

### Результаты расчета и измерения выходной мощности

№ п./п.	$a, \text{см}^{-2}$	$b, \text{см}^{-1}$	$W_{\text{вых.}} \text{ расчет, мВт}$	$W_{\text{вых.}} \text{ эксперимент, мВт}$
1	$1.87 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	2.83	3.6
2	$-1.87 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-4}$	1.66	1.9
3	$8.17 \cdot 10^{-7}$	$6.98 \cdot 10^{-4}$	13.65	12.5
4	$-8.17 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	12.7	11.2

Наблюдается удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментально полученных значений мощности и ее относительного изменения при изменении характера распределения ненасыщенного коэффициента усиления вдоль трубки.

Таким образом, проведенные в данной работе исследования подтверждают выводы работы [1] о связи мощности генерации с характером продольного распределения усиления в трубке.

#### Литература

- [1] В. Г. Леонтьев, Б. П. Мирецкий, Е. П. Остапченко, Г. С. Седов. Электрон. техн., сер. 4, Электровакуумные и газоразрядные приборы, вып. 2, 1973.
- [2] И. М. Белоусова, О. В. Данилов, И. А. Елькина, В. М. Киселев. Опт. и спектр., 24, 779, 1968.
- [3] А. И. Одинцов, В. В. Лебедева, И. В. Шафрановская. ЖТФ, 39, 879, 1969.
- [4] W. W. Rigrod. J. Appl. Phys., 34, 2602, 1963.
- [5] W. W. Rigrod. J. Appl. Phys., 36, 8, 2487, 1965.
- [6] Y. D. Boyd, J. P. Gordon. Bell. Syst. Techn., 40, 489, 1961.
- [7] Л. А. Вайнштейн. Открытые резонаторы и открытые волноводы. «Советское радио», М., 1967.
- [8] А. И. Одинцов, В. В. Лебедева, В. А. Сауткин. Ж. прикл. спектр., 7, 754, 1967.
- [9] A. L. Bloom. Proc. IEEE, 54, 1262, 1966.
- [10] W. R. Bennett, P. L. Kindlmann. Phys. Rev., 149, 38, 1966.
- [11] Л. С. Василенко, В. П. Чеботаев. Ж. прикл. спектр., 6, 927, 1971.

Поступило в Редакцию 20 мая 1976 г.

УДК 539.184.27 : 539.19

### ЭФФЕКТ ШТАРКА НА МОЛЕКУЛАХ БИСМЕРОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ (ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИМЕР)

Н. В. Дубинин

Бискрасители представляют интерес как с точки зрения химической структуры, так и с точки зрения их спектральных свойств [1-4]. Молекула бискрасителя состоит из двух, как правило, одинаковых хромофоров, объединенных между собой через группу атомов, называемую ядром. Используя различные ядра, можно регулировать степень взаимодействия хромофоров друг с другом, а следовательно, и влиять на характер энергетического спектра и электрические свойства такой «димерной» молекулы, которую в первом приближении можно рассматривать как модель димера. Действительно, в спектрах поглощения бисцианиновых красителей (рис. 2) отчетливо наблюдается раздвигка полос поглощения, соответствующих «материнским» красителям-компонентам (рис. 1). Поляризация полос поглощения бискрасителя, как и следовало ожидать, оказалась взаимно перпендикулярной [3, 4]. Однако ясно, что не только моменты переходов, но и статические дипольные моменты ( $\mu$ ) «материнских» молекул будут определенным образом комбинировать друг с другом, определяя электрические свойства «димерной» молекулы. Последнее можно установить, изучая эффект Штарка на этих объектах. С другой стороны, ранее мы сообщали о «необычном» поведении поляризуемости некоторых органических молекул в электронно-возбужденном состоянии, а именно об уменьшении поляризуемости ( $\alpha_{\text{возб.}}$ ) возбужденного состояния по сравнению с поляризуемостью основного ( $\alpha_{\text{осн.}}$ ) [5, 6]. Это явление следует ожидать для те-



кого состояния, немного ниже которого имеются другие (помимо основного) электронные состояния с ненулевыми дипольными моментами переходов на данный уровень. Этому условию удовлетворяет энергетический спектр «димерной» молекулы, где величина расщепления в электронном дублете  $\Delta\nu \approx 3000 \text{ см}^{-1}$ .

Объектом для исследования был выбран симметричный (группа  $C_{2v}$ ) бисмероцианиновый краситель (производная бензо-[1,2-d:4,3-d']-бистиазола), имеющий в видимой области спектра две сравнимые по интенсивности, достаточно узкие полосы оптического поглощения (рис. 2). Эффект Штарка на твердых молекулярных растворах этого красителя в полиметилметакрилате изучался с помощью модуляционной методики. Техника приготовления образцов описана в [7], эксперимента и расчета  $|\Delta\mu|$  и  $\Delta\alpha$  в [8, 9].

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности ( $D$ ) и эффекта Штарка  $[-\Delta T/T_0 = (T_0 - T_F)/T_0]$  полимерного раствора «материнского» красителя (здесь  $T_F$  и  $T_0$  — пропускание образца соответственно в поле  $F$  и без поля). В верхней части рисунка приведена структурная формула молекулы. Воздействие электрического поля на спектр поглощения «материнских» молекул сводится в основном, как это видно

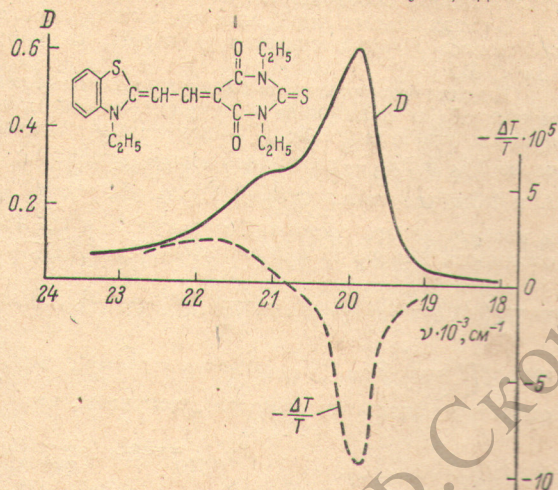


Рис. 1. Спектр оптической плотности ( $D$ ) и эффекта Штарка  $(-\Delta T/T)$  твердого полимерного раствора «материнского» красителя.

Толщина образца  $d=200 \text{ мкм}$ ; напряжение на образце  $U_{\text{эфф.}}=6000 \text{ В}$ .

из рис. 1, к уширению всей полосы как целого, что, в частности, свидетельствует о колебательной природе коротковолнового «плеча» этой полосы и согласуется с данными по дихроизму [4]. Можно оценить соответствующее изменение дипольного момента молекулы ( $\Delta\mu = \mu_{\text{возб.}} - \mu_{\text{осн.}}$ ) при переходе в возбужденное состояние:  $0.45 D \leq |\Delta\mu| \leq 0.6 D$  ( $1D=10^{-18}$  ед. CGSE).

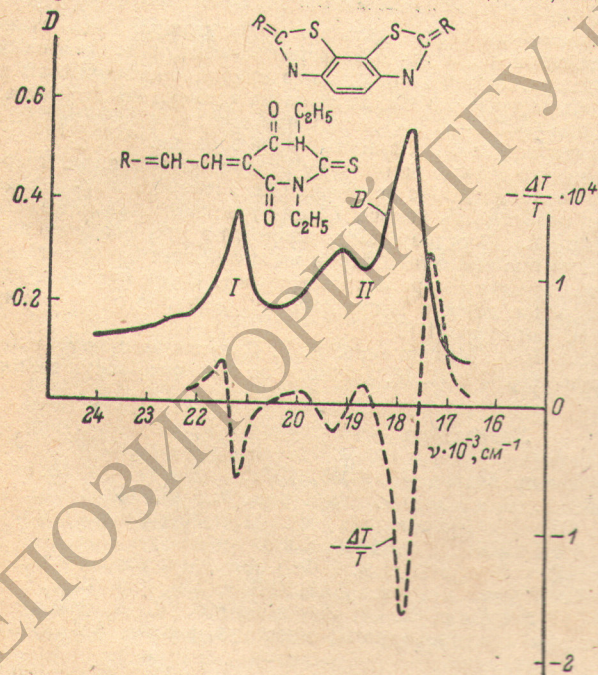


Рис. 2. Спектр оптической плотности ( $D$ ) и эффекта Штарка  $(-\Delta T/T)$  твердого полимерного раствора бисмероцианинового красителя.

Толщина образца  $d=170 \text{ мкм}$ ; напряжение на образце  $U_{\text{эфф.}}=3000 \text{ В}$ .

На рис. 2 представлены спектры оптической плотности ( $D$ ) и эффекта Штарка  $(-\Delta T/T)$  твердого полимерного раствора бисмероцианинового красителя. Из этого рисунка видно, что спектр поглощения состоит из двух электронных полос  $I$  и  $II$ , имеющих, согласно [2-4], взаимно перпендикулярную поляризацию: полоса  $I$  соответствует  ${}^1A_1 - {}^1A_1$ -переходу, полоса  $II - {}^1B_1 - {}^1A_1$ -переходу. Приложение электрического поля по-разному действует на компоненты электронного дублета: полоса  $I$  уширяется ( $\Delta\mu \neq 0$ ) и смещается в «синюю» ( $\Delta\alpha < 0$ ) область спектра, полоса  $II$ , уширяясь, смещается в «красную» ( $\Delta\alpha > 0$ ) сторону, т. е. в электрическом поле имеет место дальнейшая раздвижка полос. Вычисленные из штарковского спектра значения  $\Delta\alpha$  и  $|\Delta\mu|$  таковы:

$$\text{полоса } I \begin{cases} \Delta\alpha = -(10 \pm 3) \text{ \AA}^3, \\ |\Delta\mu| = (1.0 \pm 0.2) D; \end{cases} \quad \text{полоса } II \begin{cases} \Delta\alpha = +(4 \pm 2) \text{ \AA}^3, \\ |\Delta\mu| = (1.5 \pm 0.2) D, \end{cases}$$



где  $\Delta\alpha = \alpha_{\text{возб.}} - \alpha_{\text{осн.}}$ ;  $|\Delta\mu| = |\mu_{\text{возб.}} - \mu_{\text{осн.}}|$ , а  $\alpha_{\text{осн.}}$ ,  $\mu_{\text{осн.}}$ ,  $\alpha_{\text{возб.}}$ ,  $\mu_{\text{возб.}}$  — поляризуемость и статический дипольный момент молекулы соответственно в основном и возбужденном состояниях.

Из этих данных видно, что, как и ожидалось, возбуждение светом в коротковолновой полосе  $I$  сопровождается уменьшением поляризуемости молекулы бискрасителя ( $\Delta\alpha < 0$ ).

Прежде чем сравнивать экспериментальные результаты по эффекту Штарка на «материнской» и «димерной» молекулах, выведем в приближении Гайтлера—Лондона правило комбинации  $\Delta\mu_{\text{двм.}}$  — изменения статического дипольного момента димера через  $\Delta\mu_A$  и  $\Delta\mu_B$  — соответствующие изменения дипольных моментов в молекулах А и В, образующих димер. Пусть  $\varphi_A^0$ ,  $\varphi_A^1$ ,  $\varphi_B^0$ ,  $\varphi_B^1$  — волновые функции основного и возбужденного состояний молекул А и В. Тогда волновую функцию основного состояния димера можно записать  $\Psi_0 = \varphi_A^0 \varphi_B^0$ , а двух возбужденных состояний  $\Psi_1 =$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A^1 \varphi_B^0 - \varphi_A^0 \varphi_B^1), \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A^1 \varphi_B^0 + \varphi_A^0 \varphi_B^1).$$

Вычисляя с этими волновыми функциями  $\mu_{\text{двм.}}^{1(2)} = \int \Psi_{1(2)} P \Psi_{1(2)} d\tau_A d\tau_B$  с учетом, что  $\int \varphi_{A(B)}^{(i)} P \varphi_{A(B)}^{(j)} d\tau_{A(B)} = \mu_{A(B)}^{(i)}$  (где  $P$  — оператор дипольного момента), получаем, что

$$\Delta\mu_{\text{двм.}}^1 = \Delta\mu_{\text{двм.}}^2 = \frac{1}{2}(\Delta\mu_A + \Delta\mu_B). \quad (1)$$

Таким образом, видно, что изменение дипольного момента в двух компонентах электронного дублета димера должно быть одинаковым и равняться полусумме векторов  $\Delta\mu_A$  и  $\Delta\mu_B$ , т. е. изменений дипольного момента в каждой из молекул димера. Любое отклонение от этого правила в случае внутримолекулярного димера может свидетельствовать об участии ядра в распределении электронной плотности в «димерной» молекуле.

Если обратиться теперь к результатам эксперимента, то видно, что  $|\Delta\mu|$  для обеих полос «димерной» молекулы в пределах погрешности одинаковы:  $|\Delta\mu_{\text{двм.}}^1| \approx |\Delta\mu_{\text{двм.}}^2| = 1.2D$ . Но эта величина  $1.2D$  в два раза превышает максимальную величину  $|\Delta\mu_{A(B)}| = 0.6D$ , которую, в принципе, можно было бы ожидать для полос димера. Такое отличие и свидетельствует о существенной роли ядра в формировании электрических свойств внутримолекулярного димера. К сожалению, из-за слабой растворимости и агрегационных явлений не удалось изучить эффект Штарка на «димерной» молекуле, где раздельный мостик из групп ( $=\text{CN}-\text{CN}=\text{}$ ) между ядром и хромофорами был хотя бы в два раза длиннее, а следовательно, и влияние ядра меньше.

Таким образом, можно сказать, что данные по эффекту Штарка не только подтверждают природу оптических полос поглощения бискрасителя (два электронных перехода  $I$  и  $II$ , причем коротковолновая особенность полосы  $II$  имеет колебательный характер), но и указывают на уменьшение поляризуемости молекулы при возбуждении в полосе  $I$ . С другой стороны, изучение эффекта Штарка на молекулах бискрасителя дает информацию о степени взаимодействия ядра с хромофорами. В тех случаях, где это взаимодействие мало, штарковские данные могут дать информацию о геометрии внутримолекулярного димера (см. формулу (1)).

Автор выражает благодарность Ф. А. Михайленко, Г. Г. Дядюше за предоставление образцов мерцианиновых красителей и Л. М. Блинову за полезные обсуждения.

### Литература

- [1] А. И. Киприанов. Успехи химии, 40, 1283, 1971.
- [2] А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша. Укр. хим. ж., 35, 608, 1969.
- [3] В. И. Пермогоров, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, А. И. Киприанов. ДАН СССР, 188, 1098, 1969.
- [4] Л. М. Блинов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, И. Л. Мушкало, В. Г. Румянцев. ДАН СССР, 220, 860, 1975.
- [5] Н. В. Дубинин, Л. М. Блинов, Э. Л. Луценко, Л. Д. Розенштейн. В сб.: Органические полупроводники, институт физики АН УССР, Киев, 1976.
- [6] Н. А. Кириченко, Е. И. Балабанов, Л. М. Блинов, Ю. М. Бунаков, Н. В. Дубинин. Тез. докл. III Всес. совещ. по комплексам с переносом заряда и ион радикальным солям (КОМИС-76). «Зинатна», Рига, 1976.
- [7] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко, Н. В. Дубинин. Ж. приклад. спектр., 1976.
- [8] Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко, Б. П. Беспалов, В. Г. Румянцев. Ж. структ. химии, 14, 662, 1973.
- [9] Л. М. Блинов, Н. В. Дубинин. В сб.: Модуляционная спектроскопия полупроводников и диэлектриков, 79. Тбилиси, 1975.

Поступило в Редакцию 23 июня 1976 г.