

ретическим расчетом. Значения τ второго столбца получены из сил осцилляторов, измеренных авторами [2] методом крюков Рождественского. Значения третьего столбца взяты из [3] и измерены методом Ханле. Данные четвертого столбца также взяты из [3], но получены Соренсенем методом «пучок—фольга». Значения пятого столбца измерены в [4] методом сдвига фаз.

Из таблицы видно, что теоретические значения [5] несколько выше, а полученные из сил осцилляторов значения [2] для 1P - и 3P -состояний несколько ниже остальных экспериментальных результатов, которые в пределах ошибок эксперимента согласуются между собой. Для 3D -состояний наблюдается удовлетворительное согласие всех имеющихся результатов измерения времен жизни. Для $5d^3F^0$ -состояний наблюдается большое различие во временах жизни подуровней. Такое же различие наблюдалось ранее для соответствующих 3F_J -состояний PbI [2, 6]. Столь значительное различие во временах жизни 3F_J -состояний говорит о том, что применение символики LS-связи к этим состояниям SnI и PbI неправомерно.

Авторы благодарят Н. Ш. Джайлаубаеву за помощь в измерениях.

Литература

- [1] Веролайн Я. Ф., Плехоткина Г. Л., Привалов В. И. — Опт. и спектр., 1982, т. 55, в. 6, с. 981.
- [2] Пенкин Н. П., Славенас И. Ю.-Ю. — Опт. и спектр., 1963, т. 15, в. 2, с. 154.
- [3] Holmgren L., Svanberg S. — Phys. Scr., 1972, v. 5, p. 135.
- [4] Lawrence G. M. — Astrophys. J., 1967, v. 148, p. 216.
- [5] Груздев П. Ф. — Опт. и спектр., 1968, т. 25, в. 1, с. 4.
- [6] Garman S., Lidö G., Rydberg S., Svanberg S. — Z. Phys., 1971, v. 241, p. 217.

Поступило в Редакцию 22 мая 1985 г.

УДК 535.34.539.194

Опт. и спектр., т. 59, в. 5, 1985

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ПЕРВОГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ НЕСТАБИЛЬНОГО ФОТОИЗОМЕРА ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Разумова Т. К.

В [1] методом измерения энергии импульсов (ΔE_{AC}) ступенчато возбуждаемого ($S_0 \xrightarrow{\lambda_{v1}} S_1 \xrightarrow{\lambda_{v2}} S_n$) коротковолнового антистоксова свечения (АС) определены спектры поглощения, связанные с переходами из первого возбужденного состояния S_1 стабильных молекул (СМ) полиметиновых красителей (ПК). Изучение по этой методике наведенного поглощения в этанольном растворе 1,3,3,4',3',3'-гексаметиллиндатрикарбоцианиниодида показало, что помимо интенсивной полосы поглощения ($\sigma_{1\nu}^{\max} \approx 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) из S_1 СМ, близкой по положению ($\lambda_{\max} \approx 740 \text{ нм}$) к полосе перехода $S_0 \rightarrow S_1$ СМ в спектре поглощения возбужденного образца присутствовала слабая полоса с $\lambda_{\max} \approx 860 \text{ нм}$. Эта полоса наблюдалась только при возбуждении образца двумя источниками, длина волны одного из которых попадала в пределы спектра перехода $S_0 \rightarrow S_1$ СМ, и не проявлялась при использовании одночастотной методики $\lambda_{v1} = \lambda_{v2}$. Последний результат коррелировал с отсутствием в спектре невозбужденного образца сколько-нибудь заметного поглощения около 860 нм.

При двухчастотной методике ($\lambda_{v1} = 694 \text{ нм}$, λ_{v2} переменная) сигнал АС, связанный с наведенным поглощением (ΔE_{AC}), оценивался как разность сигналов при совместном действии излучений с λ_{v1} и λ_{v2} и сигналов при действии каждого из источников по отдельности. Использование образцов малой концентрации ($3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и подбор интенсивностей возбуждения $I_{v1, 2}$ позволили получить разностные сигналы ΔE_{AC} , составляющие от 30 до 300 % от величины $E_{AC}(\lambda_1)$,

при этом сигнал $E_{AC}(\lambda_{B2})$ не превышал 80 % от ΔE_{AC} и в ряде случаев был менее $0.01 \Delta E_{AC}$. Максимальные интенсивности возбуждающих излучений при этом были $I_{B1} \approx 2 \cdot 10^{23}$ кз/(см²·с) и $I_{B2} \approx 4 \cdot 10^{25}$ кз/(см²·с).

При малых концентрациях образца и наблюдаемых в условиях эксперимента соотношениях $\sigma_{01}(\lambda_{B1}) \cdot I_{B1} \cdot \tau_1 \ll 1$ и $\sigma_{1n}(\lambda_{B2}) \cdot I_{B2} \cdot \tau_n \ll 1$ энергия в импульсе АС описывается выражением [1]

$$E_{AC} \approx \text{const } \eta_{AC} \sigma_{1n}(\lambda_{B2}) E_{B1} E_{B2} \lambda_{B1} \lambda_{B2} k_1(\lambda_{B1}),$$

где $E_{B1, 2}$ — энергии импульсов возбуждающих излучений с $\lambda_{B1, 2}$, η_{AC} — выход АС, σ_{ij} и τ_j — сечения переходов в соответствующих каналах и времена жизни состояний S_j , $k_1(\lambda_{B1})$ — показатель поглощения в переходе $S_0 \alpha \lambda \xrightarrow{h\nu} S_1$. В случае двухчастотной методики при $\lambda_{B1} = \text{const}$

$$\Delta E_{AC} \approx \text{const } \eta_{AC} \sigma_{1n}(\lambda_{B2}) E_{B1} E_{B2} \lambda_{B2}.$$

Сопоставление графиков нормированных величин $E_{AC}^H(\lambda_B) = E_{AC}(\lambda_B)/(E_B \lambda_B)^2$ и $\Delta E_{AC}^H = \Delta E_{AC}(\lambda_{B2})/E_{B1} E_{B2} \lambda_{B2}$ (рис. 1) при одно- (1) и двухчастотном (2) возбуждении

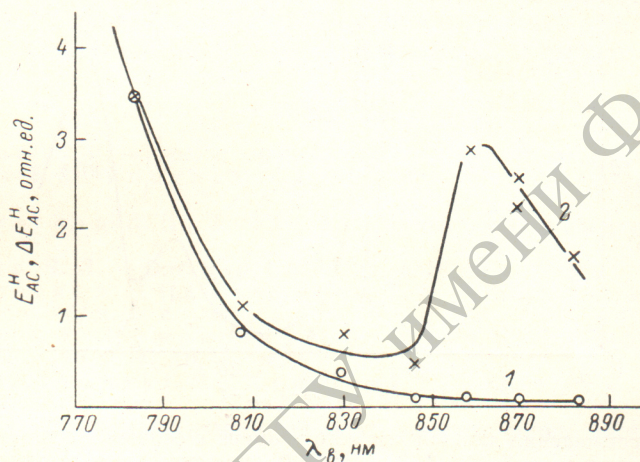


Рис. 1. Спектры возбуждения антистоксова свечения при одночастотной 1 и двухчастотной 2 методиках.

$$1 - E_{AC}^H = E_{AC}/(E_B \lambda_B)^2 (\lambda_{B1} = \lambda_{B2} = \lambda_B), \quad 2 - \Delta E_{AC}^H = \Delta E_{AC}/E_{B1} E_{B2} \lambda_{B2} (\lambda_{B1} = 694 \text{ нм}).$$

показало, что в области $\lambda > 840$ нм сигналы $E_{AC}^H(\lambda_B)$ падали практически до нуля, в то время как при двухчастотной методике наблюдался отчетливый максимум $\Delta E_{AC}^H(\lambda_{B2})$. Зависимость величины ΔE_{AC} от E_{B2} при $E_{B1} = \text{const}$ в области этого максимума была близкой к линейной. Уменьшение интенсивности сигналов $E_{AC}^H(\lambda_B)$ отражает, очевидно, как падение величины $\sigma_{1n}(\lambda_B)$ на краю спектра перехода $S_1 \rightarrow S_n$ СМ, так и падение величины $k_1(\lambda_B)$ в СМ и соответствует данным [1].

Относительная интенсивность и частотный сдвиг длинноволновой полосы не позволяют связать это поглощение с переходом из колебательно-возбужденного подуровня состояния S_1 СМ, т. е. эта полоса связана с другим электронным состоянием.

Одно из возможных объяснений проявления полосы длинноволнового наведенного поглощения при возбуждении в первой ступени СМ — триплет-триплетные переходы в СМ с последующей релаксацией в состоянии, излучающее АС. Однако такому предположению противоречит результат [2], из которого следует, что максимум полосы $T_0 \rightarrow T_1$ перехода исследуемого ПК расположен у $\lambda_{\text{max}} \geq 900$ нм, причем $T_0 \rightarrow T_1$ поглощение наблюдалось в [2] при условии откачки кислорода.

Второе объяснение, представляющееся наиболее вероятным, — проявление перехода $S_1 \rightarrow S_n$ в нестабильном длинноволновом изомере (фотоизомер ФИИ), максимум спектра перехода $S_0 \rightarrow S_1$, в котором расположен у 780 нм [3].

Учет выхода фотоизомеризации [3] и параметров возбуждающего излучения показал, что в условиях эксперимента под действием излучения с $\lambda_{в1}=694$ нм $\sim 1\%$ СМ переходило в ФИИ. Кроме того, из [4] следует, что в растворе исследуемого ПК при комнатной температуре равновесная концентрация ФИИ составляет $\sim 2\%$ от концентрации СМ. Линейная зависимость ΔE_{AC} от $E_{в2}$ свидетельствует о том, что первая ступень возбуждения АС в ФИИ осуществлялась преимущественно излучением с $\lambda_{в1}=694$ нм, а не с $\lambda_{в2}$, если последняя лежит в области $\lambda > 840$ нм, где переходы $S_0 \rightarrow S_1$ в ФИИ и СМ малоэффективны. Учет относительной интенсивности АС при $\lambda_{в1}=\lambda_{в2}=694$ нм (возбуждение АС в СМ) и ΔE_{AC} ФИИ при $\lambda_{в1}=694$ нм и $\lambda_{в2}=860$ нм ($E_{AC}^{694} : \Delta E_{AC}^{860} \approx 1 : 1.6$), отношения сечений $\sigma_{1n}^{max} : \sigma_{1n}^{694} \approx 10 : 1$ для СМ, расчетного количества молекул СМ и ФИИ, побывавших в состояниях S_n (СМ) и S_n (ФИИ) вследствие ступенчатых переходов — $N_{СМ} : N_{ФИИ} \approx 1 : 8$ (в предположении σ_{1n}^{max} (СМ) $\approx \sigma_{1n}^{max}$ (ФИИ)) и близости спектров АС в СМ и ФИИ [5], позволяет оценить отношение выходов АС в СМ и ФИИ. Такая оценка дает $\eta_{AC}^{СМ} : \eta_{AC}^{ФИИ} \approx 5 : 1$.

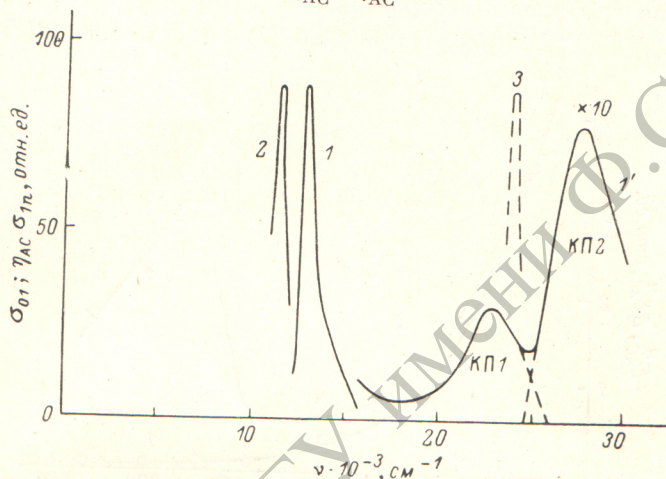


Рис. 2. Спектры поглощения длинноволнового изомера в основном состоянии (1 и 1') и наведенного поглощения $S_1 \rightarrow S_n$ (2). 3 — спектр (2), смещенный на частоту чистоэлектронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$.

Приведенная оценка и положение максимума перехода $S_1 \rightarrow S_n$ в ФИИ не противоречит отмеченному в [5] отсутствию заметных на фоне световых наводок сигналов АС при ступенчатом возбуждении ФИИ исследованного ПК вблизи максимума спектра его переходов $S_0 \rightarrow S_1$ ($\lambda_{в1}=\lambda_{в2}=775$ нм), в то время как для других ПК сигналы АС ФИИ при одночастотном возбуждении в пределах перехода $S_0 \rightarrow S_1$ ФИИ легко обнаружимы [5].

На рис. 2 представлены спектры переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_n$ в ФИИ. Видно, что ширины этих спектров (~ 1000 $см^{-1}$) близки, что совпадает с результатами для СМ [4] и свидетельствует о сравнительно малом смещении координат минимумов потенциальных поверхностей состояний S_0, S_1 и S_n как в СМ, так и в ФИИ. Отметим, что, так же как для СМ, спектры переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_n$ в ФИИ много уже спектров переходов, связанных с коротковолновыми полосами поглощения (КП1 и КП2 на рис. 2).

Спектр $S_1 \rightarrow S_n$, смещенный на частоту 0—0-перехода $S_0 \rightarrow S_1$, перекрывается с полосой КП1 и выходит за пределы КП2. В то же время в СМ смещенная на ν_{00} полоса перехода $S_1 \rightarrow S_n$ преимущественно перекрывается с КП2. Можно предположить, что падение выхода АС при переходе от СМ к ФИИ определяется изменением относительного положения S_n и термов, связанных с КП1,2. В [5, 6] сделан вывод, что КП1,2 и симметричное КП1 коротковолновое свечение связаны с переходами в подсистеме термов концевых групп (ядер) ПК. При ступенчатом возбуждении АС, в котором участвуют термы подсистемы метиновой цепи, происходит резонансная передача энергии от терма S_n цепи на термы ядер, причем излучение преимущественно связано с переходами из терма КП1. В [5, 7] показано, что моменты переходов $S_0 \rightarrow S_1, S_1 \rightarrow S_n$ и пе-

рехода, приводящего к АС, параллельны. В то же время из закономерностей поляризации вынужденного излучения ПК при возбуждении в переходе $S_0 \rightarrow S_1$ и в КП2 следовало, что моменты этих переходов взаимно ортогональны [6]. Если предположить, что переходы $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_n$ также ортогональны (что не противоречит данным для других красителей [8]), то из этого следует, что вероятность резонансной передачи энергии от S_n на терм КП1 будет заметно меньше, чем для передачи на терм КП2 вследствие влияния «ориентационного фактора» [9]. Такая модель полностью объясняет существенное падение выхода ступенчато возбуждаемого АС в ФИИ по сравнению с СМ в исследованном ПК. В то же время для другого ПК, изученного в [5], относительное положение термов S_n и КП2 обеспечивает близость величин η_{AC}^{CM} и η_{AC}^{FI} .

В заключение можно отметить, что в исследованном ПК относительный сдвиг полосы $S_1 \rightarrow S_n$ при переходе от СМ к ФИИ ($\Delta\nu \approx -1900 \text{ см}^{-1}$) много больше сдвига полосы $S_0 \rightarrow S_1$ ($\Delta\nu \approx -640 \text{ см}^{-1}$). Соответствующие сдвиги коротковолновых полос составляют $\Delta\nu \approx -700 \text{ см}^{-1}$ (КП1) и $\Delta\nu \approx +70 \text{ см}^{-1}$ (КП2). Таким образом, изомерная перестройка молекулы существенно больше влияет на относительное положение термов S_0 и S_n цепи сопряжения (сдвиг $\Delta\nu \approx -2500 \text{ см}^{-1}$ при переходе от СМ к ФИИ), чем на термы ядер, что коррелирует с моделью существования подсистем энергетических термов метиновой цепи и ядер в ПК.

Литература

- [1] Разумова Т. К. — Опт. и спектр., 1983, т. 55, в. 2, с. 297.
- [2] Foussier J. P., Lougnot D. J., Faure J. — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, N 2, p. 189.
- [3] Калитеевская Е. Н., Разумова Т. К. — Опт. и спектр., 1977, т. 43, в. 4, с. 671.
- [4] Богданов В. Л. — Опт. и спектр., 1984, т. 56, в. 3, с. 441.
- [5] Калитеевская Е. Н., Разумова Т. К. — Опт. и спектр., 1980, т. 48, в. 3, с. 490; 1980, т. 48, в. 2, с. 290.
- [6] Тихонов Е. А., Пржонская О. В., Шпак М. Т. — В кн.: Квантовая электроника. Киев, 1976, т. 10, с. 92.
- [7] Sato H., Kawasaki M., Kasatani K. — Chem. Phys., 1984, v. 83, N 3, p. 451.
- [8] Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., 1959.
- [9] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977, с. 14.

Поступило в Редакцию 22 мая 1985 г.

ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Свешников А. Г., Фурман Ш. А., Тихонравов А. В., Янин С. А.

Наиболее адекватной физической сущности задач синтеза многослойных оптических покрытий является вариационная постановка этих задач, сводящая их решение к задаче или последовательности задач минимизации некоторых функционалов (оценочных функционалов) [1, 2]. Основные трудности практического решения задач синтеза оптических покрытий в рамках вариационной постановки связаны с многоэкстремальностью подлежащих минимизации функционалов. Многоэкстремальность оценочных функционалов приводит к необходимости затрачивать зачастую очень большое время счета на поиск решения, реализующего с достаточной степенью точности требуемые спектральные свойства покрытия, поэтому значительные усилия в работах последних лет по синтезу оптических покрытий были направлены на построение эффектив-