

при концентрации $x=0.5$. На основе полученных спектров была сделана попытка проверить выполнимость соотношения Лиддена—Сакса—Теллера (ЛСТ) в рассматриваемом случае. Это соотношение может быть представлено в следующем виде [3]:

$$\epsilon_{0Z} = \frac{A}{\prod_{j=1}^n \Omega_{lj}^2}, \quad (1)$$

где $A = \epsilon_{\infty Z} \prod_{j=1}^n \Omega_{lj}$ — константа, ϵ_{0Z} , $\epsilon_{\infty Z}$ — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, Ω_{lj} и Ω_{li} — частоты поперечных и продольных оптических колебаний. При этом нами было сделано допущение о том, что $\epsilon_{\infty Z} = n^2$ и частоты продольных колебаний Ω_{lj} не зависят от температуры. Константа A определялась исходя из прямых измерений ϵ_{0Z} [2] и частот Ω_{lj} при комнатной температуре. Используя данные температурных исследований для $A_1(t_0)$ фононов, мы построили температурный ход $\epsilon_{0Z}^{-1}(T)$, исходя из (1).

Результаты вычисления для различных температур представлены на рис. 2 в виде квадратов. На этом же рисунке для сопоставления приведены результаты прямых измерений $\epsilon_{0Z}^{-1}(T)$ [2] (сплошная кривая). Как видно из этого рисунка, ЛСТ-соотношение лишь качественно описывает температурный ход $\epsilon_{0Z}^{-1}(T)$ в рассматриваемых кристаллах. Существенное расхождение между результатами прямых измерений и вычислениями, согласно (1), вблизи сегнетоэлектрического перехода может быть объяснено сильной релаксацией $A_1(t_0)$ фононов при нагревании образцов НБС.

Были исследованы спектры КР НБС и НБС: La_2O_3 ($x=0.5$) для $X(YZ)Y$, $X(YX)Y$, $X(YY)Z$ поляризационных геометрий. При этом нами было обнаружено перераспределение интенсивности и незначительное смещение положения максимумов отдельных низкочастотных колебаний. При сравнении обсуждаемых спектров со спектрами КР НБС ($x=0.25$) обнаружилось, что они весьма похожи. Это свидетельствует о том, что внедрение примесей La_2O_3 приводит к таким же изменениям в спектре КР, как и при изменении концентрации.

Таким образом, нами обнаружено, что введение небольшого количества примесей La_2O_3 эквивалентно понижению концентрации в смешанном кристалле НБС. Установлено, что температурный ход диэлектрической проницаемости, вычисленной на основе ЛСТ-соотношений, не находится в согласии с результатами прямых измерений вблизи точки Кюри.

Полученные данные о характере изменения спектров КР кристаллов НБС при введении примесей могут быть использованы для осуществления контроля количества примесей при выращивании обсуждаемых кристаллов.

Литература

- [1] S. T. Liu, R. V. Masciolek, J. Electronic Materials, 4, 91, 1975.
- [2] П. А. Вайвод, В. В. Воронов, Л. И. Ивлева, Ю. С. Кузьминов, О. Б. Макарова, Н. М. Ползков. ФТТ, 19, 3163, 1977.
- [3] W. Cochran. Adv. Phys., 9, 387, 1960.
- [4] В. С. Горелик, Х. Ш. Рустамов, Ю. С. Кузьминов, М. М. Сушинский. ФТТ, 19, 3291, 1977.

Поступило в Редакцию 21 февраля 1978 г.

УДК 535.34+539.194

ВЫЖИГАНИЕ ПРОВАЛОВ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ ДВУХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ С ПЕРЕКРЫВАЮЩЕЙСЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

В. Г. Маслов

В работах [1, 2] было обнаружено явление выжигания провалов в спектрах поглощения органических соединений под действием лазерного облучения при гелиевых температурах. В дальнейшем было найдено, что выжигание провала в 0—0-полосе поглощения обычно сопровождается появлением колебательных повторений в области вибранных 0—1-полос [3, 4]. Наблюдалось также возникновение провалов (как правило, нескольких) в 0—0-полосе при облучении в полосе 0—1 [5]. Эти наблюдения открывают новые возможности изучения колебательных частот возбужденных состояний, в том числе для веществ, находящихся в стеклообразных растворах, в которых в самих по себе не наблюдается хорошего разрешения колебательной структуры (как например, в средах Шпольского).

Новые интересные возможности может дать метод выжигания провалов для изучения сложных вибронных спектров при наличии двух или более электронных переходов. Ранее высказывалось предположение [6] об отсутствии у молекул, находящихся в условиях различного окружения, однозначного соответствия между энергиями различных электронных переходов. Для случая состояний разной мультиплетности это предположение нашло полное подтверждение в работе [7], в которой было показано, что фосфоресценция в стеклообразных замороженных растворах имеет линейчатую структуру только если лазерное возбуждение производится в переходе $S_0 \rightarrow S_0^*$, структура отсутствует, если возбуждение производится в переходе $S_0 \rightarrow S_0^*$. Причина этого состоит в том, что из-за отсутствия однозначного соответствия между энергиями переходов $S_0 \rightarrow T^*$ и $S_0 \rightarrow S_0^*$ даже для молекул, у которых частота перехода $S_0 \rightarrow S_0^*$ фиксирована (так как совпадает с частотой лазера), разброс в частотах перехода $S_0 \rightarrow T^*$ оказывается весьма значительным, близким по величине к обычной ширине полос поглощения и люминесценции в стеклообразных растворах. Соображения, основанные на сопоставлении структуры мультиплетов в спектрах Шпольского [8], позволяли надеяться, что такое положение будет иметь место и для состояний одной мультиплетности. Если допустить, что данное предположение справедливо, например, для двух близких синглетных возбужденных состояний S_1^* и S_2^* , т. е. что энергии возбуждения $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_2^*$ однозначно не связаны между собой, и разброс между энергиями $S_0 \rightarrow S_2^*$ для молекул с фиксированной энергией возбуждения $S_0 \rightarrow S_0^*$ имеет столь же большую величину, то метод выжигания провалов может быть применен для разделения колебательных структур переходов $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_0 \rightarrow S_2^*$, даже если эти структуры сильно накладываются друг на друга. Действительно, в этом случае при выжигании провала, например, в 0-0-полосе перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$ будут наблюдаться колебательные повторения, соответствующие только этому же электронному переходу, в то время как провалы, соответствующие 0-0- и 0-1-переходам $S_0 \rightarrow S_2^*$, по указанным причинам будут уширены настолько, что, скорее всего, не смогут быть обнаружены.

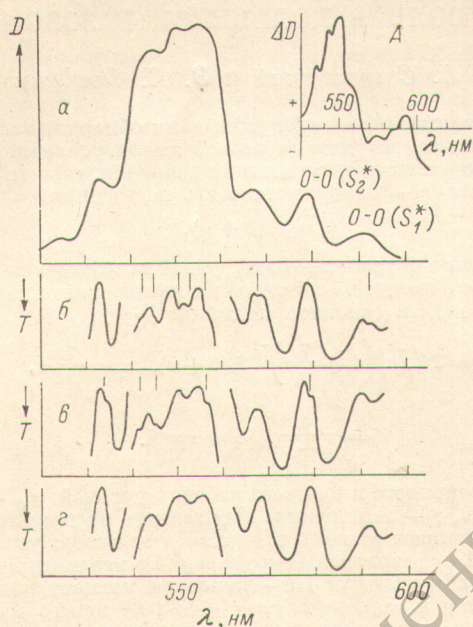
В настоящей работе мы попытались экспериментально проверить данное предположение и изучить возможности применения метода выжигания провалов для разделения налагающихся колебательных структур двух близко расположенных электронных переходов. В качестве объекта был взят комплекс Zn-1,4,5,8-тетраметилпорфина (Zn-TМП) с димером анион-радикала пиридина (пиридин-анионом) в замороженном стеклообразном растворе. Комплексы такого типа при облучении претерпевают эффективную фотохимическую реакцию с образованием анион-радикала металлопорфина [8], что делает их удобными объектами в экспериментах по выжиганию провалов в спектрах поглощения [4]. Используемый в настоящей работе порфирин отличается от других соединений этого класса наличием у его металлопроизводных двойной длинноволновой полосы, что связано с расщеплением электронно-возбужденного состояния, вызванным, вероятно, понижением симметрии с D_{4h} (у обычных металлопорфиринов) до D_{2h} из-за несимметричного расположения метильных групп. Комплекс Zn-TМП с пиридин-анионом имеет спектр (см. рисунок, а) отличающийся от спектра свободного Zn-TМП только небольшим смещением всех полос поглощения в длинноволновую сторону. Принадлежность обеих длинноволновых полос поглощения одному и тому же веществу была доказана, во-первых, синхронностью изменения полос в ходе фотореакции при облучении в любой из них, во-вторых, экспериментами по фотохимически индуцированному дихроизму (методика описана в работе [9]). В последнем случае облучение поляризованным светом в области полосы 591.5 нм (0-0-полоса перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$) приводило к появлению дихроизма во всех полосах поглощения, в том числе и в полосе 579 нм (см. рисунок, А). Отрицательный знак разности ΔD в последней свидетельствует о том, что дипольные моменты переходов в состоянии, соответствующие паре длинноволновых полос, имеют взаимно перпендикулярную ориентацию [9]. Это в точности согласуется с представлением о данных состояниях как о состояниях, получившихся в результате расщепления вырожденного состояния симметрии E_u (D_{4h}) на две компоненты B_{2g}^u и B_{3g}^u (D_{2h}). Приведенные данные позволяют рассматривать полосу 579 нм как 0-0-полосу второго электронного перехода ($S_0 \rightarrow S_2^*$).

Эксперименты по исследованию выжигания провалов в спектрах поглощения производились на установке, включающей в себя монохроматор МДР-3, источник света (лампа ДКСШ-1000), ФЭУ-79 и самописец ЭППВ-60. Гелиевый кристалл располагался между выходной щелью монохроматора и ФЭУ. Выжигание провалов производилось облучением образца тем же источником света через монохроматор при фиксированной длине волны (спектральная ширина щели 0.52 нм). Спектральная ширина щели при измерении спектров составляла 0.13 нм.

Результаты экспериментов приведены на рисунке. При облучении раствора в 0-0-полосе первого электронного перехода наблюдается появление провала в этой полосе (ширина провала 0.97 ± 0.05 нм) и нескольких колебательных повторений (см. рисунок, б), отстоящих от провала в 0-0-полосе на расстояния 714, 1080, 1185, 1260, 1460, 1545 ± 15 см⁻¹. Характерным из числа этих повторений является провал в полосе с максимумом 568 нм, которую, таким образом, следует считать соответствующей переходу на колебательный подуровень состояния S_1^* с возбуждением колебания 714 см⁻¹. Никаких признаков провала в области 0-0-полосы перехода $S_0 \rightarrow S_2^*$ (579 нм) при данных условиях облучения не наблюдалось, хотя имело место небольшое равномерное уменьшение ее интенсивности.

При облучении в 0-0-полосе второго электронного перехода (см. рисунок, в) в ней также появляется провал (ширина провала 1.11 ± 0.05 нм). Наблюдались также колебательные повторения, отстоящие от него на расстояния 704, 1079, 1194, $1477 \pm$

$\pm 15 \text{ см}^{-1}$, близкие (с учетом погрешности) к некоторым из расстояний, полученных в первом случае. Последнее свидетельствует о близости частот, наиболее активных в электронных спектрах колебаний в состояниях S_1^* и S_2^* . Весьма характерным является провал в полосе с максимумом 533 нм, которая, вероятно, в основном обязана своим появлением колебательному подуровню состояния S_2^* с возбуждением колеба-



Спектры поглощения растворов комплекса Zn-TMP с иридин-анионом в смеси тетрагидрофурана с эфиром (1 : 1) при 4.2 К.

a — спектр необлученного комплекса; *b* — фрагменты записи спектра раствора после облучения светом $\lambda=592 \text{ нм}$ в течение 90 мин; *b'* — фрагменты записи спектра раствора, облученного светом $\lambda=597.6 \text{ нм}$ в течение 120 мин; *z* — (для сравнения) те же фрагменты спектра необлученного раствора; *A* — спектральная зависимость $\Delta D = D_1 - D_2$, полученная после облучения раствора поляризованным светом в области 589—595 нм при 77 К.

ния 1477 см^{-1} . При данных условиях облучения не наблюдалось никаких признаков провала ни в полосе 591.5 нм ($0-0$ -полоса $S_0 \rightarrow S_1$), ни в полосе 568 нм (см. выше).

Таким образом, при выжигании провала в $0-0$ -полосе данного электронного перехода наблюдаются только колебательные повторения, соответствующие колебательной структуре этого же электронного перехода. Это находится в соответствии с предположением об отсутствии у молекул, находящихся в различном окружении, однозначного соответствия между энергиями различных электронных переходов, в том числе переходов в состояния одной мультиплетности.

Литература

- [1] В. М. Харламов, Р. И. Персонов, Л. А. Буковская. *Опт. Спектр.*, 12, 191, 1974.
- [2] Л. А. Гороховский, Р. К. Каарли, Л. А. Ребане. *Письма ЖЭТФ*, 20, 474, 1974.
- [3] В. М. Харламов, Л. А. Быковская, Р. И. Персонов. *Опт. и спектр.*, 42, 775, 1977.
- [4] В. Г. Маслов. *Опт. и спектр.*, 43, 388, 1977.
- [5] Л. А. Гороховский, Л. А. Ребане. *ФТТ*, 19, 3417, 1977.
- [6] П. М. Саари, Т. Б. Тамм. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 39, 2321, 1975.
- [7] Е. И. Альшиц, Р. И. Персонов, В. М. Харламов. *Опт. и спектр.*, 41, 803, 1976.
- [8] Р. П. Евстигнеева, В. Г. Маслов, А. Ф. Миронов, А. Н. Сидоров. *Биофизика*, 16, 999, 1971.
- [9] В. Г. Маслов. *Теор. эксп. химия*, 9, 650, 1973.

Поступило в Редакцию 28 февраля 1978 г.