённого электронного состояния. Это открывает большие возможности для тонких спектрологических исследований молекул и ионов в кристаллических и аморфных матрицах.

Впервые частотно-селективное возбуждение примесных центров в твёрдом теле осуществили в 1966 г. Ю.В. Денисов и В.А. Кизель [1] в Московском физико-техническом институте (МФТИ).

Денисов и Кизель продемонстрировали эффект сильного сужения широкой полосы люминесценции ионов в твёрдом теле в результате устранения неоднородного

М.Н. Сапожников. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
E-mail: m-sapozhnikov@yandex.ru

Статья поступила 16 января 2017 г.



Владимир Александрович Кизель (слева) и Юрий Валентинович Денисов — авторы пионерской работы [1] по селективной спектроскопии твёрдого тела.



Лабораторный корпус Московского физико-технического института, в котором в мае 1966 г. была сделана первая работа по селективной спектроскопии твёрдого тела.

уширения спектра при монохроматическом резонансном возбуждении ионов европия в натриево-боратном стекле на переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ узкими линиями излучения ртутной лампы при комнатной температуре (рис. 1). Авторы [1] предложили использовать этот метод для изучения миграции энергии электронного возбуждения между примесными ионами и других приложений, получивших в дальнейшем широкое развитие в селективной лазерной спектроскопии твёрдых тел [2–5].

Подчеркнём, что селективное возбуждение ионов европия в [1] было осуществлено даже при комнатной, а не при криогенной температуре (обычно 4,2 К), необходимой в большинстве последующих экспериментов с молекулами и ионами. Это связано с тем, что однородная ширина линии поглощения ионов европия на этом переходе очень мала даже при комнатной температуре. Так, позднее в аналогичных экспериментах [6], но уже при лазерном возбуждении было показано, что

однородная ширина линии поглощения ионов европия в кальциевом метафосфатном стекле равна всего лишь 3 см^{-1} при комнатной температуре, в то время как маскирующая её неоднородная ширина составляет примерно 100 см^{-1} .

Лазер впервые был использован для селективного возбуждения примесных ионов четыре года спустя, в 1970 г., когда Сабо продемонстрировал [7] сильное сужение весьма узкой бесфононной R_1 -линии в спектре флуоресценции ионов хрома в кристалле рубина от $0,1$ до $0,001 \text{ см}^{-1}$ при температуре 4,2 К при резонансном возбуждении рубиновым лазером. Затем в 1972 г. эффект сужения полос люминесценции при лазерном возбуждении был получен при температуре 4,2 К для ионов неодима в силикатных стёклakh [8] и молекул перилена в этаноле [9].

За этими работами последовало множество исследований по селективному лазерному возбуждению люминесценции примесных ионов и молекул в разнообразных матрицах, кристаллических и аморфных. В англоязычной литературе этот чрезвычайно эффективный метод частотно-селективной лазерной спектроскопии высокого разрешения получил название fluorescence line narrowing (FLN) [2–4].

Другой вариант лазерной спектроскопии высокого разрешения, связанный с устранением неоднородного уширения, основан на явлении выжигания провалов в спектрах поглощения примесных молекул и ионов в кристаллических и аморфных матрицах.

Стабильный провал в спектре поглощения образуется в результате индуцируемой лазером селективной фото-реакции в подсистеме примесных молекул, вследствие которой энергия электронных переходов этих молекул изменяется, что приводит к просветлению образца в узкой спектральной области, определяемой однородным контуром линии поглощения.

Обратимые фотохимические превращения в многоатомных молекулах, индуцируемые светом, — довольно обычное, достаточно давно известное явление. Например, ещё в 1964 г., когда мы начали в МФТИ исследования природы узких линий в низкотемпературных спектрах люминесценции различных ароматических углеводородов в твёрдых поликристаллических матрицах нормальных парафинов, возбуждаемой ртутной лампой в ультрафиолетовом диапазоне, мы сразу же обнаружили,

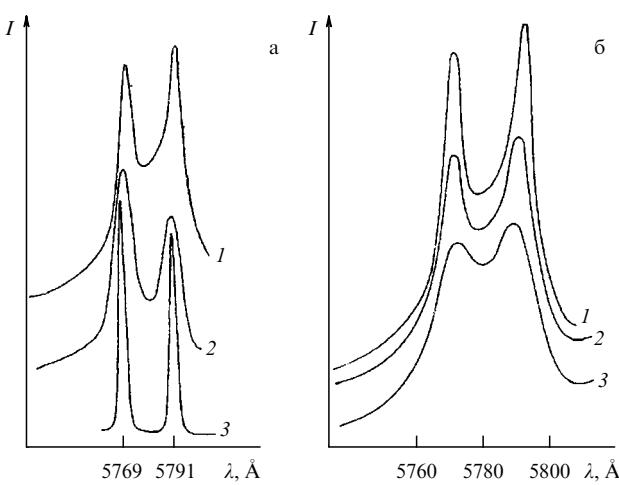


Рис. 1. (а) Резонансная люминесценция ионов европия в натриево-боратном стекле при монохроматическом возбуждении [1] при концентрации Eu_2O_3 11,8 вес. % (кривая 1) и 1 вес. % (кривая 2). Кривой 3 показаны возбуждающие линии излучения 5769 и 5791 Å ртутной лампы ПРК-4. (б) Изменение формы спектра люминесценции ионов европия в зависимости от времени Δt , прошедшего с момента прекращения возбуждения: $\Delta t = 0,3 \text{ мс}$ (кривая 1), $\Delta t = 0,6 \text{ мс}$ (кривая 2) и $\Delta t = 1,2 \text{ мс}$ (кривая 3). Концентрация Eu_2O_3 11,8 вес. %.

что интенсивность люминесценции медленно убывает в процессе возбуждения. Было ясно, что это вызвано какими-то обратимыми фотохимическими реакциями, индуцируемыми возбуждающим светом в молекуле.

В 1974 г. в работах [10, 11] это явление было использовано для выжигания провала в спектре поглощения молекул узкой лазерной линией при температуре 4,2 К. Метод выжигания спектрального провала (*spectral hole burning*) получил быстрое распространение, и сейчас он широко используется для исследований разнообразных молекул и ионов в твёрдых матрицах с очень высоким спектральным разрешением [3, 5, 12–18].

Конкретные механизмы частотно-селективных фото-реакций в разных системах могут быть весьма различными, например: необратимая фотодиссоциация тетра-зина и других молекул, светоиндуцируемый обратимый перенос протона с модификацией межмолекулярных водородных связей или внутримолекулярная таутомеризация порфина, фталоцианина, хлорина и биогенных порфиринов, вызванная поворотом двух атомов водорода внутри тетрапиррольного кольца на 90° под действием монохроматического облучения, фотоионизация ионов, фотоиндуцируемая перестройка ближнего окружения примесного центра.

В течение полувека выполнено огромное количество исследований методами селективной лазерной спектроскопии во многих лабораториях у нас в стране и за рубежом: в Германии, Голландии, Франции, Англии, США, Японии и других странах. Изучены фундаментальные свойства молекул и ионов в кристаллах и стёклках: однородные ширины спектральных линий, дефа-зировка электронных состояний, колебательная релаксация, спектральная диффузия, миграция энергии, сверхтонкие взаимодействия, штартковское и зеемановское расщепления уровней. Узкие стабильные спектральные провалы можно в принципе использовать для разных приложений, в частности для оптической записи информации с высокой плотностью и в качестве оптических частотных реперов с целью стабилизации частоты лазеров. Работы в этом направлении ведутся многими исследователями в течение многих лет. К настоящему времени опубликовано несколько обзоров и книг по селективной лазерной спектроскопии твёрдого тела [2–5, 12–18].

Развитие методов селективной лазерной спектроскопии примесных молекул привело к возникновению нового направления исследований — спектроскопии одиночных молекул в твёрдых телах [19, 20]. Эта самостоятельная область исследований сейчас быстро расширяется. Однако она не является предметом нашего обзора. Детальная информация о спектроскопии одиночных молекул содержится в обзорах [21–25].

Селективное возбуждение примесных центров в твёрдых матрицах, обеспечивающее высокое спектральное разрешение, возможно благодаря существованию в однородных оптических спектрах примесных ионов и молекул узких бесфононных линий (БФЛ). Ширина и интенсивность БФЛ очень сильно зависят от температуры, с понижением которой интенсивность БФЛ возрастает, а ширина уменьшается, достигая в пределе при температуре жидкого гелия естественной радиационной ширины электронного перехода.

При обычном неселективном возбуждении люминесценции узкие БФЛ не наблюдаются, так как они замаскированы большим неоднородным уширением, вызванным статистическим разбросом частот БФЛ из-за несовершенства матрицы. Неоднородная ширина превышает

однородную ширину чисто электронной БФЛ при температуре жидкого гелия на несколько порядков. В кристаллах она составляет $0,1\text{--}10 \text{ см}^{-1}$, а в неупорядоченных аморфных телах — $100\text{--}500 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим кратко природу БФЛ в оптических спектрах ионов и молекул.

2. Бесфононные переходы в оптических спектрах примесных молекул и ионов

Первые теоретические работы, посвящённые исследованию свойств БФЛ в оптических спектрах примесных центров в твёрдом теле, появились в начале 1960-х годов. Заметим, однако, что ещё в 1953 г. Кривоглаз и Пекар [26] показали в расчётах, что спектр примесного поглощения света и люминесценции в диэлектриках может при определённых условиях содержать очень узкую чисто электронную линию, соответствующую фотопереходам без изменения числа фононов в системе.

В 1960 г. Кэн [27], изучая механизм фононного уширения спектральных линий примесей в кристаллах, показал, что в случае слабого электрон-фононного взаимодействия при низких температурах в спектре будет доминировать интенсивная чисто электронная БФЛ, соответствующая оптическим переходам без изменения чисел заполнения фононов кристаллической решётки. Используя простую модель, Кэн рассчитал силу электрон-фононного взаимодействия для примесных кристаллов кремния и германия и показал, что узкие линии в экспериментальных спектрах этих кристаллов являются бесфононными. Аналогичный результат получили Дзюб и Лубченко [28], которые показали, что в общем виде спектр поглощения (излучения) примесного центра состоит из широкой фононной полосы (ФП), вызванной фотопереходами с возбуждением фононов решётки, и узкой резонансной БФЛ, расположенной на длинноволновом (коротковолновом) крыле этой полосы. Контуру БФЛ — лоренцев, и её интенсивность быстро возрастает с понижением температуры.

Теория БФЛ была развита усилиями многих теоретиков в 1960-е годы. Основной вклад внесли Кривоглаз [29] и Маккамбер [30–33]. Обстоятельный обзор теории и экспериментальных исследований БФЛ в спектрах ионов в кристаллах приведён в книге Марадудина [34].

В работах [29, 35–41] отмечена аналогия между БФЛ в оптических спектрах кристаллов и узкой линией ядерной резонансной гамма-флуоресценции в эффекте Мёссбауэра [42].

Мёссбауэр объяснил открытый им эффект с помощью теории Лэмба [43], который вычислил положение и форму линии поглощения при резонансном захвате медленных нейтронов в кристалле и показал, что при низкой температуре поглощение имеет узкий пик на резонансной энергии. Мёссбауэр обобщил теорию Лэмба для случая испускания и применил её непосредственно к гамма-резонансным процессам. Таким образом, именно Лэмб первым предсказал [43] ещё в 1939 г. существование узкого резонансного пика поглощения, который был обнаружен в 1958 г. Мёссбауэром. Теория Лэмба описывает также форму БФЛ в оптических спектрах примесей, которую иногда называют оптическим аналогом линии Мёссбауэра.

В эффекте Мёссбауэра взаимодействие с колебаниями кристалла происходит в результате передачи кристаллу импульса гамма-кванта, а при оптических переходах в примесном центре изменяются равновесные положения колеблющихся атомов кристалла. Энергия гармониче-

ских осцилляторов, описывающих колебания атомов в кристалле, одинаково зависит от координаты и импульса. Это и является причиной аналогии оптической БФЛ с линией Мёссбауэра.

Заметим, что на самом деле бесфононные переходы в оптических спектрах примесных кристаллов наблюдались задолго до открытия эффекта Мёссбауэра, ещё в 1920-е годы, например, в работе Обреимова [44]. Но тогда адекватная теория отсутствовала и природа узких линий была непонятна.

Первые экспериментальные исследования по проверке теоретического вывода об аналогии оптических БФЛ и гамма-линий Мёссбауэра были выполнены в работах [37, 38, 40, 41], в которых изучалась температурная зависимость относительной интегральной интенсивности БФЛ. В работах [37, 38] показано, что относительная интенсивность БФЛ в спектрах поглощения R₂-центров окраски в щёлочно-галоидных кристаллах действительно описывается фактором Дебая – Валлера, как в эффекте Мёссбауэра, и быстро экспоненциально уменьшается с повышением температуры. Аналогичные результаты получены в экспериментах с БФЛ в спектрах экситонной люминесценции в кристаллах сернистого кадмия [40, 41].

Впервые теоретическая интерпретация экспериментальных температурных зависимостей ширины $\Gamma(T)$ и положения $\Delta\omega$ БФЛ в спектре кристалла была представлена в работе Маккамбера и Стёрджа [30] для R-линий в спектре флуоресценции рубина. Температурные зависимости ширины и положения R-линий в рубине были описаны выражениями, полученными в дебаевском приближении для акустических фононов кристалла:

$$\Gamma(T) \sim \left(\frac{T}{T_D}\right)^7 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^6 \exp x}{(\exp x - 1)^2}, \quad (1)$$

$$\Delta\omega(T) \sim \left(\frac{T}{T_D}\right)^4 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{\exp x - 1}, \quad (2)$$

где $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ — дебаевская температура кристалла, $x = \hbar\omega/(k_B T)$, k_B — постоянная Больцмана.

В более общем виде (без использования дебаевского приближения) температурные зависимости ширины и положения БФЛ в теории Маккамбера описываются формулами [31, 45]

$$\Gamma(T) \sim \int_0^\infty d\omega \rho^2(\omega) n(\omega) (1 + n(\omega)), \quad (3)$$

$$\Delta\omega(T) \sim \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) n(\omega), \quad (4)$$

где $n(\omega) = \{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1\}^{-1}$, $\rho(\omega)$ — эффективная плотность фононных состояний кристалла.

Формулы (3), (4) были успешно использованы для описания температурных зависимостей ширины и положения БФЛ в спектрах флуоресценции хрома и ванадия в кристаллах оксида магния [45] и празеодима в кристалле LaF₃ [46].

Формулы (1)–(4) затем применялись разными авторами для интерпретации температурных зависимостей ширины и положения БФЛ в спектрах различных примесных ионов в неорганических кристаллах [34].

Заметим, что ширина БФЛ (3) обусловлена комбинационным рассеянием фононов на примесном центре. Этот механизм впервые был рассмотрен Ван Флеком [47] ещё в 1940 г. для интерпретации времени спин-решёточной релаксации парамагнитных ионов в кристаллах. Вероятность поглощения фонона с частотой ω про-

порциональна $n(\omega)$, а вероятность его испускания пропорциональна $n(\omega) + 1$. Поэтому ширина БФЛ, обусловленная поглощением одного фонона с испусканием другого фонона с близкой частотой, пропорциональна произведению $n(\omega)(n(\omega) + 1)$.

Температурные свойства узких линий в спектрах люминесценции многоатомных молекул в органических кристаллах впервые были интерпретированы на основе теории БФЛ Кривоглаза и Маккамбера [29–33] в наших работах [48, 49]. Мы изучали температурные зависимости интегральной интенсивности, ширины и частоты узких линий в спектрах люминесценции ароматических углеводородов в поликристаллических н-парафинах — так называемых матрицах Шпольского [50]. В теоретической работе [39] утверждалось, что узкие линии, наблюдавшиеся в спектрах молекул в н-парафиновых матрицах, соответствуют бесфононным переходам.

Мы использовали модель Маккамбера для наших молекулярных систем с учётом их специфики. А именно, помимо взаимодействия электронного перехода в примесных центрах с акустическими фононами кристаллической матрицы [30] мы также учли существенное влияние локальных и квазилокальных колебаний органической матрицы на интенсивность БФЛ [51, 52] и ангармонизма колебаний матрицы на температурный сдвиг БФЛ [53]. Наши исследования в этой области и исследования других авторов представлены в обзоре [54] и статье [55].

На рисунке 2 из обзора [54] приведены экспериментальные оптические спектры разных кристаллов и тео-

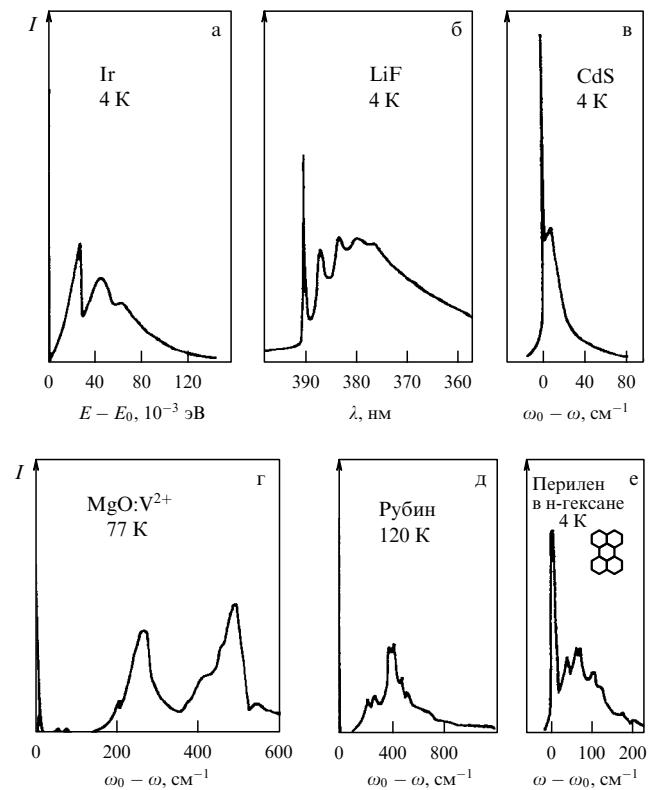


Рис. 2. Спектры люминесценции и поглощения различных кристаллов, демонстрирующие узкую бесфононную линию и широкую боковую фононную полосу. (а) Теоретический спектр поглощения гамма-квантов ядрами иридия в кристалле Ir [20]. (б) Спектр поглощения R-центров в кристалле LiF [20]. (в) Спектр люминесценции кристалла CdS [22]. (г) Спектр люминесценции кристалла MgO:V²⁺. (д) Спектр люминесценции рубина. (е) Спектр возбуждения люминесценции перилена в н-гексане [54]. (См. обзор [54] и приведённые в нём ссылки.)

ретический мёссбауэровский спектр, демонстрирующие БФЛ и ФП. Этот рисунок наглядно иллюстрирует в общем виде форму однородного оптического спектра, который состоит из узкой БФЛ и широкой ФП и может наблюдаться в самых разнообразных системах, описываемых единой теорией электрон-фононного взаимодействия.

Заметим, что наиболее известной БФЛ является узкая R₁-линия в спектре люминесценции рубина, на которой в 1960 г. Теодор Мейман сделал первый в мире лазер.

Именно после того как Мейман получил генерацию на узкой R₁-линии в спектре ионов хрома Cr³⁺ в кристалле Al₂O₃, исследование свойств этой линии и других узких линий в спектрах примесных ионов в кристаллах привлекло особое внимание, так как стало ясно, что такие кристаллы перспективны для создания новых лазерных сред. Эти исследования стали быстро развиваться группой Артура Шавлова в Лабораториях Белла и затем в Стенфордской лаборатории. Основополагающие теоретические работы принадлежат сотруднику Лаборатории Белла Дину Маккамберу [30–33]. Именно формулы Маккамбера, описывающие температурные зависимости ширины и положения R-линий в спектре рубина [30], мы использовали для интерпретации зависимостей, полученных нами для узких линий в спектрах ароматических углеводородов в поликристаллических n-парафиновых матрицах в экспериментах [48, 49].

Рассмотрим теперь механизм селективного монохроматического возбуждения примесных центров в твёрдом теле.

3. Монохроматическое возбуждение люминесценции и выжигание провала в спектрах поглощения примесных центров в твёрдом теле: модельные расчёты и сравнение с экспериментальными результатами

Основной задачей селективной спектроскопии примесных центров в твёрдом теле является восстановление истинных однородных контуров спектральных линий электронных переходов, маскируемых при обычном неселективном возбуждении большим неоднородным уширением. Эта задача нетривиальна, так как даже при резонансном монохроматическом возбуждении сколь угодно узкой лазерной линией невозможно полностью избавиться от неоднородной ширины и получить в чистом виде однородный спектр люминесценции или однородный спектр поглощения при выжигании провала, потому что наряду с резонансным селективным возбуждением примесных центров через узкие однородные БФЛ всегда происходит на той же частоте и нерезонансное неселективное возбуждение других центров из неоднородного ансамбля через широкие ФП, перекрывающиеся с бесфононными линиями и друг с другом в пределах широкой неоднородной полосы поглощения. Поэтому возникает принципиальный вопрос о связи однородного спектра люминесценции (поглощения) со спектром люминесценции (провала), наблюдаемым в эксперименте в условиях монохроматического возбуждения, обеспечивающего максимальную селективность.

Наши модельные расчёты формы спектров люминесценции примесных центров в твёрдом теле при монохроматическом возбуждении и формы провалов, выжигаемых в спектрах поглощения, показали, что зависимости формы спектров люминесценции и провала от частоты

монохроматического возбуждения и времени облучения определяются формой функции неоднородного распределения (ФНР) частот БФЛ подсистемы примесных центров, селектируемых из полного ансамбля центров возбуждающим монохроматическим светом. Мы изучили зависимость формы этой ФНР от частоты возбуждения и времени облучения в фотостабильных и фоточувствительных примесных системах и получили аналитические зависимости коэффициента селективности возбуждения люминесценции (выжигания провала), относительного содержания однородного спектра люминесценции (поглощения) в регистрируемом спектре люминесценции (провала) и эффективного фактора Дебая–Валлера от частоты возбуждения и времени облучения для различных контуров ФНР и ФП. Показано, что для каждой примесной системы существует определённая частота возбуждения, при которой селективность возбуждения максимальна, и поэтому регистрируемый в эксперименте спектр люминесценции (провала) наиболее близок к однородному спектру люминесценции (поглощения). Все расчёты подтверждены нашими экспериментами с молекулами порфирина в аморфных матрицах при температуре жидкого гелия.

Рассмотрим эти результаты более подробно.

Прежде всего заметим, что, в зависимости от соотношения между величиной неоднородного уширения оптического спектра и шириной ФП однородного спектра поглощения (и стоксовым сдвигом), все примесные системы можно разделить на два класса (рис. 3). К первым

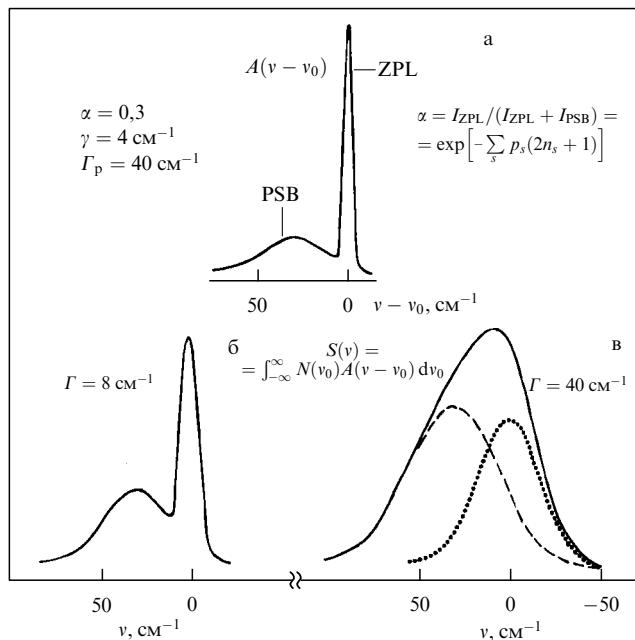


Рис. 3. Модельные спектры поглощения примесных молекулярных центров. (а) $A(v - v_0)$ — однородный спектр поглощения молекулы в области вибранного перехода, состоящий из бесфононной линии (zero-phonon line, ZPL) и фононной полосы (phonon side band, PSB) с параметрами, типичными для молекул порфирина; p_s — безразмерные стоксовые потери на гармонический осциллятор s во время оптического перехода в примесном центре, $n_s = \{\exp[\hbar\omega_s/(k_B T)] - 1\}^{-1}$ — среднее число заполнения осциллятора с частотой ω_s при температуре T . (б, в) Неоднородные спектры поглощения в кристаллической и аморфной матрицах соответственно. Пунктирный и штриховой спектральные контуры — свёртки однородной бесфононной линии и фононной полосы с функцией неоднородного распределения $N(v_0)$ частот электронных переходов примесных молекул в аморфной матрице соответственно.

вому классу отнесём системы, в которых неоднородное уширение значительно меньше ширины ФП (примесные центры в кристаллах), а ко второму — системы, в которых неоднородное уширение примерно равно ширине ФП или больше её (примесные центры в аморфных матрицах). В примесных кристаллах в случае достаточно слабой электрон-фононной связи в оптических спектрах наблюдаются и неоднородная БФЛ, и ФП, а в аморфных матрицах спектры состоят из широких неоднородных полос, полностью маскирующих и БФЛ, и ФП (см. рис. 3). Обзор посвящён в основном селективной спектроскопии ионов и молекул в аморфных матрицах, где при обычном, неселективном, возбуждении вся информация об однородном спектре полностью утрачивается. Исследования БФЛ в спектрах многоатомных молекул в кристаллах с относительно небольшим неоднородным уширением рассмотрены в обзоре [54] и статье [55].

Модельные расчёты и различные применения методов селективной спектроскопии будут иллюстрироваться результатами исследований многоатомных молекул, главным образом биогенных порфиринов, которые проводились моими группами начиная с 1970-х годов. Исследования в течение этих лет выполнялись, естественно, на разных установках с селективным возбуждением импульсными и непрерывными перестраиваемыми лазерами на красителях и газовыми аргоновыми лазерами.

Несколько слов о порфиринах. Эти молекулы и их производные широко распространены в природе. Многие из них играют исключительно важную роль в различных биохимических процессах, происходящих в живых системах. Например, протопорфирин, содержащий в центре тетрапиррольного кольца координационный атом железа, является гемом, выполняющим в составе гемоглобина биологическую функцию связывания и транспорта кислорода в крови, а близкая порфириновая структура, содержащая в центре кольца координационный атом магния, входит в состав молекулы хлорофилла, играющей ключевую роль в фотосинтезе. Порфирины и их производные также присутствуют в различных биокатализаторах: цитохромах, витаминах и ферментах. Огромное количество исследований порфиринов различными методами отражено в книге [56] и фундаментальной семитомной "энциклопедии" порфиринов [57].

Порфирины обладают очень яркой красной, пурпурной флуоресценцией в растворах и являются прекрасными объектами для исследования методами селективного лазерного возбуждения люминесценции и выжигания провалов в спектрах поглощения. Мы исследовали фундаментальные оптические свойства (оптическую дефазировку и колебательную релаксацию) биогенных порфиринов: протопорфирина IX, мезопорфирина, дейтеропорфирина, изомеров копропорфирина I и III и Mg-металлопорфирина в различных твёрдых растворах в широком диапазоне температур — от 4,2 до 77 К.

Рассмотрим механизм устранения неоднородного уширения оптического спектра при монохроматическом возбуждении примесных центров. Центральным является представление о ФНР подсистемы примесных центров, селектируемых монохроматическим светом из полного неоднородного ансамбля, которое было введено в наших работах [58–62]. Свойства этой функции, а именно зависимость её формы от частоты и времени облучения, определяют все особенности селективного возбуждения люминесценции и выжигания провала в спектре поглощения. Её форма определяется формой однородного спектра поглощения и сильно зависит от

частоты монохроматического возбуждения, как впервые было показано в наших работах [58–62]. В случае фоточувствительных систем, в которых происходит выжигание провала, возбуждаемая подсистема центров описывается нестационарной ФНР. Форма спектра люминесценции и провала описывается свёрткой ФНР селектируемых центров с однородным спектром люминесценции или поглощения соответственно.

Ансамбль примесных центров в неоднородной матрице характеризуется функцией неоднородного распределения $N(v_0)$ частот электронных переходов в центрах. Спектры поглощения и люминесценции отдельного центра (однородные спектры) в области чисто электронного перехода состоят из узкой БФЛ и широкой ФП, расположенной со стороны высоких частот от БФЛ в спектре поглощения и со стороны низких частот от БФЛ в спектре люминесценции. Таким образом, однородные спектры поглощения и люминесценции можно записать в виде

$$A(v - v_0) = \alpha_1 z_1(v - v_0) + (1 - \alpha_1) p_1(v - v_0 - \Delta_1), \quad (5a)$$

$$L(v - v_0) = \alpha_2 z_2(v - v_0) + (1 - \alpha_2) p_2(v - v_0 + \Delta_2), \quad (5b)$$

где интегралы от спектральных функций z_1 , z_2 и p_1 , p_2 , описывающих БФЛ и ФП в поглощении и люминесценции, нормированы на единицу, α_1 и α_2 — факторы Дебая–Валлера, характеризующие силу электрон-фононного взаимодействия, Δ_1 и Δ_2 — расстояния между максимумами БФЛ и ФП (стоксов сдвиг). Как видно из (5), фактор Дебая–Валлера равняется отношению интегральной интенсивности БФЛ к интенсивности всего спектра БФЛ + ФП и лежит в пределах от 0 до 1.

3.1. Фотостабильные системы

При монохроматическом возбуждении люминесценции фотостабильных систем на частоте v_e стационарная ФНР селектируемых примесных центров имеет вид [58, 59]

$$M(v_0 - v_e) = N(v_0) A(v_e - v_0). \quad (6)$$

ФНР (6) состоит из узкого резонансного пика $\alpha_1 N(v_0) z_1(v_e - v_0)$, расположенного на частоте возбуждения v_e , и широкой полосы $(1 - \alpha_1) N(v_0) p_1(v_e - v_0 - \Delta_1)$, расположенной с низкочастотной стороны от пика (рис. 4). С высокой точностью форма резонансного пика имеет вид $\alpha_1 N(v_e) z_1(v_e - v_0)$, так как ширина БФЛ $z_1(v_e - v_0)$ на несколько порядков меньше ширины ФНР $N(v_0)$. Пик представляет собой ФНР подсистемы центров, возбуждаемых резонансно и селективно через узкие БФЛ. Его полуширина равна полуширине Γ однородной БФЛ в спектре поглощения. Широкая полоса описывает ФНР другой подсистемы центров, которые одновременно возбуждаются нерезонансно и неселективно на той же частоте через широкие ФП. Полуширина этой полосы определяется полуширинами Γ_1 ФП $(1 - \alpha_1) p_1(v - v_0 - \Delta_1)$ однородного спектра поглощения и Γ исходной ФНР $N(v_0)$ неоднородного ансамбля. В частности, для гауссовых контуров ФНР $N(v_0)$ и ФП $(1 - \alpha_1) p_1(v - v_0 - \Delta_1)$ она равна $\Gamma_1/(1 + n^2)^{1/2}$, где $n = \Gamma_1/\Gamma$. Форма ФНР (6) сильно зависит от частоты возбуждения, при изменении которой изменяются соотношение интегральных интенсивностей узкого пика и широкой полосы и расстояние между их максимумами (см. рис. 4). Для гауссовых контуров ФНР $N(v_0)$ и ФП $(1 - \alpha_1) p_1(v - v_0 - \Delta_1)$ это расстояние равно $(n^2 v_e + \Delta_1)/(n^2 + 1)$.

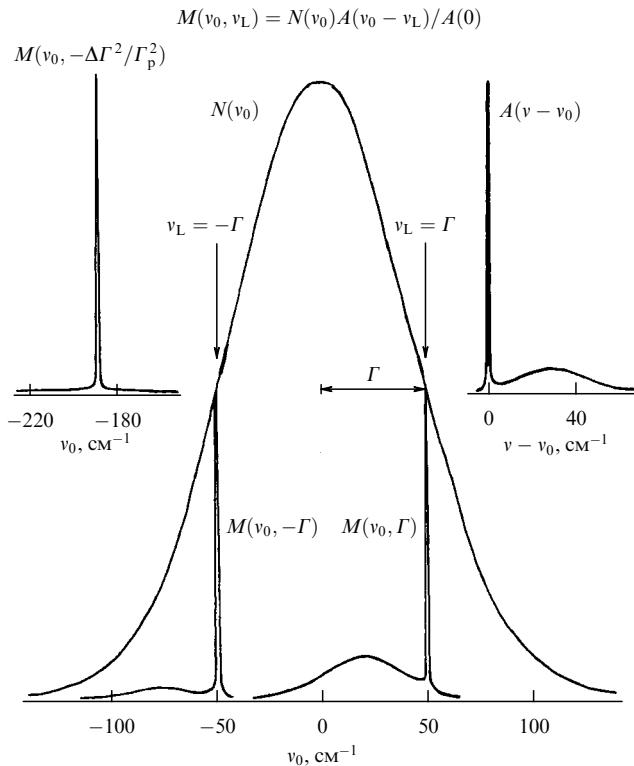


Рис. 4. Зависимость формы ФНР $M(v_0, v_L)$ подсистемы примесных центров в аморфной матрице от частоты монохроматического лазерного возбуждения v_L . Спектральные кривые построены по формулам (5а) и (6) с параметрами, типичными для молекул порфиринов в аморфных матрицах: полуширина гауссовой ФНР $N(v_0)$ (половина ширины линии на полувысоте) $\Gamma = 50 \text{ см}^{-1}$, полуширина ФП $\Gamma_p = 20 \text{ см}^{-1}$, полуширина БФЛ $\gamma_1 = 0,1 \text{ см}^{-1}$, стоксов сдвиг $\Delta_1 = 30 \text{ см}^{-1}$ и фактор Дебая–Валлера $\alpha_1 = 0,1$. ФНР $M(v_0, -\Delta\Gamma^2/\Gamma_p^2)$ записана с усилением, в $8,5 \times 10^3$ раз большим, чем $M(v_0, \Gamma)$ [58, 59].

Интегральные интенсивности пика и широкой полосы ФНР (6) равны числу примесных центров, возбуждаемых селективно и неселективно соответственно. Отношение этих интенсивностей характеризует селективность возбуждения $R(v_e)$ [58, 59]:

$$R(v_e) = \frac{\alpha_1 \int_{-\infty}^{\infty} N(v_0) z_1(v_e - v_0) dv_0}{(1 - \alpha_1) \int_{-\infty}^{\infty} N(v_0) p_1(v_e - v_0 - \Delta_1) dv_0} = \\ = \frac{\alpha_1 N(v_e)}{(1 - \alpha_1) N * p_1}. \quad (7)$$

(При интегрировании свёртки в числителе (7) БФЛ z_1 аппроксимировалась дельта-функцией, так как её ширина при низкой температуре на несколько порядков меньше ширины ФНР $N(v_0)$.)

Зависимости селективности возбуждения люминесценции от частоты монохроматического возбуждения для контуров ФНР и ФП различной формы приведены на рис. 5. Видно, что селективность возбуждения сильно зависит от частоты возбуждения, сканируемой в области неоднородно уширённой полосы электронного перехода, и существует некоторая частота, при которой селективность достигает максимума.

Спектр люминесценции, наблюдаемый при монохроматическом возбуждении на частоте v_e , описывается свёрткой ФНР (6) с однородным спектром люминесценции $L(v - v_0)$ (5б) и с точностью до константы выражается

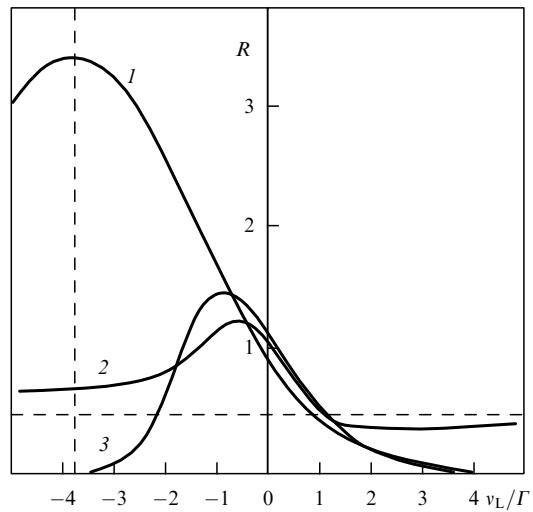


Рис. 5. Зависимость селективности возбуждения (7) от частоты возбуждения для различных комбинаций контуров ФНР и ФП в примесных системах с большим неоднородным уширением: гауссиан–гауссиан (кривая 1), лоренциан–лоренциан (кривая 2), гауссиан–лоренциан (кривая 3); $\alpha_1 = 0,4$. Остальные параметры те же, что и на рис. 4 [60, 61, 64].

ется как

$$F(v - v_e) = \int_{-\infty}^{\infty} N(v_0) A(v_e - v_0) L(v - v_0) dv_0. \quad (8)$$

Бесфононная линия в спектре (8) описывается свёрткой $F_{zz}(v - v_e) = \alpha_1 \alpha_2 (N z_1) * z_2 = \alpha_1 \alpha_2 N(v_e) z_1 * z_2$, а ФП образована суперпозицией трёх свёрток:

$$\begin{aligned} F_{zp}(v - v_e) &= \alpha_1 (1 - \alpha_2) (N z_1) * p_2 = \\ &= \alpha_1 (1 - \alpha_2) N(v_e) p_2(v - v_e + \Delta_2), \\ F_{pz}(v - v_e) &= (1 - \alpha_1) \alpha_2 (N p_1) * z_2 = \\ &= (1 - \alpha_1) \alpha_2 N(v) p_1(v_e - v - \Delta_1), \\ F_{pp}(v - v_e) &= (1 - \alpha_1) (1 - \alpha_2) (N p_1) * p_2. \end{aligned}$$

(Здесь учтено, что ширина ФНР $N(v_0)$ на несколько порядков больше, чем однородная ширина БФЛ, поэтому однородную БФЛ можно считать в интегралах свёрток дельта-функцией.)

Селективный вклад

$$F_{zz} + F_{zp} = \alpha_1 N(v_e) [\alpha_2 (z_1 * z_2) + (1 - \alpha_2) p_2(v - v_e + \Delta_2)]$$

в наблюдаемый спектр (8) дают центры, возбуждаемые селективно через однородные бесфононные линии. Этот вклад фактически совпадает с однородным спектром люминесценции (5б), отличаясь лишь тем, что БФЛ F_{zz} является свёрткой $z_1 * z_2$ однородных БФЛ z_1 и z_2 . Именно определение этого селективного вклада в экспериментах позволяет восстановить однородный контур спектра люминесценции. Относительное содержание селективно возбуждаемого спектра в спектре (8), регистрируемом в эксперименте, имеет вид [60, 62–64]

$$P(v_e) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (F_{zz} + F_{zp}) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} F dv} = \frac{R(v_e)}{1 + R(v_e)}. \quad (9)$$

Отношение интегральной интенсивности БФЛ F_{zz} к интенсивности полного наблюдаемого спектра (8) (эф-

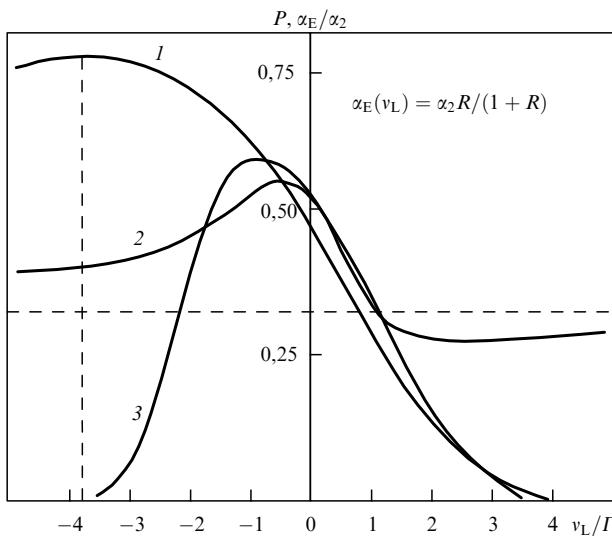


Рис. 6. Зависимости относительного селективного вклада $P(v_L)$ в наблюдаемый спектр люминесценции и эффективного фактора Дебая–Валлера $\alpha_E(v_L)$ от частоты возбуждения для различных комбинаций контуров ФНР и ФП в примесных системах с большим неоднородным уширением. Обозначения и параметры те же, что и на рис. 5 [60, 61, 64].

эффективный фактор Дебая–Валлера $\alpha_E(v_e)$) также описывается формулой (9), которая даёт отношение $\alpha_E(v_e)/\alpha_2$ эффективного фактора Дебая–Валлера к истинному фактору Дебая–Валлера α_2 однородного спектра люминесценции (5б).

Формула (9) даёт связь между однородным спектром люминесценции и спектром, наблюдаемым при монохроматическом возбуждении люминесценции. Зависимости функции (9) от частоты возбуждения для различных контуров ФНР и ФП показаны на рис. 6. Видно, что, плавно перестраивая частоту резонансного лазерного возбуждения в низкочастотную область на крыле неоднородной полосы поглощения, для каждой примесной системы можно точно подобрать определённую частоту возбуждения, обеспечивающую максимальную селективность, при которой наблюдаемый спектр люминесценции будет наиболее близок к однородному спектру. В частности, для гауссовых контуров ФНР и ФП оптимальная частота возбуждения выражается как частота $v_e = -\Delta_1(\Gamma/\Gamma_1)^2$ [60, 62–64].

На этой частоте, наряду с резонансным возбуждением примесных центров через узкие БФЛ, становится резонансным и возбуждение центров через широкие однородные ФП. Это демонстрирует форму ФНР селектируемых центров (6) при возбуждении на частоте $v_e = -\Delta_1(\Gamma/\Gamma_1)^2$. Узкий пик этой ФНР расположен точно в центре пьедестала, образованного широкой полосой, соответствующей подсистеме центров, возбуждаемых через широкие ФП. При плавной перестройке частоты возбуждения v_e в низкочастотную область на крыле неоднородной полосы поглощения широкая полоса ФНР (6), расположенная с низкочастотной стороны от узкого пика на расстоянии $(n^2 v_e + \Delta_1)/(n^2 + 1)$ (где $n = \Gamma_1/\Gamma$), постепенно смещается к пику по этому закону и её максимум точно совпадает с максимумом пика при возбуждении на частоте $v_e = -\Delta_1(\Gamma/\Gamma_1)^2$.

Детальное сравнение результатов экспериментов по селективному возбуждению люминесценции молекул в аморфных матрицах с результатами модельных расчётов, приведёнными выше, представлено в наших работах

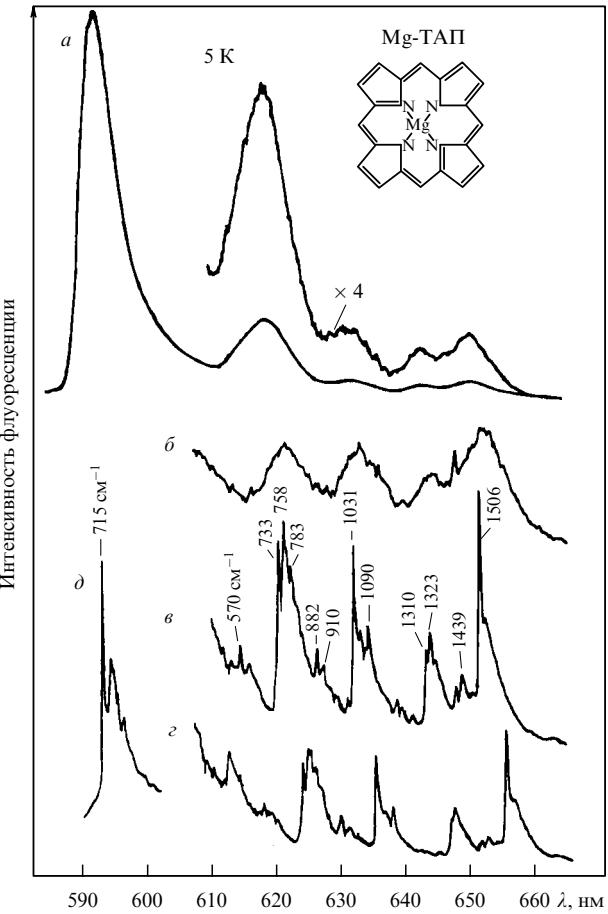


Рис. 7. Спектры люминесценции тетраазопорфина магния (Mg-ТАП) в этаноле: возбуждение аргоновым лазером в области выбронной полосы на длине волны 514,5 нм (спектр *a*); возбуждение лазером на красителе в области 0–0-перехода на длине волны 591 нм (спектр *b*), 594 нм (спектр *c*), 597 нм (спектр *d*), в выбронной полосе на длине волны 570 нм (спектр *d*) (на периферии тетрапиррольного кольца молекулы содержится повторяющаяся группа заместителей H, CH₃ и C(CH₃)₃) [58, 59].

[58, 59] на примере тетраазопорфина магния в стеклообразной матрице этанола. Спектры люминесценции этой молекулы при лазерном возбуждении на различных длинах волн приведены на рис. 7. Нерезонансное монохроматическое возбуждение линией аргонового лазера на 514,5 нм в области высокой выбронной полосы поглощения не приводит к устранению неоднородного уширения. Как и при обычном немонохроматическом возбуждении, спектр люминесценции *a* на рис. 7 состоит из интенсивной неоднородной полосы 0–0-перехода и четырёх неоднородных колебательных полос, соответствующих переходам на колебательные уровни основного электронного состояния.

Более длинноволновое возбуждение лазером на красителе на 570 нм в первой выбронной полосе становится селективным и устраняет неоднородное уширение спектра люминесценции. В области 0–0-перехода наблюдается узкая БФЛ, возникающая при селективном возбуждении колебания молекулы с частотой 715 см⁻¹ в возбуждённом электронном состоянии, и широкая ФП, имеющая структуру (спектр *d* на рис. 7).

Спектры люминесценции *b*–*c* на рис. 7, полученные при плавной перестройке длины волны возбуждения в области неоднородной полосы чисто электронного пере-

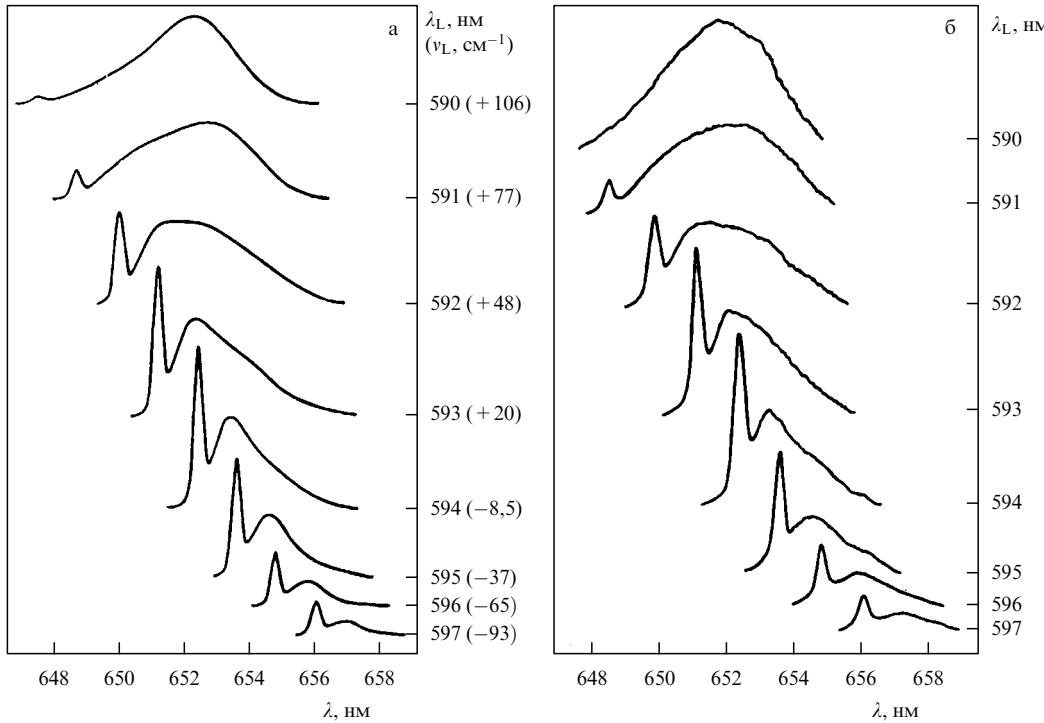


Рис. 8. Теоретическая (а) и экспериментальная (б) зависимости формы спектра люминесценции Mg-ТАП в этаноле в области вибрового перехода на колебательный уровень с частотой 1506 см^{-1} от длины волны лазерного возбуждения λ_L , плавно перестраиваемой в области 0–0-перехода. В скобках по вертикали указаны частотные отстройки лазерной линии от максимума ФНР $N(v_0)$. Люминесценция возбуждалась перестраиваемым одномодовым лазером на красителе с шириной линии 10^{-3} см^{-1} . Плотность мощности излучения на образце около 70 мВт см^{-2} . Спектры регистрировались видиконом за 1 см^{-1} [58, 59, 69].

хода, демонстрируют постепенное исчезновение селективности при уменьшении длины волны возбуждения в пределах неоднородной полосы 0–0-перехода.

Детальное сравнение форм экспериментальных и модельных спектров в зависимости от длины волны возбуждения, выполненное для полосы люминесценции, соответствующей переходу на колебательный уровень основного электронного состояния с частотой 1506 см^{-1} (спектр *в* на рис. 7), демонстрирует хорошее согласие модели спектральной свёртки с экспериментальными данными (рис. 8) [58, 59].

Видно, что при плавном сканировании частоты лазера в области неоднородной полосы поглощения чисто электронного перехода от -2Γ до 2Γ ($\Gamma = 50 \text{ см}^{-1}$ — полуширина ФНР $N(v_0)$ в данном случае) относительная интенсивность БФЛ постепенно убывает, интенсивность ФП возрастает, она уширяется, её форма изменяется и возбуждение постепенно перестаёт быть селективным.

В заключение этого раздела заметим, что локальные и квазилокальные колебания в спектрах молекулярных примесных центров играют существенную роль в электрон-фононном взаимодействии между молекулами и матрицей и наряду с акустическими фононами определяют свойства БФЛ в спектрах примесных молекулярных кристаллов [54, 55].

Влияние квазилокальных колебаний (КК) на форму спектра люминесценции примесных молекул в аморфных матрицах при монохроматическом возбуждении изучено в работе [65]. Показано, что при наличии квазилокальных колебаний в спектре люминесценции будут содержаться помимо истинных квазилокальных пиков дополнительные пики, вызванные различными комбинациями селективных возбуждений через БФЛ и КК.

3.2. Фоточувствительные системы

3.2.1. Спектры люминесценции. Выжигание примесных центров, которое довольно часто происходит в экспериментах с селективным лазерным возбуждением люминесценции молекул и ионов, приводит к сильному изменению формы регистрируемого спектра люминесценции в процессе возбуждения. Это необходимо учитывать при определении однородных спектров (однородной ширины БФЛ, фактора Дебая–Валлера и формы ФП) при селективном возбуждении люминесценции таких фоточувствительных систем. Соответствующие модельные расчёты выполнены в наших работах [62–64].

В этом случае нестационарная ФНР подсистемы люминесцирующих центров, возбуждаемых лазерным излучением на частоте v_e , в момент времени возбуждения t имеет вид

$$M(v_0 - v_e, t) = N(v_0)A(v_e - v_0) \exp[-ktA(v_e - v_0)], \quad (10)$$

где $k = I\sigma_z\varphi$, I — интенсивность (число фотонов на 1 см^2 в 1 с) излучения лазера на образце, $\sigma_z [\text{см}^2]$ — сечение поглощения молекулы в максимуме БФЛ, φ — квантовый выход реакции выжигания провала.

Нестационарный спектр люминесценции имеет вид

$$F(v - v_e, t) = \int_{-\infty}^{\infty} N(v_0)A(v_e - v_0) \exp[-ktA(v_e - v_0)] \times L(v - v_0) dv_0. \quad (11)$$

Изменение формы ФНР (10) в процессе возбуждения люминесценции показано на рис. 9. Видно, что интенсивность узкого резонансного пика ФНР, соответствующего центрам, выжигаемым селективно через

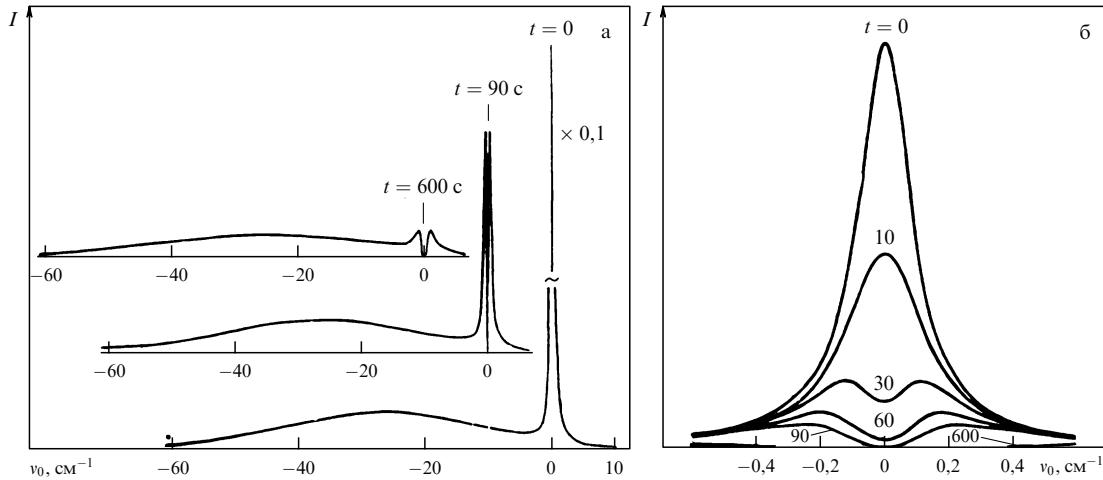


Рис. 9. (а) Изменение формы ФНР (10) во время возбуждения люминесценции из-за выжигания провала. Параметры модели приведены на рис. 5. $I\sigma_z\varphi = 0,074$ с⁻¹. Время выжигания $t = 0, 90$ и 600 с. (б) Выжигание провала в пике ФНР (10). Время выжигания $t = 0, 10, 30, 60, 90$ и 600 с [62, 64, 66, 67].

узкие БФЛ, в процессе возбуждения быстро убывает по сравнению с интенсивностью широкой полосы, соответствующей центрам, выжигаемым неселективно через широкие ФП. Так как скорость выжигания в максимуме пика гораздо больше, чем на его крыльях, форма пика изменяется, всё более отклоняясь от исходной лоренцевой, ширина пика увеличивается и через некоторое время в его центре выжигается провал. Положения максимумов двух новых пиков, образовавшихся в результате выжигания провала в пике ФНР, в случае лоренцева контура БФЛ изменяются во времени по закону $v_{1,2} = v_e \pm \Upsilon(I\sigma_z\varphi t - 1)^{1/2}$ (где Υ — полуширина однородной БФЛ в поглощении). Из этой формулы видно, что провал в пике ФНР (10) начинает выжигаться при времени облучения $t > 1/(I\sigma_z\varphi)$.

Соответствующее изменение формы селективного возбуждаемого модельного спектра люминесценции (11), вызванное выжиганием примесных центров, показано на рис. 10а. Параметры модели взяты из наших экспериментов с молекулами порфирина. Интенсивность неселективного вклада $F_{pz} + F_{pp}$ в спектр (11) в процессе возбуждения уменьшается очень мало, в то время как интенсивность селективного вклада $F_{zz} + F_{zp}$ снижается очень сильно, так как отношение скоростей выжигания через БФЛ и ФП пропорционально отношению соответствующих сечений поглощения σ_z/σ_p , которое превышает 100 для чисто электронных переходов в молекулах при температуре жидкого гелия.

Это обстоятельство можно использовать для определения однородного спектра люминесценции, который с высокой точностью равен разности между спектром люминесценции, зарегистрированным на начальной стадии возбуждения, и спектром, зарегистрированным через некоторое время, как показано на рис. 10б на примере тетраазопорфина магния [66–69].

Форма, интенсивность и ширина БФЛ, наблюдавшихся в спектре люминесценции при селективном возбуждении фоточувствительных систем, также зависят от времени облучения, поскольку узкий пик нестационарной ФНР (10) уширяется, его интенсивность уменьшается и форма изменяется во время возбуждения из-за выжигания центров (см. рис. 9). Это показано на рис. 11 на примере вибронной БФЛ, наблюдавшейся в области 0–0-перехода в спектре копропорфирина III в этаноле при селективном

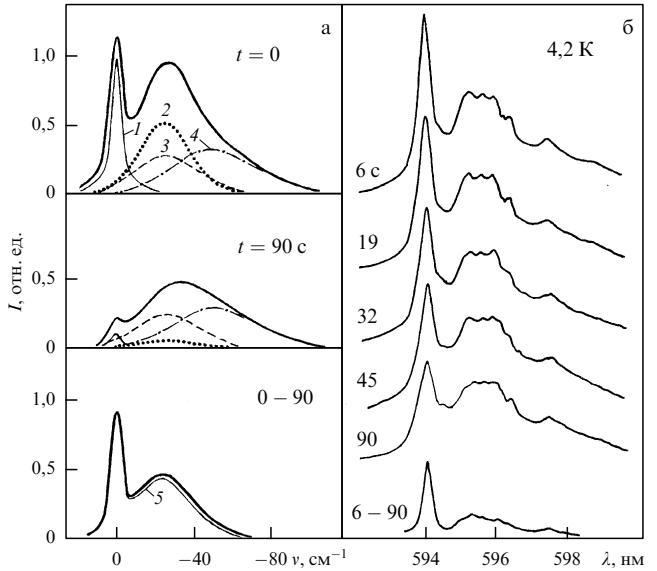


Рис. 10. (а) Изменение формы модельного спектра люминесценции в процессе селективного возбуждения из-за выжигания провала. Параметры модели: БФЛ $\alpha_2 z_2$ — лоренциан с полушириной 3 см⁻¹, ФП $(1 - \alpha_2)p_2$ — гауссиан с полушириной 15 см⁻¹, $\alpha_2 = 0,4$, $A_2 = 25$ см⁻¹. Остальные параметры те же, что и на рис. 5. Кривые 1–4 соответствуют вкладам F_{zz} , F_{zp} , F_{pz} и F_{pp} (8). Кривая 5 — спектр, пропорциональный свёртке z_1 с однородным спектром люминесценции. Спектр в нижней части рисунка (жирная кривая) (0–90) — разность между исходным спектром люминесценции ($t = 0$) и спектром, наблюдаемым через 90 с. (б) Изменение формы спектра люминесценции Mg-ТАП в этаноле в области 0–0-перехода в процессе селективного возбуждения лазером на красителе в области вибронной полосы на длине волн 570 нм. Спектры регистрировались видиконом за $3,2$ с. Однородный спектр (6–90) получен вычитанием последнего спектра (90 с) из первого (6 с) [66].

возбуждении люминесценции в области вибронной полосы через колебательный уровень с частотой 725 см⁻¹ [67–69]. Видно, что теоретические контуры БФЛ, рассчитанные по формуле (11) с интегрированием по времени регистрации каждого контура, очень хорошо совпадают с экспериментальными.

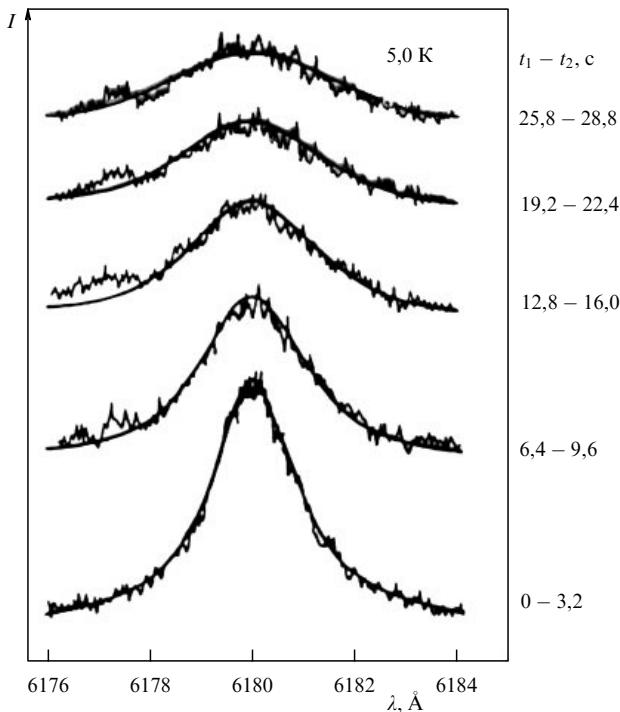


Рис. 11. Изменение формы вибронной БФЛ в спектре люминесценции копропорфирина III в этаноле, наблюдаемой в области 0–0-перехода во время селективного возбуждения в области вибронной полосы на колебательный уровень с частотой 725 cm^{-1} . Спектры регистрировались видиконом на полихроматоре за 3,2 с. Ширина линии лазера 10^{-3} см^{-1} , плотность мощности излучения на образце 100 мВт см^{-2} . Плавные кривые — модельные контуры, рассчитанные по формуле (11) с интегрированием по времени регистрации каждого контура от t_1 до t_2 [67, 69].

Так как линия сильно уширяется во время возбуждения, для определения времён фазовой релаксации вибронного или чисто электронного переходов по однородной ширине БФЛ для каждой фоточувствительной системы необходимо измерять изменение контура БФЛ во время селективного возбуждения люминесценции (см. рис. 11) и проводить экстраполяцию ширины линии к моменту $t = 0$ [67–69].

3.2.2. Спектры поглощения. Уменьшение интенсивности люминесценции во время монохроматического лазерного возбуждения фоточувствительных примесных систем проявляется в выжигании узкого стабильного провала в неоднородной полосе поглощения. Такие провалы впервые были зарегистрированы в экспериментах по лазерному возбуждению люминесценции органических молекул [10, 11] через семь лет после появления первой работы [1] по селективному возбуждению люминесценции примесных центров (ионов европия) в стёкллах. В последующие годы было обнаружено много органических и неорганических примесных систем, в которых наблюдается выжигание спектрального провала, и сейчас метод выжигания провала широко используется для фундаментальных исследований и разнообразных приложений [3, 5, 12–18].

Форма контура провала, её зависимость от частоты лазера и эволюция в процессе выжигания определяются нестационарной ФНР

$$M(v_0 - v_e, t) = N(v_0) \left\{ 1 - \exp [-ktA(v_e - v_0)] \right\} \quad (12)$$

подсистемы примесных центров, выжигаемых лазерным излучением на частоте v_e за время t [61, 63, 64, 70]. На начальной стадии выжигания, когда $t \ll 1/(I\sigma_z\varphi)$, ФНР (12) совпадает со стационарной ФНР (6) подсистемы центров, возникающей при монохроматическом возбуждении люминесценции. Полуширина узкого пика ФНР (12) при $t \ll 1/(I\sigma_z\varphi)$ равна полуширине однородной БФЛ в спектре поглощения, а полуширина её широкой полосы определяется полуширинами ФНР $N(v_0)$ и однородной ФП в поглощении. Отношение интегральных интенсивностей пика и широкой полосы ФНР (12) даёт отношение числа центров, выжженных селективно через узкие БФЛ, к числу центров, выжженных неселективно через широкие ФП. Это отношение [61],

$$R(v_e, t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} N(v_0) \{ 1 - \exp [-kt\alpha_1 z_1(v_e - v_0)] \} dv_0}{\int_{-\infty}^{\infty} N(v_0) \{ 1 - \exp [-kt(1 - \alpha_1) p_1(v_e - v_0 - \Delta_1)] \} dv_0}, \quad (13)$$

характеризующее селективность выжигания провала, сильно зависит от частоты лазера, сканируемой в пределах неоднородно уширенной полосы электронного перехода, и от времени (дозы) облучения.

Контур провала описывается свёрткой ФНР (12) с однородным спектром поглощения:

$$H(v - v_e, t) = \int_{-\infty}^{\infty} N(v_0) \left\{ 1 - \exp [-ktA(v_e - v_0)] \right\} \times A(v - v_0) dv_0. \quad (14)$$

Из (14) следует, что спектр провала состоит из узкого резонансного бесфононного провала H_{zz} на частоте v_e , расположенного на широком фононном пьедестале [61, 63, 64, 70–72]. Бесфононный провал возникает в результате селективного выжигания примесных центров через узкие однородные БФЛ, а фононный пьедестал образован тремя фононными провалами, первый из которых, H_{zp} , соответствует ФП центров, селективно выжженных через узкие БФЛ, а два других, H_{pz} и H_{pp} , вызваны неселективным выжиганием других центров через широкие ФП. Поэтому форма провала сильно зависит от частоты лазера и времени (дозы) облучения. Это иллюстрируют модельные и экспериментальные спектры провала, показанные на рис. 12 и 13 [61, 63, 64, 70, 73, 74].

Эволюция формы провала в процессе выжигания представлена на рис. 13 на примере полиметинового красителя в растворе этиленгликоля с этанолом [73, 74]. Сначала возникает узкий провал на частоте лазера, вызванный селективным выжиганием молекул красителя через узкие БФЛ, а затем с длинноволновой стороны от него появляется и увеличивается широкий провал вследствие неселективного выжигания других молекул из неоднородного ансамбля через широкие ФП в соответствии с результатами модельных расчётов [61, 63, 64, 70–72]. Поскольку сечение поглощения через БФЛ на несколько порядков выше, чем через ФП, бесфононный провал выжигается быстрее и спустя некоторое время его глубина перестаёт возрастать из-за насыщения, в то время как фононный провал продолжает увеличиваться. Эффективное нерезонансное выжигание широкого провала через ФП объясняется достаточно сильным электрон-фононным взаимодействием с фактором Дебая–Валлера, равным $\alpha = 0,23$ согласно нашей оценке.

На начальной стадии выжигания, когда $t \ll 1/(I\sigma_z\varphi)$, вклад в спектр провала за счёт селективно выжигаемых

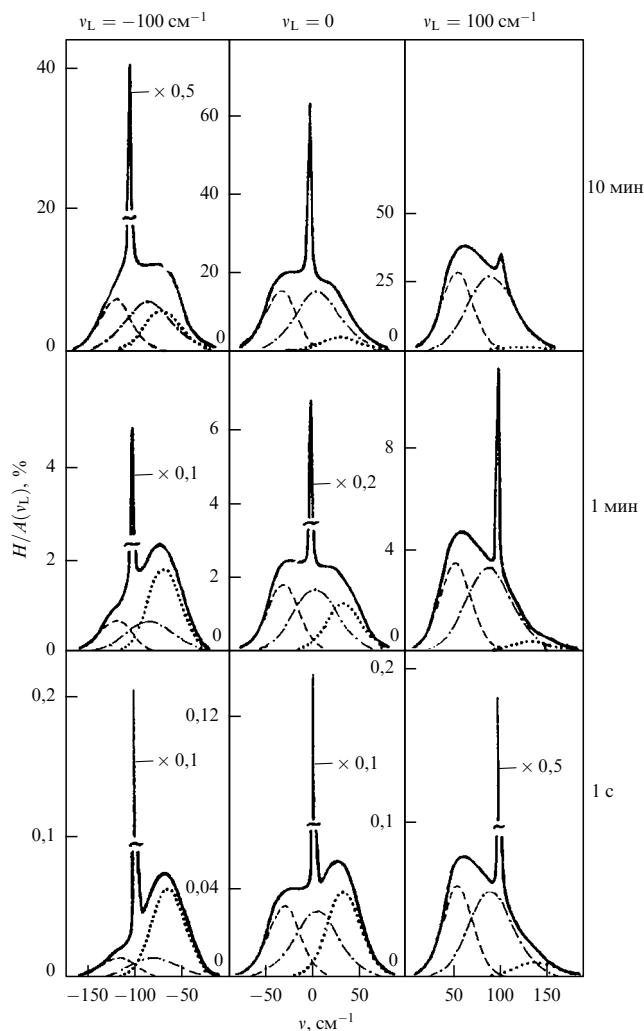


Рис. 12. Зависимость формы провала от частоты и времени выжигания. Спектры провалов рассчитаны по формуле (14) с параметрами, типичными для молекул порфирина в аморфных матрицах [61, 63, 64, 70]. Пунктирные, штриховые и штрихпунктирные кривые соответствуют вкладам H_{zp} , H_{pz} и H_{pp} (14). Резонансный бесфононный провал H_{zz} (14) расположен на частоте лазера v_L .

центров выражается как

$$H_{zz} + H_{zp} = \alpha_1 k t N(v_e) [\alpha_1 z_1(v_e - v_0) * z_1(v - v_0) + (1 - \alpha_1) p_1(v - v_e - \Delta_1)].$$

Этот вклад совпадает с однородным спектром поглощения (5а), отличаясь лишь тем, что спектр бесфононного провала H_{zz} является свёрткой $\alpha_1 z_1(v_e - v_0) * z_1(v - v_0)$, поэтому его полуширина равна удвоенной полуширине однородной БФЛ z_1 в поглощении (если контур БФЛ лоренцев).

Относительное содержание селективно выжигаемого провала $H_{zz} + H_{zp}$ в полном спектре провала $H(v - v_e, t)$ (14) связано с селективностью выжигания провала (13) соотношением [61]

$$P(v_e, t) = \frac{R(v_e, t)}{1 + R(v_e, t)}. \quad (15)$$

Формула (15) даёт связь между однородным спектром поглощения и спектром провала, которая сильно зависит от частоты лазера, сканируемой в области

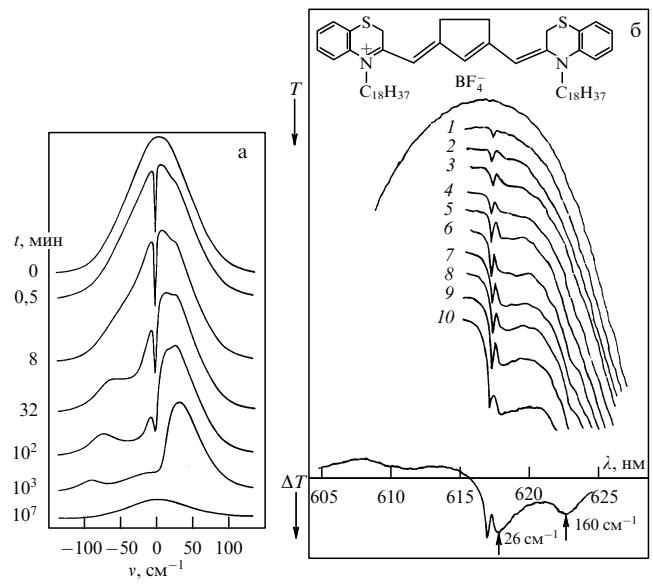


Рис. 13. (а) Модельные спектры, иллюстрирующие кинетику выжигания широкого провала с низкочастотной стороны от узкого провала. (б) Выжигание провала в спектре поглощения полиметинового красителя в смеси этиленгликоля с этанолом, иллюстрирующее выжигание широкого провала через широкие фононные полосы с низкочастотной стороны от узкого бесфононного провала [73, 74]. Плотность мощности лазерного излучения на образце 30 мВт см^{-2} (спектры 1–7) и 80 мВт см^{-2} (спектры 8–10). Время выжигания $t = 35, 185, 305, 605, 905, 1505, 2105, 2285, 2525$ и 3425 с (спектры 1–10). В нижней части рис. б — разность спектров при $t = 2285$ с и исходного (верхнего) спектра. На вставке приведена структурная формула полиметинового красителя.

неоднородной полосы поглощения, и времени выжигания провала. На начальной стадии выжигания при $t \ll 1/(\sigma_z \varphi)$, как и в случае селективного возбуждения люминесценции, для каждой примесной системы можно подобрать в эксперименте частоту лазера, обеспечивающую максимальную селективность выжигания провала, при которой спектр провала будет наиболее близок к искомому однородному спектру. В частности, для гауссовых контуров ФНР $N(v_0)$ и однородной ФП в поглощении с полуширинами Γ и Γ_1 соответственно селективность выжигания провала достигает максимума при возбуждении на длинноволновом крыле неоднородной полосы поглощения на частоте $v_e = -\Delta_1(\Gamma/\Gamma_0)^2$ [61, 64].

В процессе выжигания форма провала сильно изменяется из-за большого различия скоростей селективного выжигания центров через узкие БФЛ и неселективного выжигания через широкие ФП. Это можно использовать для определения формы однородной ФП в спектре поглощения из разности спектров провалов, выжженных за разные времена [63, 64, 75], аналогично тому, как определяется форма однородного спектра люминесценции фоточувствительных примесных систем при лазерном возбуждении [66–69].

Обычно в экспериментах регистрируется и изучается только бесфононный провал, так как его пикивая интенсивность в системах с достаточно слабым электрон-фононным взаимодействием значительно больше интенсивности фононного пьедестала на начальной стадии выжигания. В процессе выжигания бесфононный провал уширяется и его форма изменяется из-за постепенного выжигания примесных центров через крылья БФЛ и эффекта насыщения. Это необходимо учитывать, чтобы

правильно измерять однородные ширины БФЛ методом выжигания провала, экстраполируя ширину провала к его начальной ширине при времени выжигания $t \rightarrow 0$.

Различные аспекты кинетики выжигания бесфононного провала теоретически изучались во многих работах [61, 70–85]. В работах [61, 70–75] также исследовалось изменение формы полного провала (бесфононного провала и фононного пьедестала) в процессе выжигания. В указанных работах, за исключением нашей работы [75], предполагалось, что ширина лазерной линии гораздо меньше ширины однородной БФЛ в поглощении, поэтому при расчётах лазерная линия считалась дельта-функцией. Для разрешённых электронных переходов в многоатомных молекулах это приближение справедливо лишь при использовании одномодовых лазеров с узкой линией генерации, порядка 10^{-4} см⁻¹. Однако в экспериментах по селективной спектроскопии часто применяются лазеры с ширинами линий $0,01$ – 1 см⁻¹, примерно равными однородным ширинам БФЛ или превышающими их. Кинетика выжигания бесфононных провалов в реальных экспериментах для любых соотношений ширин БФЛ и лазерной линии детально изучена в работе [75].

4. Применения методов селективной лазерной спектроскопии

4.1. Миграция энергии в твёрдых телах, однородная ширина бесфононных линий, оптическая дефазировка электронных состояний, колебательная релаксация и спектральная диффузия молекул и ионов в твёрдых матрицах

ПIONЕРСКАЯ РАБОТА Денисова и Кизеля [1], с которой началась селективная спектроскопия примесных центров в твёрдом теле, была инициирована исследованиями миграции энергии в боратных стёклах, активированных ионами европия, в рамках проблемы изучения механизма возбуждения, излучения и передачи энергии в лазерных стёклах, активированных редкоземельными ионами. Авторы работы [1] показали, что эффект устранения неоднородного уширения зависит от концентрации примесных ионов, с повышением которой интенсивность широкого пьедестала, на котором расположены узкие линии, увеличивается благодаря более эффективному переносу энергии (рис. 1а). Денисов и Кизель также продемонстрировали эффект постепенного исчезновения селективности возбуждения со временем после прекращения возбуждения, вызванный переносом энергии между ионами европия (рис. 1б). Исследования переноса энергии электронного возбуждения между разнообразными примесными ионами в стёклах и кристаллах методом селективного возбуждения люминесценции стали первым применением этого метода и быстро получили широкое развитие наряду с другими приложениями [1, 2, 86–90].

Селективное лазерное возбуждение широко используется также для возбуждения люминесценции многоатомных органических молекул в аморфных средах [14, 91], в том числе биологических [92]. В частности, такое возбуждение применялось для получения тонкоструктурных спектров люминесценции хлорофилла, протохлорофилла и феофитина в различных растворах при температуре жидкого гелия [92–101]. Из спектров определялись частоты колебаний молекул в основном и возбуждённом электронных состояниях [93–95]. Селективное возбуждение флуоресценции применялось при детектировании магнитного резонанса для изучения парамет-

ров триплетных состоянийprotoхлорофилла и хлорофиллов а и б [96], а кинетика затухания флуоресценции при селективной регистрации использовалась для исследования миграции энергии электронного возбуждения по неоднородному контуру в спектрах хлорофилла [97] и изучения переноса энергии в фотосинтетических единицах [98, 99]. Влияние переноса энергии на структуру селективно возбуждаемых спектров люминесценции примесных молекул исследовалось с помощью модельных расчётов, и их результаты сравнивались с экспериментальными данными, полученными для хлорофилла и феофитина [101].

В работе [102] селективное лазерное возбуждение впервые было использовано для получения структурных спектров флуоресценции белка — цитохрома С. Селективное лазерное возбуждение люминесценции ионов европия, замещающих ионы кальция в белках, применялось для зондирования участков связывания кальция в термолизине и кальмодулине [103, 104]. В работе [105] исследовались структурные спектры флуоресценции хлорофилловых пигментов при селективном лазерном возбуждении непосредственно в листьях растений и изучалась миграция энергии между этими пигментами.

Метод селективного лазерного возбуждения эффективно использовался для изучения спектров люминесценции различных порфиринов в твёрдых растворах [58, 59, 65–69, 106–111]. Из полученных структурных спектров определялись частоты колебаний молекул в основном и возбуждённом электронных состояниях. В наших работах [58, 59, 65–69, 106–109] детально исследована зависимость формы спектров люминесценции порфиринов от частоты лазерного возбуждения, плавно перестраиваемой в области чисто электронных и вибронных переходов, изучено изменение формы спектра люминесценции в процессе селективного возбуждения, вызванное выжиганием примесных центров в процессе возбуждения, и продемонстрировано хорошее количественное согласие экспериментов с нашими модельными расчётом (см. рис. 8–11).

Различные применения метода селективного возбуждения люминесценции разнообразных примесных центров (ионов, молекул и центров окраски) в органических и неорганических матрицах рассмотрены в обзорах [2, 3, 5, 14, 16, 69, 88–92].

Очень важным применением методов селективной спектроскопии является определение однородных ширин БФЛ в спектрах примесных центров кристаллических и аморфных матриц. Однородная ширина бесфононной линии, которая обратно пропорциональна времени оптической дефазировки T_2 электронного перехода, выражается в виде суммы [3, 112] $\Upsilon = 1/(\pi T_2) = 1/(2\pi T_1) + 1/(\pi T_2^*)$, где T_1 — время жизни возбуждённого электронного состояния, T_2^* — время чистой дефазировки, определяемой флуктуациями частоты оптического перехода из-за электрон-фононного взаимодействия. Время T_1 спонтанного распада возбуждённого уровня не зависит от температуры, вклад этого процесса в однородную ширину становится существенным только при предельно низкой температуре и определяет нижний предел ширины Υ (остаточную ширину Υ_0) при $T \rightarrow 0$. Для синглетных переходов в молекулах с типичными временами жизни флуоресценции в диапазоне нескольких наносекунд предельная (естественная) ширина линии лежит в диапазоне примерно 10^{-2} – 10^{-3} см⁻¹. Время T_2^* сильно зависит от температуры, так как оно определяется рассеянием фононов, которое сильно возрастает с повышением температуры.

Таким образом, измеряя однородную ширину БФЛ, можно непосредственно определять времена фазовой релаксации чисто электронного и вибронных переходов, а исследуя температурную зависимость ширины, — изучать механизмы процессов оптической дефазировки.

Оба метода частотно-селективной лазерной спектроскопии: селективное возбуждение люминесценции и выжигание стабильного провала в спектре поглощения с использованием, в частности, плавно перестраиваемых одномодовых лазеров с узкой линией генерации порядка 10^{-3} см $^{-1}$ — нашли широкое применение для таких исследований.

Один из вариантов подобных измерений — селективное возбуждение люминесценции молекул в области неоднородной вибронной полосы с регистрацией спектра люминесценции в области 0–0-перехода. В общем случае при этом в области 0–0-перехода наблюдается несколько БФЛ, соответствующих разным подсистемам примесных молекул, одновременно селективно возбуждаемым через различные колебательные уровни, ФНР частот которых перекрываются в пределах широкой неоднородной вибронной полосы. Этим методом можно измерять частоты колебаний молекул в возбуждённом электронном состоянии и определять ФНР частот электронных переходов примесных центров в твёрдом теле, как продемонстрировано в наших работах по исследованию разных порфирина в аморфных и кристаллических матрицах [67–69, 107–109].

На рисунке 14 [68, 69, 107, 108] показаны ФНР частот трёх БФЛ, одновременно регистрируемых в области 0–0-перехода в спектре люминесценции копропорфирина III в этаноле, полученные при плавном сканировании частоты лазера в области вибронного перехода. БФЛ наблюдаются в результате одновременного селективного возбуждения трёх колебательных уровней моле-

кулы с частотами 725, 664 и 603 см $^{-1}$ — с этих уровней происходит быстрая пикосекундная релаксация на соответствующие чисто электронные уровни возбуждённого состояния молекулы, с которых затем происходит флуоресценция, как показано на схеме возбуждения и регистрации люминесценции на правой вставке рис. 14. При плавном сканировании частоты лазера БФЛ смещаются вслед за частотой лазера и их интенсивность изменяется. Разности частот БФЛ и лазера определяют частоты колебаний молекулы в возбуждённом электронном состоянии, а зависимость интенсивности БФЛ от частоты лазера непосредственно даёт ФНР частот электронных переходов молекул копропорфирина в матрице этанола. Форма ФНР в данном случае хорошо описывается функцией Фойгта.

Контур БФЛ, наблюдаемой в области чисто электронного перехода при селективном возбуждении в области вибронной полосы, является свёрткой однородного контура колебательного уровня, через который ведётся возбуждение, с однородным контуром чисто электронного уровня молекулы, с которого происходит люминесценция после быстрой пикосекундной колебательной релаксации. При температуре жидкого гелия ширина чисто электронного уровня гораздо меньше ширины колебательного, так как скорость колебательной релаксации на три порядка выше скорости электронной релаксации $1/(2T_1)$, а уширение электронного уровня, $1/T_2^*$, вызванное чистой дефазировкой из-за взаимодействия с фононами, при температуре жидкого гелия мало. Поэтому ширина БФЛ в основном определяется шириной колебательного уровня молекулы в возбуждённом электронном состоянии.

Температурная зависимость однородной ширины вибронной БФЛ в спектре люминесценции копропорфирина III в этаноле показана на рис. 15 [67–69]. Однородная ширина чисто электронного уровня при температуре 4,2 К, определённая методом выжигания провала, равна $0,2$ см $^{-1}$ [107, 108]. Поэтому однородная ширина колебательного уровня с частотой 725 см $^{-1}$, равная разности между шириной вибронной БФЛ и шириной чисто электронного уровня, составляет $3,8$ см $^{-1}$ при температуре 4,2 К, что соответствует времени жизни $T_1 = 1,4$ пс. Сильное температурное уширение БФЛ в области температур 4,2–65 К хорошо описывается модуляционным механизмом [29] с рассеянием фононов с эффективной частотой 100 см $^{-1}$. Уширение колебательного уровня 725 см $^{-1}$, вызванное прямым процессом [47] перехода на близкий колебательный уровень 664 см $^{-1}$ с испусканием фонона с частотой 61 см $^{-1}$, слабо зависит от температуры в диапазоне 4,2–65 К (см. рис. 15). Время оптической дефазировки T_2 с возрастанием температуры в этом диапазоне уменьшается от 2,7 до 0,33 пс.

Метод выжигания стабильного провала, который широко используется для измерения однородных ширин БФЛ в спектрах поглощения молекул и ионов в аморфных и кристаллических матрицах, является более универсальным, чем селективное возбуждение люминесценции, так как измерения долгоживущих провалов, приготовленных лазером, производятся после выключения лазера. Рассеянный свет лазера отсутствует, и измерения осуществляются непосредственно на частоте лазерного возбуждения, в то время как при селективном возбуждении люминесценции молекул в области чисто электронного перехода интенсивный рассеянный свет лазера не позволяет регистрировать люминесценцию в этой спектральной области. Время жизни провалов при низких температурах обычно составляет много часов. Поэтому

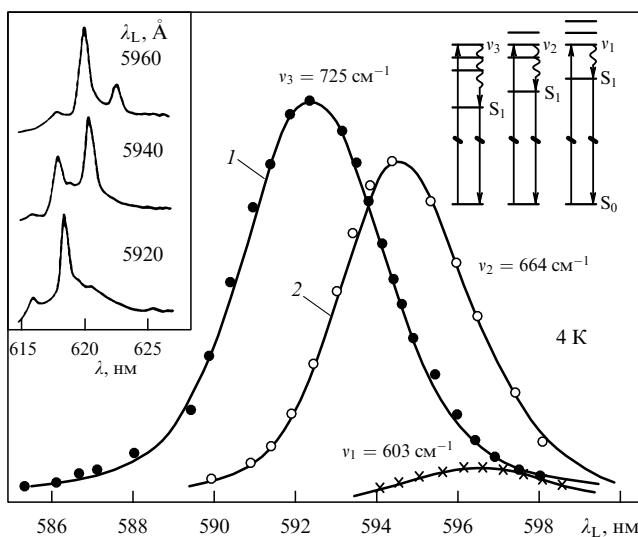


Рис. 14. Функции неоднородного распределения частот электронных переходов молекул копропорфирина III в этаноле, полученные по спектрам возбуждения трёх БФЛ, наблюдаемых в области 0–0-перехода при сканировании частоты лазера в области вибронной полосы с одновременным возбуждением трёх колебательных уровней с частотами 603 , 664 и 725 см $^{-1}$. Кружками и косыми крестами показаны экспериментальные данные, кривые 1 и 2 — контуры Фойгта. На правой вставке приведена схема возбуждения и регистрации люминесценции. На левой вставке — спектры люминесценции при возбуждении на длинах волн 592 , 594 и 596 нм [107, 108].

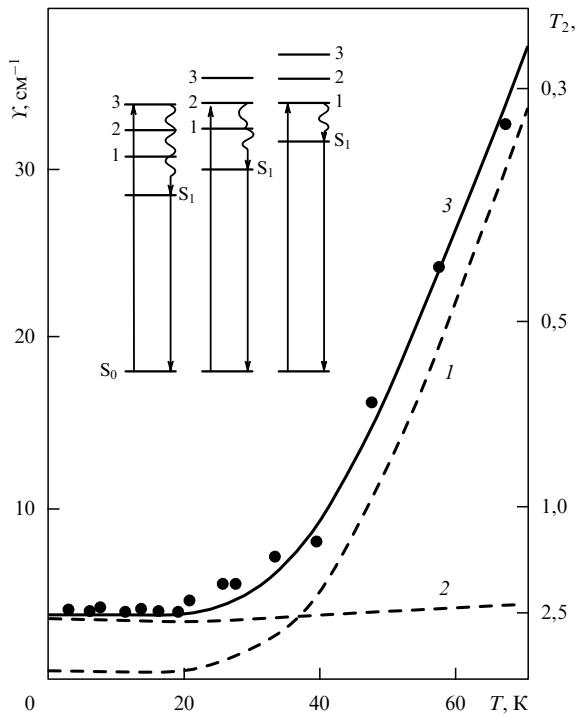


Рис. 15. Температурная зависимость однородной ширины вибронной БФЛ в спектре люминесценции копропорфирина III в этаноле, наблюдаемой при селективном возбуждении в области вибронной полосы на колебательный уровень с частотой 725 см^{-1} . Экспериментальные результаты показаны кружками. Кривая 1 — уширение чисто электронного уровня, рассчитанное по формуле $Y = 0,2 + 205n(\omega)[n(\omega) + 1] [\text{см}^{-1}]$, где $n(\omega) = \{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1\}^{-1}$, $\omega = 100 \text{ см}^{-1}$. Кривая 2 — уширение колебательного уровня 725 см^{-1} , рассчитанное по формуле $Y = 3,8[n(\omega) + 1] [\text{см}^{-1}]$ при $\omega = 61 \text{ см}^{-1}$. Кривая 3 — сумма кривых 1 и 2 [67, 69].

с приготовленными провалами удобно проводить различные эксперименты, измеряя зависимости их формы от температуры и времени после выжигания для изучения механизмов электрон-фононного взаимодействия и спектральной диффузии.

Различные применения метода выжигания стабильных провалов в спектрах поглощения молекул и ионов в органических и неорганических аморфных и кристаллических матрицах рассмотрены в обзорах [3, 5, 12–18, 113].

На рисунке 16 приведён пример выжигания нескольких провалов на разных частотах в неоднородной полосе чисто электронного перехода в спектре поглощения Mg-TAP в этаноле [69]. Эта система интересна тем, что она демонстрирует две полосы поглощения, в одной из которых, длинноволновой, провалы легко выжигаются, а в другой, коротковолновой, не выжигаются. Две полосы поглощения возникают в результате расщепления полосы чисто электронного перехода из-за снятия двукратного вырождения электронного уровня молекул Mg-TAP в поле растворителя [57]. Отсутствие эффекта выжигания провалов в коротковолновой полосе говорит о том, что однородные БФЛ, скрытые в этой полосе, очень сильно уширены вследствие быстрой пикосекундной релаксации на нижний, лежащий примерно на частоте 130 см^{-1} , электронный уровень, которому соответствует неоднородная длинноволновая полоса (см. рис. 16). Это может также объясняться сильным электрон-фононным взаимодействием.

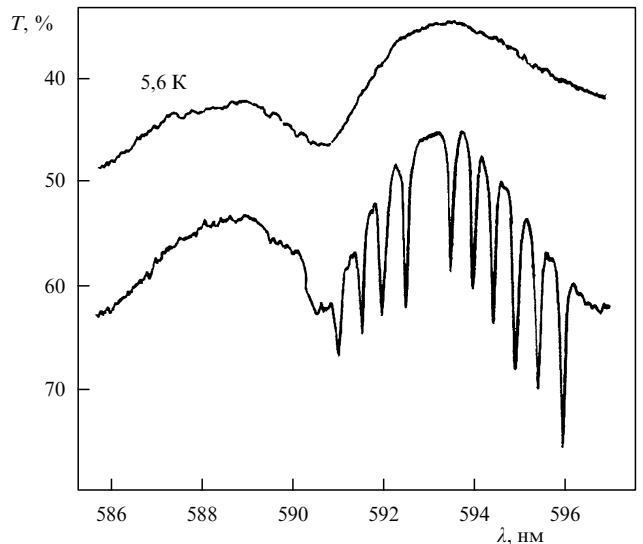


Рис. 16. Провалы (нижняя кривая), выжженные в неоднородной полосе чисто электронного перехода спектра поглощения Mg-TAP в этаноле. Провалы выжигались перестраиваемым лазером на красителе с шириной линии $0,6 \text{ см}^{-1}$ (25 мВт см^{-2}) за 1 мин. Верхняя кривая — спектр поглощения до выжигания провалов.

На рисунке 17 [69, 85] показана форма провала, выжигаемого лазером в неоднородной полосе чисто электронного перехода спектра поглощения кислотного дикатиона протопорфирина IX в однонормальном растворе HCl в этаноле. Спектры люминесценции этого порфиринга при селективном и неселективном возбуждении приведены на рис. 18 [109]. Видно, что узкий бесфононный провал расположен на широком фононном пьедестале. Такая форма соответствует модельным расчётом [61, 63, 64, 70–72].

При определении однородных ширин БФЛ методом выжигания провала необходимо в каждом конкретном случае предварительно исследовать зависимость ширины провала от плотности мощности излучения лазера на образце и времени выжигания, для того чтобы избежать уширения провала из-за эффекта насыщения. Это показано на рис. 19 на примере зависимостей формы провала, его ширины и глубины от мощности лазера и времени выжигания для Mg-TAP и копропорфирина III [69, 70]. На рисунке 19а приведены провалы, выжженные в неоднородной полосе чисто электронного перехода в спектре поглощения Mg-TAP в этаноле за одно и то же время, 20 с, при плотности мощности излучения лазера на образце, изменяемой от $0,18$ до 934 мВт см^{-2} . Эксперименты показали, что для данного образца при температуре $4,2 \text{ К}$ провал имеет примерно постоянную ширину $0,4 \text{ см}^{-1}$ при плотности мощности излучения $I < 3–4 \text{ мВт см}^{-2}$ и начинает сильно уширяться, когда плотность мощности превышает примерно 10 мВт см^{-2} . Таким образом, в данном случае ширина однородной БФЛ в поглощении равна половине ширины провала лоренцевой формы, выжигаемого за 20 с или быстрее, если плотность мощности излучения на образце не превышает $3–4 \text{ мВт см}^{-2}$.

На рисунке 19б показана кинетика выжигания провала в этой же системе при температуре $4,2 \text{ К}$, а на рис. 19в — кинетика выжигания провала в неоднородной полосе чисто электронного перехода в спектре поглощения копропорфирина III в этаноле. В последнем случае провал выжигался узкой линией (ширины 10^{-3} см^{-1}) одно-

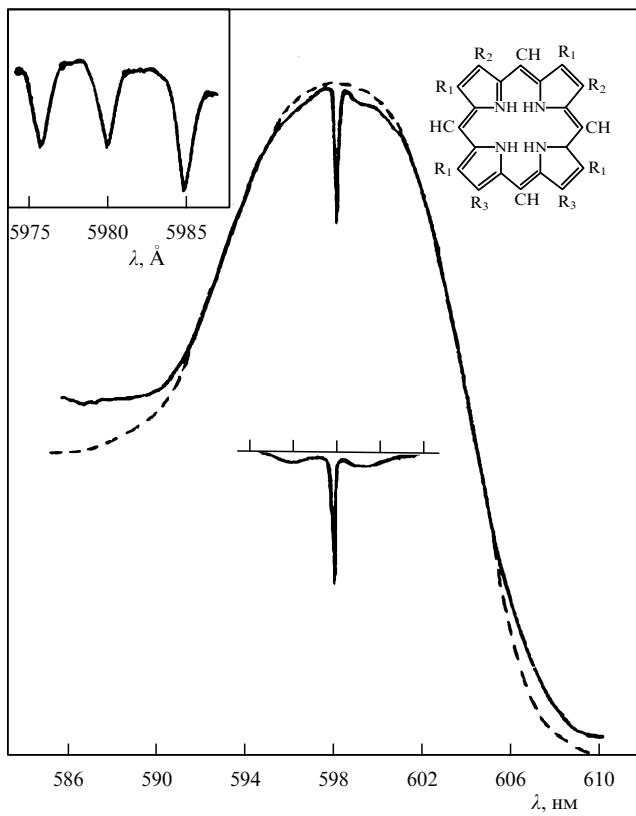


Рис. 17. Форма провала, выжженного в неоднородной полосе чисто электронного перехода спектра поглощения дикатиона протопорфирина IX в однонормальном растворе HCl в этаноле при температуре 5 К. Плотность мощности лазерного излучения 15 мВт см^{-2} , время выжигания 90 мин. Узкий бесфононный провал расположен на широком фононном пьедестале (вставка в центре — разность спектров поглощения после и до выжигания провала). На вставке слева — бесфононные провалы, выжженные на разных длинах волн за несколько минут. На вставке справа — структурная формула протопорфирина IX, $R_1: \text{CH}_3$, $R_2: \text{CH}=\text{CH}$, $R_3: \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ [69, 85].

модового лазера на красителе с плотностью мощности на образце $0,76 \text{ мВт см}^{-2}$. Видно, что модельная кинетика, рассчитанная по формуле (14) с параметрами,

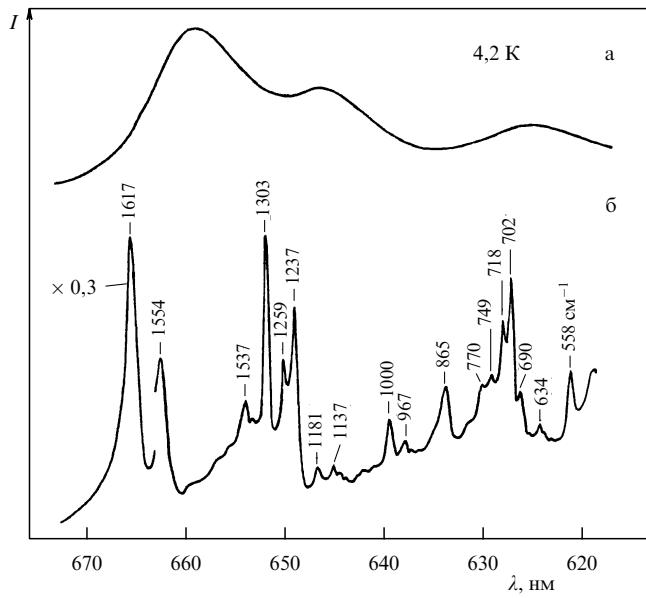


Рис. 18. Спектры люминесценции протопорфирина IX в смеси HCl:этанол при (а) неселективном возбуждении ртутной лампой в области полосы Соре и (б) селективном возбуждении импульсным лазером на красителе в области 0–0-перехода на длине волны 600,8 нм [109].

определенными в экспериментах, хорошо согласуется с экспериментальной кинетикой.

На рисунке 20 в качестве примера показан типичный провал, выжигаемый лазером в неоднородных полосах поглощения порфиринов [69, 107, 108]. Провал выжигался одномодовым лазером на красителе с шириной линии 10^{-3} см^{-1} в полосе чисто электронного перехода спектра поглощения копропорфирина III в этаноле при температуре 4,2 К. Предварительно была изучена кинетика выжигания и определена оптимальная доза облучения, обеспечивающая отсутствие уширения провала из-за насыщения выжигания. Форма провала хорошо описывается лоренцианом с полушириной $0,4 \text{ см}^{-1}$. С учётом аппаратной функции (лазерной линии) его полуширина составляет $0,35 \text{ см}^{-1}$, что соответствует однородной ширине чисто электронной БФЛ, равной $0,18 \text{ см}^{-1}$.

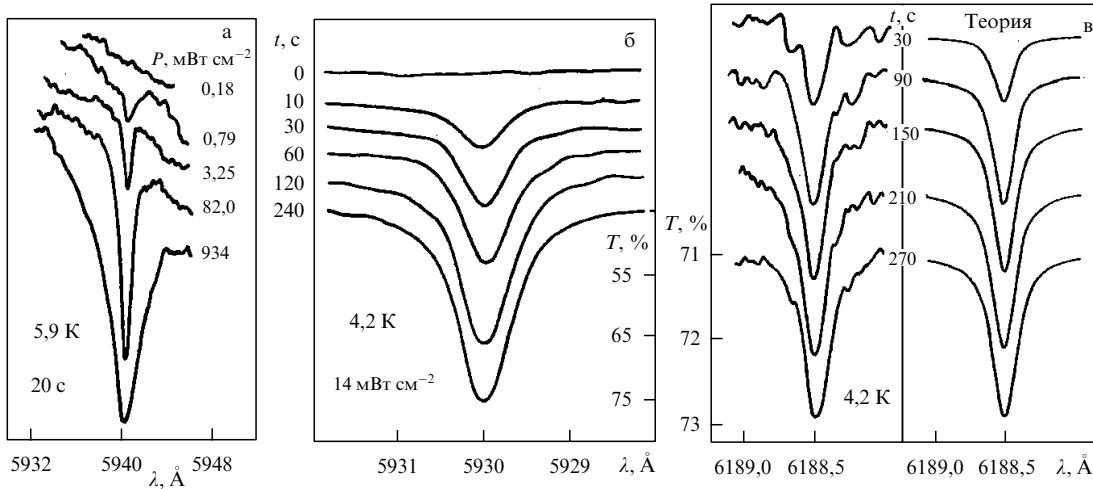


Рис. 19. (а) Зависимость формы провала от мощности лазера для Mg-ТАП в этаноле, время выжигания 20 с. (б) Кинетика выжигания провала в спектре Mg-ТАП в этаноле (ширина лазерной линии $0,6 \text{ см}^{-1}$). (в) Кинетика выжигания провала в спектре копропорфирина III в этаноле (ширина лазерной линии 10^{-3} см^{-1} , $P = 0,76 \text{ мВт см}^{-2}$) [69, 70].

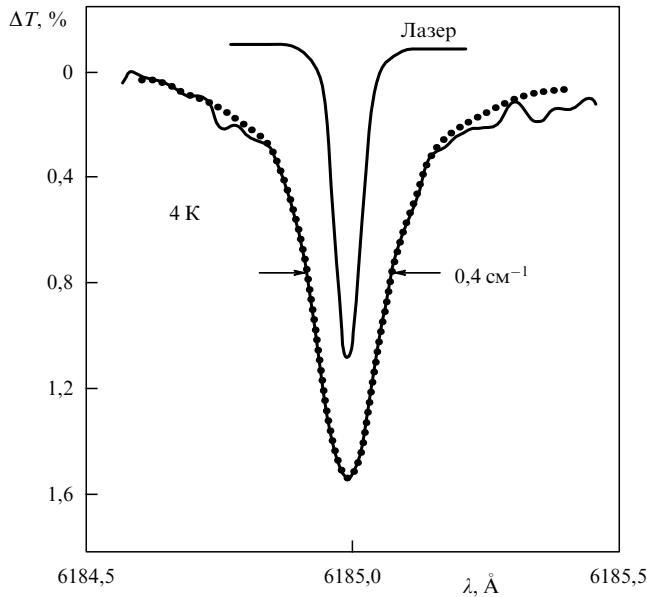


Рис. 20. Провал, выжженный одномодовым лазером на красителе в неоднородной полосе чисто электронного перехода спектра поглощения копропорфирина III в этаноле. Кружками показан контур Лоренца [69, 107, 108].

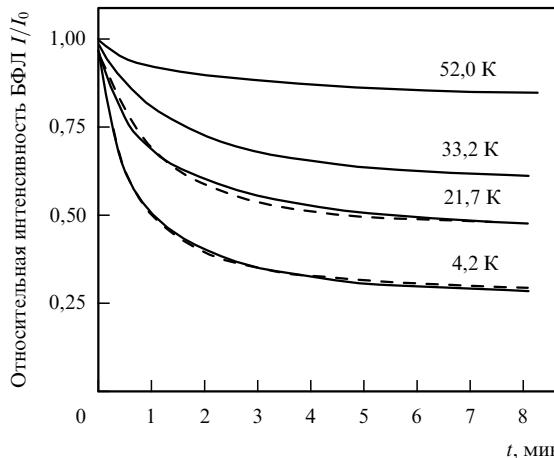


Рис. 21. Кинетика выжигания провала в неоднородной полосе 0–0-перехода спектра поглощения Mg-TAP в этаноле при разных температурах. Кинетика регистрировалась по падению интегральной интенсивности вибронной БФЛ в спектре люминесценции на длине волны 6511,5 Å в процессе возбуждения на длине волны 5930 Å. Сплошные кривые — эксперимент, штриховые — теория [69, 70].

Такие же провалы наблюдались и в спектрах поглощения Mg-TAP, дайтеропорфирина и мезопорфирина.

Кинетика выжигания провалов в спектрах порфиринов при разных температурах в области от 4,2 К до 52 К детально изучена в [67–69]. Кинетика регистрировалась по убыванию интегральной интенсивности вибронной БФЛ в спектре люминесценции в процессе селективного возбуждения в области чисто электронного перехода. Пример для Mg-TAP приведён на рис. 21, который демонстрирует хорошее согласие экспериментальных результатов с модельной кинетикой.

Глубина выжигания провала, его форма и ширина сильно зависят от температуры. Глубина выжигания зависит также от отношения скоростей прямой лазерной фотореакции и обратной реакции и силы электрон-фо-

нонного взаимодействия, определяющей отношение интенсивностей однородных БФЛ и ФП. При увеличении температуры первое отношение уменьшается, а электрон-фононное взаимодействие увеличивается, что приводит к снижению относительной интенсивности БФЛ, и поэтому глубина выжигания провала уменьшается (см. рис. 21). Эффективное время выжигания провала (постоянная времени в экспонентах, аппроксимирующих кривые выжигания на рис. 21) с увеличением температуры линейно возрастает от 120 с при 4,2 К до 270 с при 52 К. Квантовый выход реакции выжигания провалов в спектрах поглощения Mg-TAP и копропорфирина III в этаноле при температуре 4,2 К равен примерно 10^{-3} , время жизни провалов составляет много часов. Провалы можно стирать, облучая образец белым светом или нагревая его на несколько градусов, и затем вновь выжигать их в повторно охлаждённом образце.

Механизм выжигания провалов в спектрах копропорфирина III, протопорфирина IX, дайтеропорфирина и мезопорфирина, по-видимому, такой же, как и в порфине [114], фталоцианине [10], хлорине [115] и других безметаллических порфиринах. Два атома водорода внутри тетрапиррольного кольца, связанные с противоположными атомами азота (см. структурную формулу протопорфирина IX на рис. 17), под действием облучения могут поворачиваться на 90°, образуя новый таутомер. Электронные энергии этих двух таутомеров в матрице несколько различны, так как таутомерный поворот двух протонов эквивалентен повороту всей молекулы на 90°, изменяющему её ориентацию. В металлокомплексах порфирина тетрапиррольное кольцо имеет более высокую симметрию D_{4h} (см. структурную формулу на рис. 7). Поэтому механизм выжигания провала другой. Возникновение новой конформации молекулы Mg-TAP при лазерном облучении может быть вызвано небольшим смещением атома магния из плоскости тетрапиррольного кольца или перестройкой ближайшего окружения молекулы. Квантовые выходы выжигания провала в спектрах копропорфирина и Mg-TAP в этаноле являются примерно одинаковыми и составляют около 10^{-3} , т.е. на один-два порядка превышают квантовый выход реакции нефотохимического выжигания провалов в спектрах ароматических углеводородов [13]. Последнее, по-видимому, указывает на то, что выжигание провалов в спектре поглощения Mg-TAP вызвано изменением конформации самой молекулы, а не перестройкой её окружения.

Зависимость формы провала от температуры, в отличие от таковой в температурных исследованиях обычных спектральных линий, можно изучать двумя разными способами. В первом способе выжигание провала и его зондирование проводятся при одной и той же температуре. Например, провал выжигается при минимальной температуре эксперимента, регистрируется при той же температуре, затем стирается нагреванием образца или облучением его белым светом, а потом вновь выжигается при более высокой температуре и регистрируется при ней и т.д. Провал можно и не стирать, выжигая рядом новый провал на другой частоте (предварительно убедившись в том, что форма и ширина провала не зависят от частоты выжигания).

Так как провал существует в течение длительного времени после выключения лазера, можно исследовать его температурную зависимость и по-другому, выжигая провал один раз при минимальной температуре эксперимента и затем последовательно регистрируя изменение его формы с повышением температуры образца.

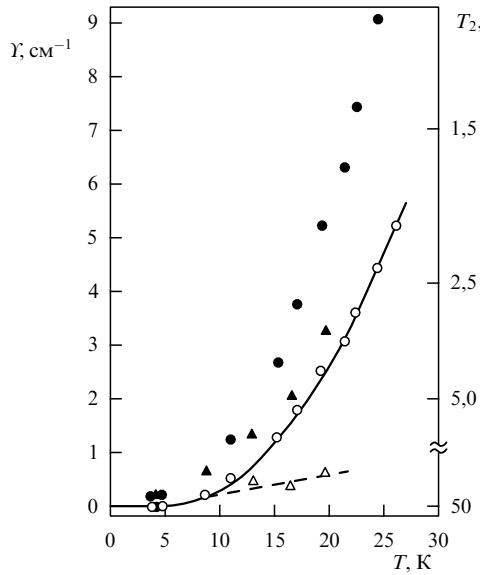


Рис. 22. Температурные зависимости ширины провала и однородной ширины чисто электронной БФЛ в спектре поглощения Mg-TAP в этаноле. Тёмные кружки — температура выжигания провала равнялась температуре его регистрации, тёмные треугольники — провал выжигался при температуре 4,2 К и регистрировался при повышении температуры. Светлые кружки — однородная ширина БФЛ, описываемая формулой $\bar{\gamma} = 0,17 + 17,6n(\omega)(n(\omega) + 1)$ [см⁻¹] при $\omega = 30$ см⁻¹. Светлые треугольники — температурная зависимость ширины провала в ФНР, выжженного при температуре 4,2 К [69, 151].

Температурное уширение провала, наблюдаемое этими двумя методами, различно, как показано на рис. 22 на примере Mg-TAP в этаноле [69]. В первом случае, когда провал выжигается и регистрируется при одной и той же температуре, он уширяется с увеличением температуры сильнее, чем во втором. Это объясняется следующим образом. В общем случае, когда температура выжигания провала T_b не равна температуре его регистрации T , контур провала описывается свёрткой

$$H(v - v_e, t, T_b, T) = \int_{-\infty}^{\infty} N(v_0) \left\{ 1 - \exp[-ktA(v_e - v_0, T_b, T)] \right\} A(v - v_0, T) dv_0. \quad (16)$$

Форма провала при температуре T определяется свойствами ФНР подсистемы примесных центров

$$M(v_0 - v_e, t, T_b, T) = N(v_0) \left\{ 1 - \exp[-ktA(v_e - v_0, T_b, T)] \right\},$$

выжигаемых за время t при температуре T_b , и однородного спектра поглощения $A(v_e - v_0, T)$. ФНР $M(v_0 - v_e, t, T_b, T)$ играет роль спектральной памяти примесной системы, так как она в течение продолжительного времени фиксирует модификацию неоднородного спектра поглощения, вызванную частотно-селективной лазерной фотопреакцией, индуцированной лазером при температуре T_b . Эта функция обнаруживает эффект гистерезиса при понижении температуры (рис. 23) [69]. Вторая функция в свёртке (16) — однородный спектр поглощения $A(v_e - v_0, T)$ — при температуре регистрации провала T несёт динамическую информацию о процессах дефазировки электронного состояния примесного центра, обусловленных энергетической релаксацией и чистой дефазировкой, вызванной электрон-фононным

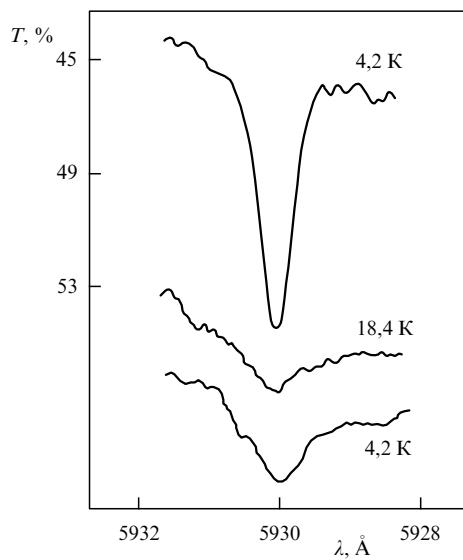


Рис. 23. Изменение формы провала после температурного цикла. Провал выжигался в полосе 0–0-перехода спектра поглощения Mg-TAP в этаноле при температуре 4,2 К. Затем образец нагревался до температуры 18,4 К, выдерживался при ней 20 мин и вновь охлаждался до 4,2 К. Шкала пропускания T относится к верхнему спектру [69].

взаимодействием. Эта функция, в отличие от ФНР $M(v_0 - v_e, t, T_b, T)$, обратима с температурой.

Контур выжженного при температуре T_b бесфононного провала, регистрируемого при температуре T , на начальной стадии выжигания, когда $t \ll 1/(I\sigma_z\varphi)$, описывается свёрткой

$$H_{zz}(v - v_e, T_b, T) = \int_{-\infty}^{\infty} z_1(v_e - v_0, T_b, T) z_1(v - v_0, T) dv_0. \quad (17)$$

Если контур провала лоренцев (см. рис. 20), то при $T_b = T$ полуширина провала Γ_H равна удвоенной полуширине БФЛ в спектре поглощения $2Y_1(T)$. При $T_b < T$ ширина провала $\Gamma_H = Y_1(T) + Y_1(T_b, T)$, где $Y_1(T_b, T)$ — полуширина ФНР $z_1(v_e - v_0, T_b, T)$, приготовленной при температуре T_b , регистрируемая при температуре T . Она гораздо слабее, чем $Y_1(T)$, увеличивается с возрастанием температуры, так как определяется не скоростью быстрой дефазировки, а медленной спектральной диффузий молекул с частотами БФЛ, близкими к частоте лазера v_e , в область провала, что приводит к его заполнению и уширению при повышении температуры. Это иллюстрирует рис. 22, на котором приведены температурные зависимости ширины провала, выжигаемого в полосе 0–0-перехода в спектре поглощения Mg-TAP в этаноле, измеренные двумя методами при $T_b = T$ и $T_b < T$. Видно, что однородная ширина БФЛ $Y_1(T) = \Gamma_H/2$ увеличивается с повышением температуры гораздо быстрее, чем ширина $Y_1(T_b, T)$ ФНР $z_1(v_e - v_0, T_b, T)$, которая возрастает примерно линейно с увеличением температуры.

Эффект гистерезиса ФНР $M(v_0 - v_e, t, T_b, T)$ иллюстрируется на рис. 23, где приведён результат температурного цикла для провала в спектре поглощения Mg-TAP в этаноле. Провал выжигался при температуре 4,2 К, затем образец нагревался до температуры 18,4 К, при которой провал ещё не стирался полностью, выдерживался при этой температуре в течение 20 мин и вновь

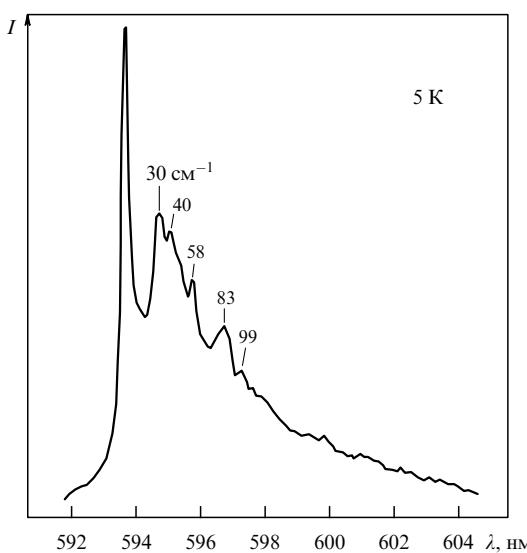


Рис. 24. Спектр люминесценции Mg-ТАП в этаноле в области чисто электронного перехода при селективном лазерном возбуждении в области вибронной полосы на 570 нм на колебательный уровень с частотой 715 см^{-1} . Ширина лазерной линии 10^{-3} см^{-1} , плотность мощности излучения 70 мВт см^{-2} . Спектр регистрировался видиконом за $3,2 \text{ с}$ [58, 69].

охлаждался до 4,2 К. Видно, что форма провала не восстанавливается — он примерно в два раза шире исходного и его глубина примерно в три раза меньше. Это связано с необратимостью температурной зависимости ФНР $M(v_0 - v_e, t, T_b, T)$. Аналогичный результат получен и для молекул хинизарина в этаноле [116].

Температурная зависимость однородной ширины $\gamma_l(T)$ чисто электронной БФЛ в спектре поглощения Mg-ТАП в этаноле хорошо описывается модуляционным механизмом взаимодействия с квазилокальными колебаниями матрицы [29, 47]. Теоретическая (сплошная жирная) кривая на рис. 22 соответствует взаимодействию с одним квазилокальным колебанием с частотой 30 см^{-1} , которое наблюдается в однородной фононной полосе в области чисто электронного перехода в спектре люминесценции Mg-ТАП в этаноле при селективном лазерном возбуждении (рис. 24) [69]. Фононная полоса также демонстрирует квазилокальное колебание с частотой 40 см^{-1} и более высокочастотные пики, соответствующие комбинациям этих двух частот. В принципе уширение $\gamma_l(T)$ можно описать модуляционным механизмом, учитывая одновременно взаимодействие с колебанием на частоте 40 см^{-1} и возможными другими с соответствующим весом. Однако в данном случае достаточно ограничиться одноосцилляторным приближением с эффективной частотой 30 см^{-1} , которое хорошо описывает суммарное взаимодействие примесного центра с квазилокальными колебаниями. Колебания с частотами 30 и 40 см^{-1} , возможно, являются либрационными колебаниями молекулы Mg-ТАП в матрице этанола.

Однородная ширина БФЛ при минимальной температуре экспериментов на рис. 22 равна $0,17 \text{ см}^{-1}$. Последняя величина примерно в 600 раз меньше неоднородной ширины $0-0$ -перехода, но на два порядка превышает радиационную ширину, как в указанных ниже случаях многих молекул в аморфных матрицах, исследованных разными авторами. Поскольку теоретическая ширина однородной БФЛ при температуре 4,2 К, вызванная взаимодействием с квазилокальным колебанием с частотой 30 см^{-1} , уже очень мала (порядка 10^{-4} см^{-1}), оче-

видно, что наблюдаемая ширина $0,17 \text{ см}^{-1}$ определяется каким-то другим каналом (или каналами) быстрой дефазировки, связанным с возбуждением более низкочастотных мод матрицы. Этот вопрос мы детально обсудим ниже.

Аналогичные результаты получены для температурной зависимости чисто электронной однородной БФЛ в спектре поглощения копропорфирина III в этаноле, где эффективная частота квазилокального колебания равна 35 см^{-1} . Полное время дефазировки $T_2 = 1/(\pi \gamma_l)$, определенное из однородной ширины БФЛ методом выжигания провала, убывает от 62 до 2 пс для Mg-ТАП (см. рис. 22) и от 53 до 2,7 пс для копропорфирина III в этаноле при увеличении температуры от 4,2 до 26 К.

Метод выжигания провала часто использовался для измерения однородных ширин БФЛ в спектрах поглощения разнообразных молекул и ионов в кристаллических и аморфных матрицах.

Именно этим методом было непосредственно показано, что при температуре $T \rightarrow 0$ однородные ширины чисто электронных БФЛ в спектрах многоатомных молекул в кристаллах достигают предельно низкого значения, лимитируемого лишь радиационной шириной. Так, де Врис и Вирсма [112] с помощью одномодового лазера на красителе с очень узкой линией (шириной 2 МГц) осуществили селективную фотоионизацию молекул диметил-*s*-тетразина в кристалле дюрола, приводящую к выжиганию стабильного провала, и впервые показали, что при температуре 1,8 К ширина чисто электронной БФЛ достигает предельно низкого значения 25 МГц, которое полностью определяется временем жизни флуоресценции 6 нс [117]. Ширины однородных БФЛ в диапазоне 10–30 МГц наблюдались при низких температурах для порфина в поликристаллических матрицах н-октана [76, 118, 119] и н-декана [120], хлорина в н-гексане, н-октане и н-декане [115, 119] и пентацена в бензойной кислоте [121].

В аморфных матрицах — органических и неорганических стеклах и полимерах — ситуация иная.

В большинстве случаев однородные ширины БФЛ примесных центров при низких температурах превышают на два-три порядка ширину линий этих же центров в кристаллах. Так, в работе [122] с помощью метода селективного возбуждения люминесценции показано, что при низких температурах однородные ширины линий в спектрах ионов Eu^{3+} в силикатном стекле на два порядка больше, чем в кристалле, а температурное уширение линий в диапазоне $7 < T < 80 \text{ К}$ пропорционально $T^{1.8}$. Аналогичные результаты получены для линий в спектрах ионов Pr^{3+} в аморфных матрицах BeF_2 и GeO_2 , которые оказались на порядок шире, чем в кристаллах, и уширялись как $T^{1.85}$ в диапазоне температур от 8 до 300 К [123].

В спектрах многоатомных молекул в органических стеклах и полимерах однородные ширины чисто электронных БФЛ, измеренные методом выжигания провала, обычно порядка $0,1-1 \text{ см}^{-1}$ при температурах 2–4 К и не экстраполируются к радиационной ширине при $T \rightarrow 0$. Примерами являются хинизарин в стеклах этанола и борной кислоты и полимерной матрице из поливинилового спирта [116, 124, 125], фикоцианин [126] и фикоэритрин [127] в глицерине, тетрацен в разных стеклюющих смесях [13, 128–130], диметил-*s*-тетразин в поливинилкарбазоле [131], фталоцианин в соляной кислоте [132] и крезил фиолетовый в поливиниловом спирте [133].

Однако однородные ширины БФЛ для некоторых молекул в аморфных матрицах, так же как в кристал-

лах, при $T \rightarrow 0$ экстраполируются к значениям 10–30 МГц. Это наблюдалось для порфина [134–138], диметил-s-тетразина [136] и хлорина [136, 139] в различных органических стёклах и полимерах.

Исследования температурного уширения однородных БФЛ, измеренного методом выжигания провала в спектрах поглощения разных молекул в аморфных матрицах, показали, что оно описывается разными степенными зависимостями. Так, для хинизарина [116] наблюдался квадратичный закон при $1,8 < T < 20$ К, для тетрацена [13, 130] получена линейная зависимость в том же диапазоне температур, а в работах [134–138] показано, что БФЛ в спектрах порфина, диметил-s-тетразина и хлорина в различных органических стёклах и полимерах уширяются с возрастанием температуры по закону $T^{1,3}$ в интервале температур $0,4 < T < 20$ К. Исследования однородных ширин БФЛ и дефазировки в органических молекулярных аморфных твёрдых телах представлены в обзоре [113]. В обзоре [3] детально рассмотрены исследования однородного уширения БФЛ методами селективного возбуждения люминесценции и выжигания провала в спектрах редкоземельных ионов и ионов переходных металлов в неорганических стёклаках и многоатомных органических молекул в стёклаках и полимерах.

Для объяснения температурного уширения однородных БФЛ в аморфных телах при низких температурах предложены различные теоретические модели [13, 116, 122, 123, 129, 130, 140–146], основанные на предположении, что дефазировка электронных состояний в стёклаках и полимерах при низких температурах существенно определяется взаимодействием примесных центров с двухуровневыми туннелирующими низкочастотными модами, так называемыми двухуровневыми системами (ДУС) (Two-Level Systems — TLS), которые предположительно существуют в стёклаках. Модель ДУС (двухъярмных адабатических потенциалов) впервые была предложена Андерсоном и др. [147] и Филиппсом [148] для объяснения тепловых свойств неорганических стёкол при низких температурах. Согласно этой модели атомы или группы атомов аморфного тела могут находиться в двух метастабильных состояниях, описываемых асимметричным двухъярмным потенциалом. Параметры потенциалов (высоты барьера, расстояния между минимумами, разности нулевых энергий) описываются некоторыми статистическими распределениями. Релаксация между почти вырожденными состояниями этих ДУС в результате туннелирования с участием фононов или термической активации обеспечивает дополнительный низкочастотный канал дефазировки электронных состояний в аморфных телах. Различные модели ДУС предсказывают различные степенные зависимости однородной ширины БФЛ при низких температурах — от линейной до $\sim T^{2,2}$, в зависимости от деталей предполагаемых физических механизмов и параметров ДУС.

Кривоглаз [149] построил общую теорию однородного уширения БФЛ в примесных спектрах аморфных тел, учитывающую взаимодействие примесных центров с квазилокальными колебаниями и низкочастотными двухуровневыми модами (ДУМ) (TLS — в терминологии, принятой в англоязычной литературе). Основные результаты работы [149] состоят в следующем.

Уширение БФЛ в стёклаках обычно вызвано динамическими сдвигами электронных уровней примесных центров при флуктуационных переходах между состояниями квазилокальных колебаний и ДУМ за время существования провала или за время жизни возбуждённого электронного состояния при исследовании люминесценции.

Иногда определяющий вклад в модуляционное уширение может быть обусловлен взаимодействием электронов примесного центра с локальными или квазилокальными колебаниями примеси [29, 150]. Уширение, вызванное упругим взаимодействием с собственными квазилокальными колебаниями стекла при низких температурах, пропорционально T^2 , а с возрастанием T температурная зависимость уширения переходит в линейную. При высоких температурах становится существенным вклад в ширину линии из-за взаимодействия с акустическими фононами, который также пропорционален T^2 .

Взаимодействие примесного центра с ДУМ даёт вклад в ширину БФЛ, пропорциональный $T^{k/3}$, где $k = 3$ для упругого или электрического дипольного взаимодействия, $k = 4$ для диполь-квадрупольного взаимодействия и $k = 5$ для квадруполь-квадрупольного.

Таким образом, однородная ширина БФЛ в аморфных телах определяется несколькими механизмами уширения. Температурная зависимость может быть обусловлена взаимодействием какого-то определённого типа или суммой вкладов разных взаимодействий. В работе [149] показано, что экспериментальная зависимость ширины БФЛ $\sim T^{1,8}$ в спектрах ионов Eu^{3+} в силикатных стёклаках [122] и аналогичная зависимость $\sim T^{1,85}$ в спектрах ионов Pr^{3+} в аморфных матрицах BeF_2 и GeO_2 [123] могут определяться в широком температурном интервале $8 < T < 300$ К комбинацией упругого взаимодействия примесных центров с квазилокальными колебаниями и ДУМ, а также с акустическими фононами, которые вносят большой вклад при высоких температурах. Зависимость ширины БФЛ $\sim T^{1,3}$ в спектрах органических молекул в стёклаках и полимерах [134–138] можно объяснить диполь-квадрупольным взаимодействием с ДУМ, которое даёт уширение БФЛ $\sim T^{4/3}$, а линейная температурная зависимость ширины БФЛ, наблюдавшаяся для тетрацена [13, 130], может быть вызвана упругим или дипольным взаимодействием с ДУМ [149].

Заметим в завершение этого раздела, что минимальная ширина чисто электронной однородной БФЛ в спектрах поглощения различных порфиринов, исследованных в наших работах, составляет $0,17 \text{ см}^{-1}$ при температуре 4,2 К (см. рис. 22) [69, 151]. Эта ширина на три порядка меньше неоднородной ширины полосы 0–0-перехода, но превышает радиационную ширину на два порядка. В интервале температур 4,2–26 К температурное уширение БФЛ хорошо описывается взаимодействием с квазилокальным колебанием с частотой 30 см^{-1} , которое наблюдается при устранении неоднородного уширения полосы 0–0-перехода при селективном лазерном возбуждении люминесценции в области первой вибронной полосы (см. рис. 24) [69, 151]. Ясно, что уширение БФЛ при температурах ниже 4,2 К должно быть вызвано взаимодействием с более низкочастотными модами, в частности с ДУС. Для выяснения этого вопроса необходимо исследовать температурные зависимости ширин БФЛ при температурах ниже 4,2 К.

4.2. Селективное лазерное возбуждение люминесценции тонких полимерных плёнок при комнатной температуре. Порог миграции электронных возбуждений и локализация экситонов

Метод селективного лазерного возбуждения люминесценции, первоначально развитый для изучения миграции электронного возбуждения между примесными ионами в стёклаках и исследования однородных спектров ионов и молекул в аморфных и кристаллических матрицах [1–5],

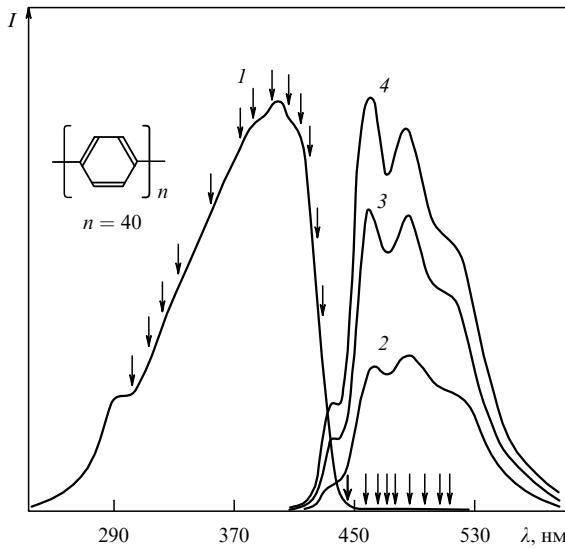


Рис. 25. Спектр возбуждения люминесценции (кривая *I*) и спектры люминесценции плёнки поли-*p*-фенилена при возбуждении на длинах волн 310 нм (кривая 2), 350 нм (кривая 3) и 390 нм (кривая 4). Стрелки указывают длины волн возбуждения в экспериментах. Жирная стрелка указывает порог локализации экситонов на частоте 22400 cm^{-1} [157, 158].

оказался эффективным и для исследования миграции электронной энергии в тонких плёнках сопряжённых полимеров [152–155], которые привлекают внимание в связи с их использованием в плоских низковольтных электролюминесцентных дисплеях [156]. Было обнаружено [152–155], что спектр люминесценции ряда полимерных плёнок при температуре жидкого гелия не зависит от частоты возбуждения, если последняя превышает некоторую эффективную частоту локализации экситонов, а при возбуждении на частотах ниже этой эффективной величины спектр смещается с изменением частоты возбуждения.

Мы исследовали зависимость спектра люминесценции тонких плёнок *p*-сопряжённого полимера поли-*p*-фенилена от частоты монохроматического возбуждения, перестраиваемой в широкой спектральной области в пределах неоднородной полосы спектра возбуждения люминесценции полимера [157, 158]. Эксперименты, выполненные с полимерными плёнками толщиной 100 нм, напылёнными в вакууме на кварцевые подложки, при комнатной температуре и температуре жидкого гелия показали, что монохроматическое возбуждение становится селективным лишь при возбуждении на частотах ниже пороговой частоты на длинноволновом крыле спектра возбуждения люминесценции полимера. Это проявляется в смещении спектра люминесценции с изменением частоты возбуждения.

Положение спектра люминесценции не зависит от длины волны возбуждения, перестраиваемой в области спектра поглощения полимера от 300 до 430 нм, как показано на рис. 25, где приведён спектр возбуждения люминесценции и спектры люминесценции поли-*p*-фенилена при возбуждении на длинах волн 310, 350 и 390 нм. Спектр люминесценции при комнатной температуре состоит из четырёх полос с максимумами на длинах волн 435, 460, 485 и 516 нм.

При возбуждении люминесценции отдельными линиями аргонового лазера в диапазоне длин волн от 457,9 до 514,5 нм на длинноволновом крыле спектра поглощения полимера спектр люминесценции начинает

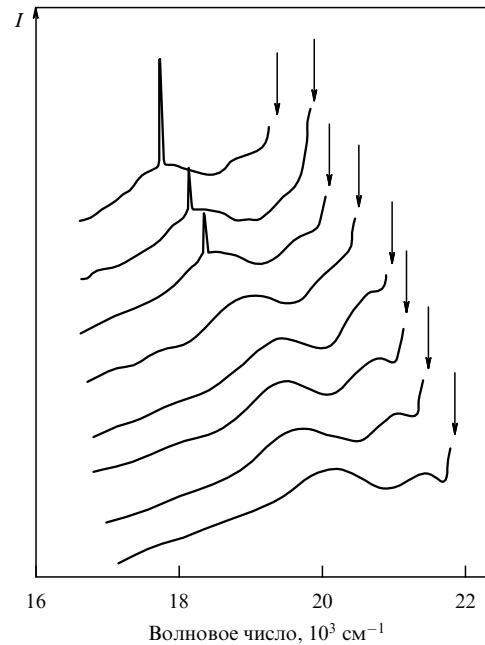


Рис. 26. Смещение спектра люминесценции плёнки поли-*p*-фенилена с изменением частоты селективного возбуждения ниже порога локализации (частоты возбуждения указаны стрелками; узкие пики на трёх верхних спектрах — линии комбинационного рассеяния от кварцевой подложки) [158].

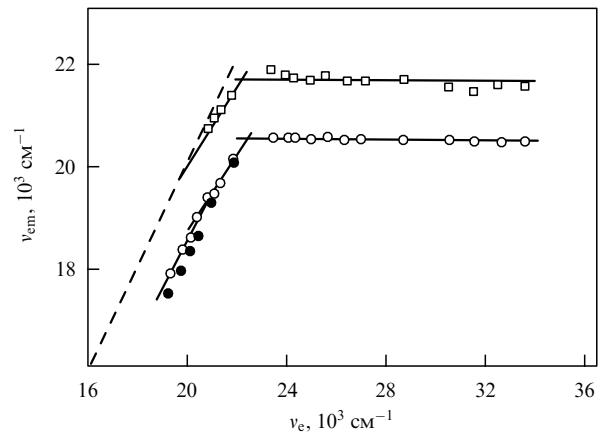


Рис. 27. Зависимости положения двух вибронных полос в спектре люминесценции поли-*p*-фенилена (с максимумами на 460 и 485 нм на рис. 25) от частоты возбуждения ν_e , перестраиваемой в широкой области поглощения [158].

линейно смещаться при изменении частоты возбуждения (рис. 26). Зависимости положения двух вибронных полос в спектре люминесценции (с максимумами на длинах волн 460 и 485 нм на рис. 25) от частоты возбуждения, перестраиваемой во всей широкой области поглощения, показаны на рис. 27. Зависимости частот максимумов ν_{em} этих полос от частоты лазера ν_e , перестраиваемой в области частот $21839\text{--}20900 \text{ cm}^{-1}$, описываются прямыми линиями с тангенсом угла наклона $k \approx 0.8$. Пересечение этих прямых с соответствующими горизонтальными прямыми (см. рис. 27) даёт эффективную пороговую частоту возбуждения, равную примерно 22400 cm^{-1} , при частотах ниже этого порогового значения монохроматическое возбуждение люминесценции полимерной плёнки становится селективным. Аналогич-

ные результаты получены и при температуре жидкого гелия.

Эти результаты объясняются следующим образом. Полимерная пленка поли-*p*-фенилена представляет собой неоднородную систему, образованную длинными полимерными молекулами с полимерной цепочкой, состоящей из 40 звеньев (см. структурную формулу на рис. 25), которые ориентированы некоторым образом на кварцевой подложке. Хромофорами являются сегменты полимерной цепочки, длина которых, называемая эффективной длиной сопряжения, гораздо меньше полной длины цепочки [152–155]. Неоднородное уширение спектров поглощения и люминесценции определяется разбросом длин сегментов, обусловленным различными дефектами, и степенью упорядоченности полимерных цепочек на подложке.

Распределение частот электронных переходов хромофоров описывается широкой функцией неоднородного распределения. В полимерной пленке происходит быстрый перенос энергии вдоль полимерной цепочки или между цепочками, в отличие от такового в примесных системах с низкой концентрацией примесных центров (молекул или ионов) в матрицах, при возбуждении любых сегментов, кроме тех, которые соответствуют длинноволновому крылу ФНР. В этой области частот, расположенной ниже некоторой пороговой частоты (порога локализации v_{loc} [152–155]), достаточно далеко отстоящей от центра ФНР, плотность электронных состояний низка, поэтому перенос энергии между хромофорами отсутствует или является малоэффективным.

При возбуждении пленки поли-*p*-фенилена на частотах, превышающих частоту локализации, происходит быстрая релаксация электронной энергии в нижнее локализованное экситонное состояние, из которого наблюдается люминесценция всех хромофоров неоднородного ансамбля после внутримолекулярной колебательной релаксации. В этом случае монохроматическое возбуждение не является селективным и положение спектра не зависит от частоты возбуждения.

Лазерное возбуждение в области длинноволнового крыла спектра поглощения ниже порога локализации является селективным, так как в этой области хромофоры не взаимодействуют между собой и люминесцируют непосредственно возбужденные хромофоры.

Специфическая особенность селективного возбуждения люминесценции полимерной пленки состоит в том, что оно происходит не через узкие БФЛ, которые отсутствуют в спектре поглощения пленки вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия, а через широкие однородные фононные полосы, ширина которых лишь немногим меньше ширины ФНР частот электронных переходов в хромофорах полимера.

Наблюдаемое линейное смещение частоты спектра люминесценции v_{em} с коэффициентом пропорциональности $k < 1$ в зависимости от частоты возбуждения v_e соответствует модельным расчётам спектров люминесценции примесных молекул при селективном возбуждении через однородные фононные полосы [60, 62]. В случае ФНР и ФП, описываемых гауссианами с полуширинами σ и σ_{pb} , смещение вибронных полос люминесценции при сканировании частоты лазера в области неоднородной полосы поглощения описывается формулой

$$v_{em} = \frac{v_e}{n^2 + 1} - \frac{\Delta(n^2 + 2)}{n^2 + 1} - \Omega, \quad (18)$$

где $n = \sigma_{pb}/\sigma$, Δ — стоксов сдвиг, Ω — частота внутримолекулярного колебания. Таким образом, коэффициент

пропорциональности в линейной зависимости частоты вибронной полосы от частоты селективного возбуждения люминесценции через однородные ФП определяется отношением ширин ФП и ФНР: $k = 1/(n^2 + 1)$. Экспериментальные зависимости с $k \approx 0,8$, которые наблюдались для пленки поли-*p*-фенилена на кварцевой подложке, соответствуют отношению ширин ФП и ФНР $n = 0,5$.

В нашей работе [159] предложена теоретическая модель миграции энергии электронного возбуждения по неоднородному ансамблю оптических центров, возбуждаемых монохроматическим излучением. Получено аналитическое выражение, связывающее частоту локализации возбуждения с фурье-спектром радиусом и концентрацией хромофоров при их диполь-дипольном взаимодействии, и на основании сравнения теоретических результатов с экспериментальными оценены параметры миграции электронной энергии в тонкой пленке поли-*p*-фенилена.

Метод селективного возбуждения люминесценции через фононные полосы можно использовать для изучения переноса энергии оптического возбуждения и спектральной диффузии в неупорядоченных молекулярных системах с произвольной силой электрон-фононной связи (полимерных пленках и многоатомных молекулах в аморфных и кристаллических матрицах) в широком диапазоне температур — от температуры жидкого гелия до комнатной и выше.

В разделах 4.3, 4.4 рассмотрим возможности применения метода выжигания провала для прикладных целей: оптической записи информации и стабилизации частоты лазеров.

4.3. Оптическая запись информации

методом выжигания провала

Идея частотно-селективной записи информации методом лазерного выжигания провалов в неоднородной полосе поглощения вещества впервые была предложена Сабо [160] в 1975 г. Сабо показал, что с помощью узкополосного интенсивного лазерного облучения можно производить частотно-селективное насыщение оптического перехода, выжигая таким образом провалы на выбранных частотах в пределах широкой неоднородной полосы поглощения подходящего материала. Провалы используются в качестве битов двоичной информации, записываемой в шкале частот. Это позволяет повысить ёмкость записи информации на несколько порядков. Оптическое насыщение, которое рассматривал Сабо, возникает лишь при большой мощности накачки [161], и время жизни провала определяется временем жизни возбужденного электронного состояния материала, не превышающего 10^{-2} с. В качестве подходящих материалов для создания такой короткоживущей спектральной памяти в патенте [160] рассматривались рубин, кристаллы MgO с примесью хрома, центры окраски и различные примесные молекулярные ионы в щёлочно-галоидных кристаллах.

Эта идея была использована в 1978 г. в патенте Кастро и др. [162] для создания долгоживущей оптической памяти методом выжигания фотохимических (или нефотохимических) провалов в неоднородных спектрах поглощения таких многоатомных органических молекул, как порфирины, тетразин, фталоцианин, тетрафенил порфирины и др., в неоднородных матрицах, где лазерное излучение может индуцировать различные фотопреакции. Количество узких провалов, которое можно записать в широкой неоднородной полосе, равно отношению ши-

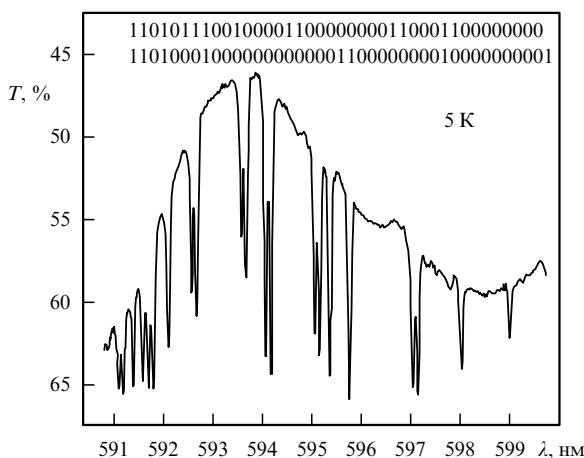


Рис. 28. Выжигание провалов на разных длинах волн в неоднородной полосе поглощения 0–0-перехода в спектре Mg-ТАП в этаноле, иллюстрирующее принцип оптической записи информации. В верхней части рисунка приведён соответствующий записанный двоичный код. Каждый провал записывался за несколько секунд перестраиваемым лазером на красителе с шириной линии $0,3 \text{ см}^{-1}$ с плотностью мощности на образце 10 мВт см^{-2} [69].

рин этой полосы и провала. Неоднородная ширина полосы поглощения молекул в аморфных матрицах обычно порядка 100 см^{-1} , а однородная ширина чисто электронной БФЛ при температуре жидкого гелия может сужаться до предельно низкого значения, ограничиваемого лишь радиационной шириной линии порядка 10^{-3} см^{-1} для молекул с типичным временем жизни флуоресценции около 10^{-8} с . Таким образом, в неоднородной полосе можно в принципе записать 10^5 бит. Предельная плотность обычной оптической записи информации на плоскости, определяемая диаметром фокального пятна лазера, лимитируемого дифракцией света, равна 10^8 бит см^{-2} . Поэтому использование дополнительной частотной координаты в принципе позволяет получить очень высокую плотность записи информации: $10^8 \times 10^5 = 10^{13} \text{ бит см}^{-2}$.

Принцип частотно-селективной записи информации методом выжигания долгоживущих фотохимических провалов лазерным излучением иллюстрируется на рис. 28. Провалы выжигались перестраиваемым лазером на красителе в неоднородной полосе поглощения 0–0-перехода Mg-ТАП в этаноле при температуре 4,2 К. Полуширина провала равна $0,4 \text{ см}^{-1}$, поэтому в области неоднородной полосы от 590 до 600 нм можно записать примерно 700 провалов. Время жизни провалов в этой системе при температуре 4,2 К составляет много часов. Записанные провалы можно стирать, облучая образец белым светом или нагревая его, и затем многократно записывать новую информацию.

Для создания реальных элементов спектральной памяти необходимо решить ряд важных проблем. Рассмотрим основные требования, предъявляемые к этим элементам. Прежде всего, ясно, что для практической реализации очень большой ёмкости частотно-селективной записи информации необходимо записывать и считывать провалы с очень высокой скоростью, желательно за несколько наносекунд каждый провал. Это означает, что скорость реакции выжигания провала должна быть очень высокой. С другой стороны, при считывании информации менее интенсивным светом не должно проис-

ходить заметного стирания провалов, т.е. скорость обратной реакции должна быть малой. Провалы должны иметь большое время жизни, чтобы можно было долго хранить записанную информацию. Спектральные элементы должны обеспечивать возможность многократно записывать и стирать провалы. Материал должен быть стабильным, обладать хорошим оптическим качеством и использоваться в виде тонкой пленки. Последнее условие необходимо для получения высокой пространственной плотности записи, порядка 10^8 бит см^{-2} , за счёт жёсткой фокусировки лазерного луча [163]. Различные аспекты проблемы создания спектральной памяти методом выжигания провалов обсуждались в отдельной главе в книге [12].

В качестве перспективных систем для создания такой спектральной памяти изучались разные порфирины и фталоцианины в различных аморфных матрицах (органических стёклках и полимерах) [164–167] и центры окраски в щёлочно-галоидных кристаллах [163, 167–169].

В спектрах органических молекул в аморфных матрицах наибольшую плотность спектральной записи информации можно получить, выжигая провалы в неоднородной полосе чисто электронного перехода в спектре поглощения, так как ширина чисто электронной БФЛ при температуре $< 2 \text{ К}$ может быть очень малой, достигая радиационного предела порядка 10^{-3} см^{-1} , а ширина неоднородной полосы поглощения порядка 100 см^{-1} . Запись серии предельно узких провалов шириной около $2 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ в виде двоичного кода в неоднородной полосе поглощения фталоцианина в полиметилметакрилате шириной около 100 см^{-1} при очень низкой температуре 50 мК продемонстрирована в работах [170, 171]. В спектрах центров окраски в щёлочно-галоидных кристаллах провалы выжигались в неоднородно уширенных БФЛ с шириной около 1 см^{-1} . Однородные ширины БФЛ в этих системах при температуре жидкого гелия порядка 10^{-3} см^{-1} .

Важной проблемой является повышение скорости записи информации. Скорость записи провалов в спектрах порфиринов и фталоцианинов лимитируется, в частности, эффектом триплетного узкого горла [164], так как реакция выжигания провала (таутомеризация) идёт через долгоживущее триплетное состояние с временем жизни порядка 10^{-4} с . Время записи можно уменьшить, если регистрировать с высокой чувствительностью мелкие провалы на начальной стадии выжигания. В работе [164] мелкие провалы, выжигаемые за время, меньшее времени жизни триплета, регистрировались очень чувствительным модуляционным методом [172–174]. Авторам удалось зарегистрировать провалы в спектре поглощения фталоцианина в полиэтилене, выжигаемые лазерными импульсами всего лишь за 100 нс .

Другая важная проблема заключается в том, что обсуждаемая спектральная память является криогенной и может обеспечивать высокую плотность записи только при очень низких температурах (температурах жидкого гелия). При повышении температуры ширина провала быстро увеличивается, а глубина выжигания уменьшается из-за уширения однородной БФЛ и понижения её интенсивности в результате увеличения электрон-фононного взаимодействия. В среднем верхний предел температур, при которых ещё можно наблюдать выжигание провалов в спектрах многоатомных молекул в аморфных матрицах, не более 100 К, что является большим недостатком. Поэтому поиск новых материалов для частотно-селективной записи информации при высоких температурах (в идеале — при комнатной температуре),

которые можно было бы использовать в элементах спектральной памяти в практических устройствах, очень актуален.

В настоящее время наиболее перспективными для этой цели представляются редкоземельные ионы в различных кристаллических и аморфных матрицах. Однородные ширины БФЛ в спектрах этих ионов весьма малы даже при комнатной температуре вследствие хорошего экранирования электронных переходов в ионах от фононов матрицы. Как упоминалось во введении, однородная ширина линии поглощения ионов европия в кальциевом метаfosфатном стекле равна всего лишь 3 см^{-1} при комнатной температуре, в то время как неоднородная ширина полосы поглощения составляет примерно 100 см^{-1} [6]. Ясно, что систематическое исследование подобных систем с примесными редкоземельными ионами, в частности поиск аморфных матриц (стёкол и полимеров), обеспечивающих как можно большее неоднородное уширение для получения максимального отношения неоднородной ширины полосы поглощения к однородной ширине БФЛ, может привести к созданию элементов спектральной памяти, работающих при комнатной температуре.

На этом пути уже достигнуты некоторые успехи. В работе [175] впервые было продемонстрировано выжигание провалов при комнатной температуре на переходах $^5D_1 - ^7F_0$ и $^5D_0 - ^7F_0$ ионов самария Sm^{2+} в неупорядоченных монокристаллах $\text{SrFCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$. Ширины провалов равнялись $3,5$ и $2,6 \text{ см}^{-1}$ соответственно, а отношение неоднородной ширины к однородной составляло $20 - 25$. В работе [176] подобные провалы выжигались при комнатной температуре в спектрах микрокристаллических порошков состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{FCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5} : \text{Sm}^{2+}$. В последующих работах [177–180] выжигание провала при комнатной температуре наблюдалось и в стёклах разного состава, активированных ионами самария. Механизмы выжигания и заполнения провалов при комнатной температуре в спектрах разнообразных монокристаллов семейства $\text{PbFCl} : \text{Sm}^{2+}$ исследовались в работе [181], где также изучались связь между спектральными характеристиками переходов $^5D_{0,1} - ^7F_0$ и структурой кристаллов и стабильность провалов в широком диапазоне температур. В работе [182] выжигание провалов наблюдалось в спектрах примесного самария Sm^{2+} при комнатной температуре в различных неупорядоченных монокристаллах типа флюорита и изучалась зависимость ширины провала и неоднородной ширины поглощения от химического состава кристалла. В работе [183] продемонстрировано двухфотонное выжигание пяти провалов шириной 4 см^{-1} на разных частотах в неоднородной полосе поглощения шириной 30 см^{-1} в спектре кристалла $\text{SrFCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5} : \text{Sm}^{2+}$.

Выжигание провалов в тонкой плёнке при комнатной температуре впервые было осуществлено в работе [184] для поликристаллической плёнки $\text{SrFCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5} : \text{Sm}^{2+}$ толщиной 1 мкм на кварцевой подложке, покрытой тонким слоем алюминия. Авторы показали, что глубина выжигания провала зависит от температуры подложки в процессе напыления плёнки, и определили оптимальную температуру, соответствующую оптимальному отношению концентраций ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} в образце. Это отношение влияет на реакцию выжигания провала, так как выжигание провала происходит в результате фотоионизации ионов Sm^{2+} , а ионы Sm^{3+} действуют как ловушки электронов, как было показано ранее в работе [185] для подобной системы. Выжигание долгоживущих глубоких провалов при комнатной температуре

в плёнках $\text{SrFCl} : \text{Sm}^{2+}$ продемонстрировано в работе [186]. Форма провала описывалась лорензианом с полушириной 4 см^{-1} . Уменьшение глубины провала после выжигания, вызванное его постепенным заполнением в результате рекомбинации ионов самария, описывалось двумя экспонентами с временами затухания $0,37$ и $20,4$ сут. В работе [187] был выжжен провал шириной 15 см^{-1} при комнатной температуре в неоднородной полосе спектра возбуждения люминесценции шириной 90 см^{-1} на переходе $^7F_0 - ^5D_0$ ионов Sm^{2+} в алюмосиликатном стекле.

Приведённые выше примеры показывают, что, несмотря на простоту принципа частотно-селективной записи информации методом выжигания долгоживущих провалов, запатентованного корпорацией IBM [162], для создания реальной оптической памяти для практических применений ещё надо решить много проблем, связанных в первую очередь с поиском подходящих материалов, работающих при комнатной температуре. Патент [162] относится к категории так называемых бумажных патентов (paper patents), в которых приводится только описание новой концепции какого-либо устройства, но само устройство не сделано. Ситуация с бумажными патентами детально обсуждается в книге Теодора Меймана *Лазерная одиссея*, где он подробно описывает историю создания лазера [188]. 16 мая 1960 г. Мейман сделал в Лаборатории Хьюза первый в мире лазер, получив генерацию красного когерентного света на бесфононной R_1 -линии в спектре люминесценции рубина. Однако первый патент на лазер был выдан в марте 1960 г. Лабораториям Белла. Но это был бумажный патент, и предложенные в нём схема, и газовая среда не привели к созданию лазера.

4.4. Стабилизация частоты лазеров методом выжигания провала

Лазеры, стабилизированные по частоте излучения, используются для разнообразных точных измерений в области метрологии. Они применяются в оптических атомных часах, гравитационных измерениях и для проверки фундаментальных законов физики [189–191]. Лазеры стабилизируются по высокодобротному стабильному интерферометру Фабри–Перо. Стабильность интерферометра лимитируется тепловыми флуктуациями длины его резонатора [192, 193]. Наилучшая относительная стабильность частоты лазера, достигнутая с интерферометрами к настоящему времени, составляет 2×10^{-16} за времена от 2 до 10 с [194, 195].

Хотя идея использования узких стабильных провалов, создаваемых лазерным излучением в спектрах поглощения подходящих материалов, для стабилизации частоты излучения других лазеров была высказана давно, ещё в 1970-е годы, сразу же после открытия метода выжигания провала, конкретные исследования в этой области начались лишь 25 лет спустя, в начале XXI в.

В работах [196–198] было продемонстрировано использование метода выжигания провалов в спектрах кристаллов при температуре жидкого гелия в качестве альтернативы интерферометрам для улучшения стабилизации частоты лазеров, исходя из того что ансамбль примесных центров с выжженными спектральными провалами очень слабо чувствителен к возмущениям его окружения.

Мгновенные отклонения частоты лазера сравниваются со спектральной памятью, записанной в таких кристаллах, и возникающий сигнал ошибки используется для стабилизации лазера.

В настоящее время наиболее перспективным материалом для этой цели считается кристалл ортосиликата иттрия с примесью ионов европия $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, который обладает уникальными свойствами. Магнитные моменты основного и возбуждённого состояний ионов Eu^{3+} в этом кристалле на переходе ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$, используемом для стабилизации, очень малы, поэтому они не чувствительны к флуктуациям магнитного поля [199]. Время жизни возбуждённого состояния ${}^5\text{D}_0$ равно 1,9 мс, и однородная ширина линии Eu^{3+} в этом кристалле при температуре 4 К очень мала, всего лишь 122 Гц [200]. Неоднородная ширина линии прямо пропорционально зависит от концентрации Eu^{3+} и при концентрации ионов европия 0,5 % равняется 10 ГГц, т.е. в принципе в ней можно выжечь около 10^7 провалов. Время жизни провалов, измеренное при температуре 2 К, достигает 20 сут [201]. Однако оно быстро уменьшается с повышением температуры: при температуре 4,5 К время жизни провала превышает 1 сут, а при 15 К составляет лишь 1 с [202]. Таким образом, провалы можно легко стирать, нагревая кристалл. Ширина провала, выжженного в спектре поглощения ионов Eu^{3+} на переходе ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$ при $T = 4,5$ К за время 100 мс при плотности мощности лазера 35 мВт см^{-2} , равна 1 кГц [202].

В работе [202] осуществлена двухступенчатая стабилизация частоты лазера на уровне 6×10^{-16} с использованием комбинации интерферометра Фабри–Перо и метода выжигания провала в этом кристалле при температуре 4,5 К. Лазер сначала стабилизировался по интерферометру Фабри–Перо до относительной стабильности $\sigma_y(\tau) \approx 10^{-14}$ (при времени усреднения $0,1 \text{ с} < \tau < 10 \text{ с}$). Затем лазер дополнительно стабилизировался по набору спектральных провалов, выжженных в спектре поглощения кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, до $\sigma_y(\tau) = 10^{-16}$ при $2 < \tau < 8 \text{ с}$. Измерения чувствительности частоты провалов к возмущениям со стороны окружения показали, что провалы могут быть более стабильными по частоте, чем интерферометры Фабри–Перо.

В работе [203] изучались некоторые фундаментальные свойства узких долгоживущих провалов, выжигаемых в спектре поглощения кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ в области перехода ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$ (580 нм) непрерывным перестраиваемым диодным лазером с очень узкой линией генерации. Параметры, характеризующие качества макроскопического частотного репера, основанного на выжигании провалов: ширина провала, температурная чувствительность и долговременная стабильность, — измерялись с помощью частотной гребёнки от Ti:сапфирового лазера, стабилизированной по водородному мазеру. Минимальная ширина провалов, выжигаемых при $T = 3$ К, равнялась 6 кГц. Такие узкие провалы наблюдались, когда кристалл помещался в магнитное поле напряжённостью около 0,1 Тл. Ширина провала, выжженного при температуре 6 К, составляла 14 кГц. В отсутствие магнитного поля ширина провала увеличивалась на два порядка, достигая 1,5 МГц при $T = 6$ К. Кроме того, в магнитном поле провалы становились гораздо более стабильными во времени, чем в отсутствие поля.

Измерения авторов [203] показали, что узкие долгоживущие провалы шириной 6 кГц при $T = 3$ К в магнитном поле 0,1 Тл имеют низкую температурную чувствительность (20 Гц МК^{-1}) и очень хорошую долговременную стабильность (дрейф частоты провала примерно 5–8 мГц с^{-1}), что делает перспективным их использование для стабилизации частоты лазеров. Авторы ожи-

дают получить на своей модернизированной установке частотную нестабильность на уровне 2×10^{-16} для времени интегрирования $\tau = 10$ с.

В работе [204] предложен метод стабилизации частоты лазера с помощью наборов стабильных спектральных провалов, выжженных в спектре поглощения кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. Спектральные провалы выжигались в трёх областях, разделённых частотными интервалами, равными сверхтонким расщеплениям основного состояния иона ${}^{151}\text{Eu}^{3+}$. Была достигнута достаточно высокая стабильность приготовленных провалов. Показано, что спектр с провалами не изменялся в течение нескольких суток их использования для стабилизации частоты лазера. Была достигнута относительная нестабильность частоты провала $1,0 \times 10^{-15} \tau^{-1/2}$, что даёт величину $\approx 10^{-16}$ для времени усреднения $\tau = 73$ с.

Работы в этом направлении продолжаются в Национальном институте стандартов и технологий (США) и других организациях.

5. Заключение

Методы частотно-селективной лазерной спектроскопии твёрдого тела: селективное возбуждение люминесценции ионов и молекул в аморфных и кристаллических матрицах [1, 7] и выжигание стабильных провалов в спектрах поглощения [10, 11] — являются наиболее эффективными методами оптических исследований твёрдых тел с максимальным возможным спектральным разрешением, ограничиваемым лишь естественной шириной оптической бесфононной линии. Предельно высокое спектральное разрешение достигается благодаря устранению неоднородного уширения оптического спектра в результате резонансного монохроматического возбуждения примесных центров через чрезвычайно узкие однородные бесфононные линии [26–28], замаскированные большим неоднородным уширением оптического спектра при обычном немонохроматическом нерезонансном возбуждении.

Оба метода частотно-селективной спектроскопии были открыты исследователями в СССР в 1967 году [1] и 1974 году [10, 11] и очень быстро распространились по всему миру. За более чем 50 лет, прошедших после первой демонстрации возможности устранения неоднородного уширения в спектре люминесценции ионов европия в стекле [1], выполнено огромное количество работ методами селективной лазерной спектроскопии во многих лабораториях мира. Методы постоянно совершенствуются с развитием лазерной техники и созданием перестраиваемых одномодовых лазеров с чрезвычайно узкой линией генерации, и приложения методов селективного возбуждения люминесценции и выжигания стабильных провалов для фундаментальных и прикладных исследований продолжают расширяться.

Список литературы

1. Денисов Ю В, Кизель В А *Оптика и спектроскопия* **23** 472 (1967); Denisov Yu V, Kizel V A *Opt. Spectrosc.* **23** 251 (1967)
2. Yen W M, Selzer P M (Eds) *Laser Spectroscopy of Solids* (Topics in Applied Physics, Vol. 49) (Berlin: Springer, 1981)
3. MacFarlane R M, Shelby R M *J. Luminescence* **36** 179 (1987)
4. Yen W M, Brundage R T *J. Luminescence* **36** 209 (1987)
5. MacFarlane R M, Shelby R M, in *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 21, Eds A A Kaplyanskii, R M MacFarlane) (Amsterdam: North-Holland, 1987) p. 51
6. Kushida T, Takushi E *Phys. Rev. B* **12** 824 (1975)
7. Szabo A *Phys. Rev. Lett.* **25** 924 (1970)
8. Rieseberg L A *Phys. Rev. Lett.* **28** 786 (1972)

9. Персонов Р И, Альшиц Е И, Быковская Л А *Письма в ЖЭТФ* **15** 609 (1972); Personov R I, Al'shits E I, Bykovskaya L A *JETP Lett.* **15** 431 (1972)
10. Гороховский А А, Каарли Р К, Ребане Л А *Письма в ЖЭТФ* **20** 474 (1974); Gorokhovskii A A, Kaarli R K, Rebane L A *JETP Lett.* **20** 216 (1974)
11. Kharlamov B M, Personov R I, Bykovskaya L A *Opt. Commun.* **12** 191 (1974)
12. Moerner W E (Ed.) *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications* (Topics in Current Physics, Vol. 44) (Berlin: Springer-Verlag, 1988)
13. Small G J, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 4, Eds V M Agranovich, R M Hochstrasser) (Amsterdam: North-Holland, 1983) p. 515
14. Personov R I, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 4, Eds V M Agranovich, R M Hochstrasser) (Amsterdam: North-Holland, 1983) p. 555
15. Friedrich J, Haarer D *Angew. Chem. Int. Ed.* **23** 113 (1984)
16. Weber M J (Ed.) "Optical linewidths in glasses. Laser spectroscopy and theoretical studies of dephasing processes" *J. Luminescence* **36** (4–5) (1987) Special issue
17. Völker S *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40** 499 (1989)
18. Purchase R, Völker S *Photosynth. Res.* **101** 245 (2009)
19. Moerner W E, Kador L *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535 (1989)
20. Orrit M, Bernard J *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716 (1990)
21. Moerner W E, Orrit M *Science* **283** 1670 (1999)
22. Tamarat Ph et al. *J. Phys. Chem. A* **104** 1 (2000)
23. Orrit M J. *Chem. Phys.* **117** 10938 (2002)
24. Наумов А В, Вайнер Ю Г *УФН* **179** 322 (2009); Naumov A V, Vainer Yu G *Phys. Usp.* **52** 298 (2009)
25. Наумов А В *УФН* **183** 633 (2013); Naumov A V *Phys. Usp.* **56** 605 (2013)
26. Кривоглаз М А, Пекар С И *Тр. Ин-та физики АН УССР* **4** 37 (1953)
27. Kane E O *Phys. Rev.* **119** 40 (1960)
28. Дзюб И П, Лубченко А Ф *ФТТ* **3** 3602 (1961)
29. Кривоглаз М А *ФТТ* **6** 1707 (1964); Krivoglaz M A *Sov. Phys. Solid State* **6** 1340 (1964)
30. McCumber D E, Sturge M D *J. Appl. Phys.* **34** 1682 (1963)
31. McCumber D E *J. Math. Phys.* **5** 221 (1964)
32. McCumber D E *J. Math. Phys.* **5** 508 (1964)
33. McCumber D E *Phys. Rev.* **133** A163 (1964)
34. Maradudin A A *Solid State Phys.* **18** 273 (1966); *Solid State Phys.* **19** 1 (1966); Пер. на русск. яз.: Марадудин А *Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Теоретические и экспериментальные аспекты влияния точечных дефектов и неупорядоченности на колебания кристаллов* (М.: Мир, 1968) Гл. VIII
35. Silsbee R H *Phys. Rev.* **128** 1726 (1962)
36. Трифонов Е Д *ДАН СССР* **147** 826 (1962); Trifonov E D *Sov. Phys. Dokl.* **7** 1105 (1963)
37. Fitchen D B et al. *Phys. Rev. Lett.* **11** 275 (1963)
38. Silsbee R H, Fitchen D B *Rev. Mod. Phys.* **36** 432 (1964)
39. Ребане К К, Хижняков В В *Оптика и спектроскопия* **14** 362 (1963); Rebane K K, Khizhnyakov V V *Opt. Spectrosc.* **14** 193 (1963); Ребане К К, Хижняков В В *Оптика и спектроскопия* **14** 491 (1963); Rebane K K, Khizhnyakov V V *Opt. Spectrosc.* **14** 262 (1963)
40. Gross E F, Разбираин Б С, Пермогоров С А *ДАН СССР* **147** 338 (1962); Gross E F, Razbirin B S, Permogorov S A *Sov. Phys. Dokl.* **7** 1011 (1963)
41. Gross E F, Пермогоров С А, Разбираин Б С *ДАН СССР* **154** 1306 (1964); Gross E F, Permogorov S A, Razbirin B S *Sov. Phys. Dokl.* **9** 164 (1964)
42. Mössbauer R L Z. *Phys.* **151** 124 (1958); Пер. на русск. яз.: Мессбауэр Р, в сб. *Эффект Мессбауэра* (Под ред. Ю Кагана) (М.: ИЛ, 1962) с. 47
43. Lamb W E (Jr.) *Phys. Rev.* **55** 190 (1939)
44. Обреймов И В *Журн. Русск. физ.-хим. общ-ва* **59** 549 (1927)
45. Imbusch G F et al. *Phys. Rev.* **133** A1029 (1964)
46. Yen W M, Scott W C, Schawlow A L *Phys. Rev.* **136** A271 (1964)
47. Van Vleck J H *Phys. Rev.* **57** 426 (1940)
48. Kizel V A, Sapozhnikov M N *Phys. Status Solidi B* **41** 207 (1970)
49. Кизель В А, Сапожников М Н *ФТТ* **12** 2083 (1970); Kizel' V A, Sapozhnikov M N *Sov. Phys. Solid State* **12** 1659 (1971)
50. Шпольский Э В *УФН* **71** 215 (1960); Shpol'skii E V *Sov. Phys. Usp.* **3** 372 (1960); Шпольский Э В *УФН* **77** 321 (1962); Shpol'skii E V *Sov. Phys. Usp.* **5** 522 (1962); Шпольский Э В *УФН* **80** 255 (1963); Shpol'skii E V *Sov. Phys. Usp.* **6** 411 (1963)
51. Sapozhnikov M N *Phys. Status Solidi B* **56** 391 (1973)
52. Сапожников М Н *ФТТ* **15** 3160 (1973); Sapozhnikov M N *Sov. Phys. Solid State* **15** 2111 (1974)
53. Лайсаар А И, Мугра А К-Й, Сапожников М Н *ФТТ* **16** 1155 (1974); Laisaar A I, Mugra A K-I, Sapozhnikov M N *Sov. Phys. Solid State* **16** 741 (1974)
54. Sapozhnikov M N *Phys. Status Solidi B* **75** 11 (1976)
55. Sapozhnikov M N *J. Chem. Phys.* **68** 2352 (1978)
56. Smith K M (Ed.) *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Amsterdam: Elsevier, 1975)
57. Dolphin D (Ed.) *The Porphyrins* Vols 1–7 (New York: Academic Press, 1978–1979)
58. Sapozhnikov M N, Alekseev V I *Chem. Phys. Lett.* **107** 265 (1984)
59. Сапожников М Н, Алексеев В И *ДАН СССР* **279** 358 (1984); Sapozhnikov M N, Alekseev V I *Sov. Phys. Dokl.* **29** 946 (1984)
60. Сапожников М Н *ДАН СССР* **287** 839 (1986); Sapozhnikov M N *Sov. Phys. Dokl.* **31** 323 (1986)
61. Сапожников М Н *ФТТ* **28** 1904 (1986)
62. Сапожников М Н *Оптика и спектроскопия* **61** 331 (1986); Sapozhnikov M N *Opt. Spectrosc.* **61** 211 (1986)
63. Сапожников М Н, Препринт № 164 (М.: ФИАН, 1988)
64. Sapozhnikov M N *J. Sov. Laser Res.* **10** 14 (1989)
65. Сапожников М Н *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* (2) 3 (1987)
66. Сапожников М Н *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* (2) 7 (1987)
67. Sapozhnikov M N *Chem. Phys. Lett.* **136** 192 (1987)
68. Сапожников М Н, Препринт № 16 (М.: ФИАН, 1988)
69. Sapozhnikov M N *J. Sov. Laser Res.* **10** 123 (1989)
70. Sapozhnikov M N *Chem. Phys. Lett.* **135** 98 (1987)
71. Friedrich J, Swalen J D, Haarer D J. *Chem. Phys.* **73** 105 (1980)
72. Friedrich J, Haarer D J. *Chem. Phys.* **76** 61 (1982)
73. Алфимов М В и др. *Докл. РАН* **324** 91 (1992)
74. Дробижев М А, Новиков А В, Сапожников М Н *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* **7** (8) 31 (1993)
75. Дробижев М А, Новиков А В, Сапожников М Н, Препринт № 79 (М.: ФИАН, 1989)
76. Völker S et al. *J. Chem. Phys.* **67** 1759 (1977)
77. de Vries H, Wiersma D A J. *Chem. Phys.* **72** 1851 (1980)
78. Köhler W, Breinl W, Friedrich J J. *Phys. Chem.* **89** 2473 (1985)
79. Aubert C et al. *Chem. Phys. Lett.* **122** 465 (1985)
80. Jankowiak R, Richert R, Bässler H *J. Phys. Chem.* **89** 4569 (1985)
81. Kador L, Schulte G, Haarer D J. *Phys. Chem.* **90** 1264 (1986)
82. Elschner A, Richert R, Bässler H *Chem. Phys. Lett.* **127** 105 (1986)
83. Jankowiak R et al. *J. Luminescence* **36** 293 (1987)
84. Elschner A, Bässler H *Chem. Phys.* **1273** 305 (1988)
85. Дробижев М А, Новиков А В, Сапожников М Н *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* (11) 26 (1988)
86. Денисов Ю В, Джуринский Б Ф, Кизель В А *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **32** 1580 (1968)
87. Денисов Ю В, Джуринский Б Ф, Кизель В А, в кн. *Неоднородное уширение спектральных линий активных сред ОКГ* (Киев: Ин-т физики АН УССР, 1969) с. 209
88. Басиев Т Т, Воронко Ю К, Прохоров А М, в кн. *Спектроскопия кристаллов* (Л.: Наука, 1978) с. 83
89. Yen W M, Selzer P M, in *Laser Spectroscopy of Solids* (Eds W M Yen, P M Selzer) (Berlin: Springer-Verlag, 1981) p. 141
90. Басиев Т Т и др., в кн. *Спектроскопия кристаллов* (Л.: Наука, 1983) с. 57
91. Kohler B E, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* Vol. 4 (Ed. C B Moore) (New York: Academic Press, 1979) p. 31
92. Avarmaa R A, Rebane K K *Spectrochim. Acta A* **41** 1365 (1985)
93. Avarmaa R, Rebane K *Studia Biophys.* **48** 209 (1975)
94. Funfschilling J, Williams D F *Photochem. Photobiol.* **22** 151 (1975)
95. Funfschilling J, Williams D F *Photochem. Photobiol.* **26** 109 (1977)
96. Avarmaa R A, Schaafsma T J *Chem. Phys. Lett.* **71** 339 (1980)
97. Тамкиви Р П, Авармаа Р А *Изв. АН СССР* **42** 568 (1978)
98. Avarmaa R A, Kochubey S M, Tamkivi R P *FEBS Lett.* **102** 139 (1979)
99. Rebane K K, Avarmaa R A *Chem. Phys.* **68** 191 (1982)
100. Авармаа Р А, Суйсалу А П *Оптика и спектроскопия* **56** 53 (1984); Avarmaa R A, Suisalu A P *Opt. Spectrosc.* **56** 32 (1984)
101. Avarmaa R et al. *Mol. Phys.* **53** 605 (1986)
102. Angiolillo P J, Leigh J S, Vandrkooi J M *Photochim. Photobiol.* **36** 133 (1982)
103. Valentini M A, Wright J C *Chem. Phys. Lett.* **100** 133 (1983)
104. Valentini M A, Wright J C *J. Luminescence* **31–32** 905 (1984)
105. Avarmaa R, Renge I, Mauring K *FEBS Lett.* **167** 186 (1984)
106. Sapozhnikov M N, Alekseev V I *Chem. Phys. Lett.* **87** 487 (1982)
107. Sapozhnikov M N, Alekseev V I *Phys. Status Solidi B* **120** 435 (1983)
108. Sapozhnikov M N, Alekseev V I *Chem. Phys. Lett.* **97** 331 (1983)
109. Rakovskii V I, Sapozhnikov M N, Shubin A L *J. Luminescence* **28** 301 (1983)
110. Альшиц Е И и др. *Оптика и спектроскопия* **39** 274 (1975); Alshits E I et al. *Opt. Spectrosc.* **39** 156 (1975)

111. Старухин А С и др. *Изв. Эст. CCP физ.-мат.* **31** (2) 145 (1982)
112. de Vries H, Wiersma D A *Phys. Rev. Lett.* **36** 91 (1976)
113. Völker S J. *Luminescence* **36** 251 (1987)
114. Völker S, van der Waals J H *Mol. Phys.* **32** 1703 (1976)
115. Völker S, Macfarlane R M J. *Chem. Phys.* **73** 4477 (1980)
116. Friedrich J, Wolfrum H, Haarer D J. *Chem. Phys.* **77** 2309 (1982)
117. de Vries H, Wiersma D A *Chem. Phys. Lett.* **51** 565 (1977)
118. Völker S, Macfarlane R M, van der Waals J H *Chem. Phys. Lett.* **53** 8 (1978)
119. Völker S, Macfarlane R M *IBM J. Res. Dev.* **23** 547 (1979)
120. Dicker A I M, Dobkowskii J, Völker S *Chem. Phys. Lett.* **84** 415 (1981)
121. Olson R W et al. *J. Chem. Phys.* **77** 2283 (1982)
122. Seltzer P M et al. *Phys. Rev. Lett.* **36** 813 (1976)
123. Hegarty H, Yen W H *Phys. Rev. Lett.* **43** 1126 (1979)
124. Drissler F, Graf F, Haarer D *Chem. Phys. Lett.* **72** 4996 (1980)
125. Burland D M, Haarer D *IBM J. Res. Dev.* **23** 534 (1979)
126. Friedrich J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **193** 1030 (1981)
127. Friedrich J et al. *J. Chem. Phys.* **74** 2260 (1981)
128. Hayes J M, Small G J *Chem. Phys. Lett.* **54** 435 (1978)
129. Hayes J M, Stout R P, Small G J *J. Chem. Phys.* **73** 4129 (1980)
130. Hayes J M, Stout R P, Small G J *Chem. Phys.* **74** 4266 (1981)
131. Cuellar E, Castro G *Chem. Phys.* **54** 217 (1981)
132. Lee H W H et al. *Chem. Phys. Lett.* **114** 491 (1985)
133. Carter T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **102** 272 (1983)
134. Thijssen H P H, Dicker A I M, Völker S *Chem. Phys. Lett.* **92** 7 (1982)
135. Thijssen H P H et al. *Chem. Phys. Lett.* **94** 537 (1983)
136. Thijssen H P H, van den Berg R, Völker S *Chem. Phys. Lett.* **97** 295 (1983)
137. Thijssen H P H, van den Berg R, Völker S *Chem. Phys. Lett.* **103** 23 (1983)
138. Thijssen H P H, van den Berg R, Völker S J. *Luminescence* **31/32** 771 (1981)
139. Burkhalter F A et al. *Chem. Phys. Lett.* **94** 483 (1983)
140. Reinecke T L *Solid State Commun.* **32** 1103 (1979)
141. Lyo S K, Orbach R *Phys. Rev. B* **22** 4223 (1980)
142. Lyo S *Phys. Rev. Lett.* **48** 688 (1982)
143. Reineker R, Morawitz H *Chem. Phys. Lett.* **86** 359 (1982)
144. Reineker R, Morawitz H, Kassner K *Phys. Rev. B* **29** 4546 (1984)
145. Friedrich J, Haarer D, Silbey R *Chem. Phys. Lett.* **95** 119 (1983)
146. Jackson B, Silbey R *Chem. Phys. Lett.* **99** 331 (1983)
147. Anderson P W, Halperin B I, Varma C M *Philos. Mag.* **25** 1 (1972)
148. Phillips W A J. *Low Temp. Phys.* **7** 351 (1972)
149. Кривоглаз М А *ЖЭТФ* **88** 2171 (1985); Krivoglaz M A *Sov. Phys. JETP* **61** 1284 (1985)
150. Кривоглаз М А *ЖЭТФ* **48** 310 (1965); Krivoglaz M A *Sov. Phys. JETP* **21** 204 (1965)
151. Сапожников М Н *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* (1) 10 (1987)
152. Rauscher U et al. *Phys. Rev. B* **42** 9830 (1990)
153. Rauscher U, Bässler H *Macromolecules* **23** 398 (1990)
154. Elschner A et al. *Chem. Phys.* **150** 81 (1991)
155. Bässler H et al. *SPIE* **2362** 8 (1995)
156. Burroughes J H et al. *Nature* **347** 539 (1990)
157. Дробижев М А, Кобрянский В М, Сапожников М Н *Письма в ЖЭТФ* **63** 171 (1996); Drobizhev M A, Kobryanskii V M, Sapozhnikov M N *JETP Lett.* **63** 182 (1996)
158. Drobizhev M A, Sapozhnikov M N, Kobryanskii V M *J. Luminescence* **72–74** 490 (1997)
159. Дробижев М А, Сакун В П, Сапожников М Н *Кратк. сообщ. по физике ФИАН* (10) 41 (1998)
160. Szabo A, U.S. Patent No. 3,896,420 (1975)
161. Szabo A *Phys. Rev. B* **11** 45212 (1975)
162. Castro G et al., U.S. Patent No. 4,101,976 (1978)
163. Ortiz C et al. *Appl. Phys.* **25** 87 (1981)
164. Romagnoli M et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **1** 341 (1984)
165. Guttieres A R et al. *IBM J. Res. Dev.* **26** 198 (1982)
166. Haarer D *SPIE* **177** 97 (1979)
167. Romagnoli M, Levenson M D, Bjorklund G C *J. Opt. Soc. Am. B* **1** 571 (1984)
168. Bjorklund G C, Lenth W, Ortiz C *SPIE* **298** 107 (1981)
169. Pokrowsky P et al. *Opt. Lett.* **8** 280 (1983)
170. Müller K P, Haarer D *Phys. Rev. Lett.* **66** 2344 (1991)
171. Haarer D *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A* **236** 1 (1993)
172. Bjorklund G C *Opt. Lett.* **5** 15 (1980)
173. Lenth W, Ortiz C, Bjorklund G C *Opt. Lett.* **6** 351 (1981)
174. Bjorklund G C et al. *Appl. Phys.* **32** 145 (1983)
175. Jaaniso R, Bill H *Europhys. Lett.* **16** 569 (1991)
176. Holliday K et al. *J. Luminescence* **53** 227 (1992)
177. Hirao K, Todoroki S, Soga N *J. Luminescence* **55** 217 (1993)
178. Hirao K et al. *Opt. Lett.* **18** 1586 (1993)
179. Hirao K et al. *J. Non-Cryst. Solids* **152** 267 (1993)
180. Kurita A et al. *Opt. Lett.* **19** 314 (1994)
181. Jaaniso R, Bill H *J. Luminescence* **64** 1730 (1995)
182. Kodama N et al. *J. Luminescence* **64** 181 (1995)
183. Umezawa N et al. *J. Luminescence* **64** 195 (1995)
184. Asatsuma T et al. *J. Luminescence* **64** 201 (1995)
185. Winnacker A, Shelby R M, Macfarlane R M *Opt. Lett.* **10** 350 (1985)
186. Schnieper M et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 40 (1999)
187. Nogami M et al. *Appl. Phys. Lett.* **66** 2952 (1995)
188. Maiman T H *The Laser Odyssey* (Blaine, WA: Laser Press, 2000); Пер. на русск. яз.: Мейман Т *Лазерная одиссея* (М.: Печатные традиции, 2010)
189. Rosenband T et al. *Science* **319** 1808 (2008)
190. Chou C W et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 070802 (2010)
191. Bloom B et al. *Nature* **506** 71 (2014)
192. Numata K, Kemery A, Camp J *Phys. Rev. Lett.* **93** 250602 (2004)
193. Kessler T, Legero T, Sterr U *J. Opt. Soc. Am. B* **29** 178 (2012)
194. Jiang Y Y et al. *Nature Photon.* **5** 158 (2011)
195. Kessler T et al. *Nature Photon.* **6** 687 (2012)
196. Strickland N M et al. *Phys. Rev. B* **62** 1473 (2000)
197. Sellin P V et al. *Phys. Rev. B* **63** 155111 (2001)
198. Pryde G et al. *J. Lumin.* **98** 309 (2002)
199. Shelby R M, Macfarlane R M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1172 (1981)
200. Equall R W et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 2179 (1994)
201. Könz F et al. *Phys. Rev. B* **68** 085109 (2003)
202. Thorpe M J et al. *Nature Photon.* **5** 688 (2011)
203. Chen Q-F et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 223202 (2011)
204. Cook S, Rosenband T, Liebrandt D R *Phys. Rev. Lett.* **114** 253902 (2015)

Fifty years of selective laser spectroscopy of solids: a history, general principles and applications

M.N. Sapozhnikov

Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prospekt 53, 119991 Moscow, Russian Federation
E-mail: m-sapozhnikov@yandex.ru

A history of the development of selective laser spectroscopy of ions and molecules in crystalline and amorphous matrices is presented beginning from a pioneering work by Yu.V. Denisov and V.A. Kizel in 1967, who were the first to demonstrate the possibility of removing the inhomogeneous broadening of luminescence spectra of impurity ions in glasses upon monochromatic resonance excitation. The methods of selective spectroscopy are based on spectroscopy of optical zero-phonon transitions in impurity centers in solids. The fundamentals of zero-phonon transition spectroscopy are considered and the mechanism of removing the inhomogeneous broadening of optical spectra of ions and molecules in crystals and amorphous solids under selective laser excitation of luminescence and persistent hole burning in absorption spectra is presented. Various applications of selective laser spectroscopy for fundamental and applied studies are discussed.

Keywords: zero-phonon lines, selective excitation of luminescence, persistent hole burning, impurity molecules and ions, crystalline and amorphous matrices, homogeneous and inhomogeneous optical line broadening, optical dephasing, vibrational relaxation, spectral diffusion, exciton localization

PACS numbers: 42.62.-b, 42.62.Fi, 61.43.-j, 61.72.-y, 63.20.kp, 78.20.-e, 78.40.Me, 78.55.-m, 78.66.-w, 87.15.-v, 87.15.M-

Bibliography — 204 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **188** (4) 409–435 (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.03.038093>

Received 16 January 2017

Physics – Uspekhi **61** (4) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.03.038093>