

Таким образом, как и в случае вращательного резонанса при квантовом описании вращения, интерференционный эффект при сложении амплитуд рассеяния (1), соответствующих виртуальным состояниям  $v=0$  и  $v=1$ , в области колебательного резонанса при классическом описании вращения молекулы приводит к дисперсии  $\rho$  и  $P$ .

Формула (2) передает общий ход наблюдавшихся зависимостей  $\rho(\omega_\phi)$  в области  $|\omega| \leq \Delta$ , однако количественное сравнение, особенно для максимальных значений  $\rho$ , как отмечается в [6], приводит к расхождениям. Это, по-видимому, связано с влиянием факторов, которые не учитываются в принятой простой модели рассеивающей молекулы. В [6] показано, например, что величина  $\rho$  в этой области  $\omega$  очень чувствительна к действию неоднородно уширяющих возмущений.

Рассмотрим влияние на дисперсию  $\rho$  и  $P$  недиагональных элементов матрицы нерadiационного затухания подуровней  $v=0$  и  $v=1$ :  $\gamma_{\gamma_{n0}, n1} = \gamma_{n0, n0} = \tilde{\gamma}$ .

Для принятой модели молекулы с учетом  $\tilde{\gamma}$  по формуле (13) работы [8] (см. также [9]) получаем

$$(\bar{a}_{\rho\sigma})_{01} = (M_\zeta)_{00}^{n0} (M_\eta)_{00}^{n1} \times \\ \times \frac{(\omega - \Delta + i\gamma)(\sigma\zeta) + (\omega + \Delta + i\gamma)(\sigma\zeta)(\rho\eta) - i\tilde{\gamma}k^{-1}(\sigma\zeta)(\rho\zeta)}{\hbar(\omega - \Delta + i\gamma)(\omega + \Delta + i\gamma) + \hbar\tilde{\gamma}^2}, \quad (4)$$

где  $\rho, \sigma = X, Y, Z$  — оси декартовой системы координат, относительно которой молекула занимает произвольную ориентацию;  $(\sigma\eta)$  и т. д. — направляющие косинусы между осями  $\sigma$  и  $\eta$  и т. д.;  $k \equiv (M_\eta)_{00}^{n1} / (M_\zeta)_{00}^{n0}$  и предполагается, что  $\omega_{n0} \gg \Delta$ .

Используя (4), после обычных вычислений получаем

$$\rho(\omega) = \frac{3(\omega^2 + \gamma^2) + 5\Delta^2 + \tilde{\gamma}^2(k^2 + k^{-2} - 1)}{4(\omega^2 + \gamma^2) + \tilde{\gamma}^2(3k^2 + 3k^{-2} + 2)}, \quad (5)$$

$$P(\omega) = \frac{\omega^2 + \gamma^2 + 5\Delta^2 + \tilde{\gamma}^2(2k^2 + 2k^{-2} + 3)}{6(\omega^2 + \gamma^2) + 2\tilde{\gamma}^2(k^2 + k^{-2} - 1)}. \quad (6)$$

Зависимости  $\rho(\omega)$  и  $P(\omega)$  по (5) и (6) при  $\Delta = 5\gamma$ , как это приблизительно имеет место в порфиринах, приведены на рисунке. По оси абсцисс отложены значения  $|\omega|$  в единицах  $\gamma$ .

Как видно из рисунка, недиагональность матрицы затухания для рассмотренной модели молекулы приводит к уменьшению значений  $\rho$  и  $P$  в области  $|\omega| \simeq 0$ , ослабляя тем самым зависимость  $\rho$  и  $P$  от  $\omega$ .

Таким образом, при интерпретации наблюдаемых зависимостей  $\rho(\omega_\phi)$  и  $P(\omega_\phi)$  следует иметь в виду влияние недиагональных элементов матрицы затухания. Отметим, что это влияние, как видно из сравнения (5), (6) с результатами работы [9], может сказываться сильнее на  $\rho$  и  $P$ , чем на форме спектра поглощения.

Благодарю П. П. Шорыгина за обсуждение затронутых здесь вопросов.

#### Литература

- [1] В. А. Морозов, *Опт. и спектр.*, 18, 198, 1965.
- [2] В. А. Морозов, *Опт. и спектр.*, 19, 35, 1965.
- [3] T. G. Spiro, T. C. Streckas. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69, 2622, 1972.
- [4] A. Warshel. *Chem. Phys. Lett.*, 43, 273, 1976.
- [5] O. S. Mortensen. *Chem. Phys. Lett.*, 30, 406, 1975.
- [6] O. S. Mortensen. *Chem. Phys. Lett.*, 43, 576, 1976.
- [7] И. В. Александров, Н. М. Беляевская, Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, В. Г. Маслов. *ЖЭТФ*, 68, 1274, 1975.
- [8] В. А. Морозов, П. П. Шорыгин. *Опт. и спектр.*, 20, 214, 1966.
- [9] В. А. Морозов. *Опт. и спектр.*, 21, 145, 1966.

Поступило в Редакцию 7 февраля 1978 г.

УДК 539.194

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫЖИГАНИЯ ПРОВАЛОВ ДЛЯ СОПОСТАВЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИЙ СОСТОЯНИЙ 0—0 И 0—1 В СИСТЕМАХ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЙ ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА

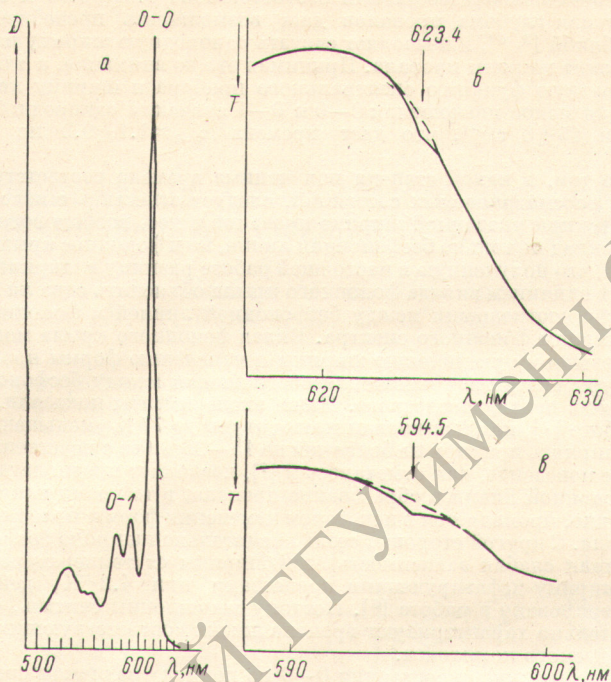
В. Г. Маслов

В последнее время было обнаружено явление выжигания провалов в спектрах поглощения органических соединений под действием монохроматического облучения растворов или смешанных кристаллов при гелиевых температурах [1-3]. Рядом ав-



торов [4-6] исследовались возможности применения этого явления, позволяющего определять однородные ширины бесфононных линий, для изучения времен релаксаций молекул в возбужденных состояниях. В одной из наших работ [7] метод выжигания провалов был применен для изучения процесса внутрикомплексного фотопереноса электрона. В этой работе изучалась система (комплекс Zn-этиопорфирина с пиридинанионом), у которой в отличие от систем, рассматриваемых в остальных работах, именно процесс, ответственный за образование провала, т. е. фотоперенос электрона, определяет времена релаксации возбужденных состояний, существенно изменяя их по сравнению с временами, характерными для изолированных молекул. Это находило свое проявление в значительно большей ширине провалов ( $44 \text{ см}^{-1}$  в 0-0-полосе, что соответствует времени  $0.24 \text{ пс}^1$ ), чем это наблюдалось в других работах.

В настоящей работе мы попытались выяснить вопрос о возможном влиянии возбуждения молекулярных колебаний на процесс внутрикомплексного фотопереноса



Спектры поглощения комплекса Cd-этиохлорина с димером анион-радикала пиридина в смеси тетрагидрофурана с эфиром (1 : 1) при 4.2 К.

a — исходный спектр комплекса (без облучения); б — запись спектра в области 0-0-полосы поглощения после облучения линией ртути 623.4 нм в течение 15 мин.; в — запись спектра в области полосы 593 нм после облучения линией неона 594.5 нм в течение 180 мин. Штриховой линией показан «восстановленный» контур полос поглощения (см. текст).

электрона в системах, подобных изучавшейся в работе [7]. Такое влияние, в принципе, возможно, поскольку, согласно приведенной оценке, время жизни возбужденного состояния в таких системах меньше приводимых в литературе времен колебательных релаксаций в электронно-возбужденном состоянии при низких температурах [4, 5, 8], и система, вероятно, претерпевает фотопревращение, еще сохраняя тот избыток колебательной энергии, который она получила при возбуждении. Для изучения данного вопроса было решено сравнить по ширине провалы, получаемые облучением в полосе поглощения 0-0 и в одной из полос 0-1.

В качестве объекта был выбран комплекс Cd-этиохлорина с димером анион-радикала пиридина, претерпевающий, как и аналогичные комплексы Zn-порфиринов [7, 9], в замороженном стеклообразном растворе эффективное фотопревращение с образованием анион-радикала Cd-этиохлорина. Для измерения спектров поглощения применялась установка на основе монохроматора МДР-3, аналогичная описанной в работе [7]. Облучение в 0-0-полосе производилось линией ртути 623.4 нм, выделяемой из света

<sup>1</sup> Автор приносит извинение за ошибку, допущенную в работе [7], в которой в формулу, связывающую время релаксации с шириной линии, вместо полной ширины подставлялась половинная, что привело к вдвое завышенному значению времени. Правильный результат:  $\tau = 0.24 \pm 0.03 \text{ пс}$ .



лампы ПРК-4 комбинацией стеклянных и специальных жидкостных фильтров. В качестве 0—1-полосы была выбрана достаточно хорошо разрешенная полоса поглощения с максимумом 593 нм (см. рисунок, а), соответствующая вибронному переходу с возбуждением колебания  $\sim 720 \text{ см}^{-1}$ , являющегося характерным колебанием хлоринов [10]. Облучение в этой полосе производилось линией неона 594,5 нм, выделяемой комбинацией фильтров из света тиратрона МТХ-90. Облучение образца и спектральные измерения производились при температуре 4.2 К.

Результаты экспериментов представлены на рисунке. Провалы проявляются вполне отчетливо, хотя из-за слабости источников требовались довольно длительные экспозиции. Ширина провалов определялась путем сложения экспериментально полученного после облучения контура спектральной кривой с лоренттовским контуром, ширина которого подбиралась таким образом, чтобы форма полосы, получаемой в результате сложения, была максимально близкой к исходной. Полученные значения ширины провалов в 0—0- и 0—1-полосах составили соответственно  $0.54 \pm 0.09$  и  $1.13 \pm 0.20$  нм. Малая относительная глубина провалов дает возможность пренебречь уширением, связанным с глубиной [3, 6], и позволяет считать однородную ширину полосы поглощения равной половине ширины провала. Принимая это во внимание, а также вводя поправки на аппаратную функцию спектрального прибора и ширину линий возбуждения, получаем для полос поглощения 0—0 и 0—1 значения однородной ширины соответственно  $5 \pm 1$  и  $15 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ , что дает времена  $\tau_{0-0} = 1.1 \pm 0.2 \text{ пс}$  и  $\tau_{0-1} = 0.35 \pm 0.07 \text{ пс}$ .

К вопросу о том, в какой степени полученные времена соответствуют реальным временам жизни рассматриваемых состояний, следует отнестись с известной осторожностью, поскольку при указанной ширине провалов в нее, вообще говоря, может вноситься некоторый вклад не только бесфононная линия, но и фононное крыло. Необходимо, однако, заметить, что полученную в настоящей работе разницу в ширине провалов в полосах 0—0 и 0—1 влиянием вклада фононного крыла объяснить едва ли возможно, учитывая постоянно соотношение между бесфононной линией и фононным крылом [11] и постоянство ширины фононного спектра. Вклад фононного крыла мог бы быть обнаружен по существенному увеличению ширины и изменению формы провала при повышении температуры вследствие изменения соотношения между бесфононной линией и фононным крылом в пользу последнего. Наши эксперименты показали, что оба провала, как и в работе [7], при повышении температуры до 77 К уменьшаются по глубине в 2—4 раза, уширяясь при этом не более чем на 15—25% без существенного изменения формы. Подобное поведение, как отмечалось в [7], позволяет предполагать преобладающий вклад бесфононной линии в образование провала, в то время как вклад фононного крыла, возможно, проявляется в некотором изменении формы полосы поглощения за пределами провала. С другой стороны, столь значительная ширина бесфононной линии, а также отмеченная слабая зависимость этой ширины от температуры не позволяют объяснить эту ширину дефазированными процессами при 4.2 К, действие которых было продемонстрировано в работе [6]. Поэтому мы склонны считать, что полученные времена действительно характеризуют времена жизни соответствующих возбужденных состояний исследуемого комплекса.

Полученное время жизни состояния 0—0 по порядку величины соответствует времени жизни аналогичного состояния комплекса, исследованного в работе [7], и, вероятно, как и там, определяется скоростью конверсии этого состояния в состояние с переносом заряда. Состояние 0—1, как видно из приведенных данных, имеет вдвое более короткое время жизни, чем состояние 0—0. Если попытаться объяснить это сокращение времени жизни действием колебательных релаксаций, то последним, как нетрудно видеть, пришлось бы приписать время  $\tau_{\text{пол.}} = 0.55 \text{ пс}$ , что заметно короче встречающихся в литературе времен для ароматических и тетрапиррольных соединений при низких температурах [4, 5, 8]. Для этих времен в случае тетрапиррольных соединений может быть дана нижняя граница на основании литературных данных по низкотемпературным квазилинейчатым спектрам поглощения. Так, для Zn-порфина в *n*-октане при 15 К ширины вибронных линий в области первого электронного перехода составляли  $4 \text{ см}^{-1}$  [12], откуда следует:  $\tau_{\text{пол.}} > 1.3 \text{ пс}$ . По этой причине мы считаем, что обнаруженное здесь сокращение времени жизни состояния 0—1 по сравнению с состоянием 0—0 едва ли может быть объяснено только колебательными релаксациями. По нашему мнению, это сокращение, хотя бы частично, может быть обусловлено увеличением скорости конверсии в состояние с переносом заряда вследствие имеющегося у молекулы избытка колебательной энергии.

#### Литература

- [1] В. М. Харламов, Р. И. Персонов, Л. А. Буковская. *Опт. Commun.*, **12**, 191, 1974.
- [2] А. А. Гороховский, Р. К. Каарли, Л. А. Ребане. *Письма ЖЭТФ*, **20**, 474, 1974.
- [3] В. М. Харламов, Р. И. Персонов, Л. А. Буковская. *Опт. и спектр.*, **39**, 240, 1975.
- [4] H. de Vries, D. A. Wiersma. *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 91, 1976.
- [5] А. А. Гороховский, Л. А. Ребане. *ФТТ*, **19**, 3417, 1977.
- [6] S. Voelker, R. M. Macfarlane, A. Z. Genack, H. P. Trommsdorff, J. H. van der Waals. *J. Chem. Phys.*, **67**, 1759, 1977.



- [7] В. Г. Маслов. Опт. и спектр., 43, 388, 1977.  
 [8] K. Rebane, P. Saari. J. Luminescence, 12/13, 23, 1976.  
 [9] Р. П. Евстигнеева, В. Г. Маслов, А. Ф. Миронов, А. Н. Сидоров. Биофизика, 16, 999, 1971.  
 [10] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, 517. «Наука и техника», Минск, 1968.  
 [11] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, 232. «Наука», М., 1968.  
 [12] G. J. Aropowitz, M. Gouterman. J. Mol. Spectr., 64, 267, 1977.

Поступило в Редакцию 13 февраля 1978 г.

УДК 534 : 535

## ДВУХКООРДИНАТНЫЙ АКУСТООПТИЧЕСКИЙ ДЕФЛЕКТОР, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЙ РАЗРЕШЕНИЕ $32 \times 32$ ПОЗИЦИЙ

Л. Н. Магдич, М. И. Митькин,  
 В. Н. Сасов и П. И. Шницер

Число позиций, разрешаемых акустооптическим дефлектором, определяется диапазоном частот управляющего сигнала, в котором он работает, и диаметром светового луча, падающего на акустооптический элемент. Увеличение частотного диапазона

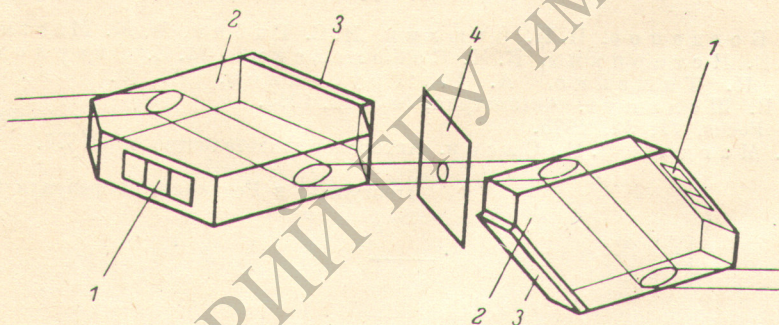


Рис. 1. Оптическая схема дефлектора (показаны только падающие и дифрагированные лучи).

1 — пьезопреобразователь, 2 — акустооптический элемент, 3 — звукопоглотитель, 4 — полуволновая пластина.

обычно ограничивается рядом факторов, таких как затухание звука, появление луча второго порядка в области движения луча первого порядка, понижение эффективности. Поэтому в конструкциях приборов, описанных в литературе, используются оптические формирующие системы. Формирующая оптика позволяет получить большое число позиций, но при этом уменьшается быстродействие и растут габариты прибора [1, 2].

В описываемом двухкоординатном дефлекторе расширение луча в плоскости дифракции достигается при падении луча под углом Брюстера на акустооптический элемент. Акустическая волна направлена так, что одновременно выполняется условие Брэгга. Дифрагированный луч выходит из акустооптического элемента также под углом, близким к углу Брюстера [3], и имеет круговое сечение.

На рис. 1 приведена оптическая схема дефлектора. Каскады вертикального и горизонтального отклонений выполнены одинаково. Расположенная между ними полуволновая пластина поворачивает плоскость поляризации излучения, дифрагированного первым каскадом, на  $90^\circ$ .

Дефлектор рассчитан на работу с лазером ЛГ-36, имеющим луч диаметром 1.6 мм, с дифракционной расходимостью и с длиной волны 0.63 мкм. Акустооптические элементы изготовлены из монокристаллов  $\text{PbMoO}_4$ . Продольные акустические колебания возбуждаются пьезопреобразователем из  $\text{LiNbO}_3$   $36^\circ$  Y-среза, присоединенным к зву-