

в растворах. С помощью примеси можно обнаружить структурные переходы в таких растворах, в которых без примеси добавочные максимумы рассеяния света не проявляются. Так, например, в системе ацетонитрил—вода при помощи добавки антрацена нами было установлено наличие структурного фазового перехода при концентрации 0.08—0.09 мол. доли ацетонитрила [5].

Литература

- [1] А. Ю. Шаулов, Н. И. Андреева, А. Г. Склярова, А. Л. Бучаченко, Н. С. Ениколопян, Ю. Х. Шаулов. ЖЭТФ, 63, 157, 1972.
- [2] Э. П. Куликова, М. Ф. Вукс. Вестн. ЛГУ, № 4, 140, 1978.
- [3] М. Ф. Вукс, Л. В. Шурупова. Опт. и спектр., 40, 154, 1976.
- [4] W. Veer, D. J. Jolly. Opt. Comm., 11, 150, 1974.
- [5] М. Ф. Вукс, Э. П. Куликова, Л. В. Шурупова. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Изд. ЛГУ, в. 4, 65, 1979.

Поступило в Редакцию 7 декабря 1979 г.

УДК 539.184.27 : 539.19

ЭФФЕКТ ШТАРКА В ПОЛОСЕ СОРЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

Н. В. Дубинин и А. Т. Вартамян

Вблизи границы между видимой и ультрафиолетовой областями спектра у большинства порфиринов в поглощении наблюдается мощная электронная полоса Соре, которая значительно превосходит по интенсивности полосу поглощения видимой области спектра. В литературе долгое время велась оживленная дискуссия относительно природы оптических спектров порфиринов и, в частности, полосы Соре [1-8]. Непротиворечивая схема энергетических уровней порфиринового кольца была предложена в [6-8]. Согласно этой схеме, полосе Соре молекул порфиринов симметрии D_{4h} сопоставляется разрешенный электронный переход в двукратно вырожденное состояние: $A_{1g} \rightarrow E_u$. У молекул более низкой симметрии D_{2h} эта полоса связывается с двумя разрешенными переходами ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ и $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$), имеющими очень близкие частоты, и поляризованными взаимно перпендикулярно [6-8]. В связи с этим изучение эффекта Штарка (ЭШ) на полосе Соре представлялось нам весьма интересным как с позиции использования нового, более чувствительного спектрального метода для выяснения природы этой полосы, так и с точки зрения определения электрических параметров возбужденных состояний (B_{2u} и B_{3u}), переходы в которые соответствуют полосе Соре [6-8].

Объектом исследования был выбран α , β , γ , δ -тетрафенилпорфин (ТФП). Молекулы ТФП имеют симметрию D_{2h} . Исследовались как молекулярные растворы ТФП в полистироле, так и твердые слои ТФП. В последнем случае сначала на подложку наносился концентрированный раствор ТФП в хлороформе, а после испарения растворителя на подложке образовывалась твердая пленка ТФП. Подробнее методика приготовления образцов, регистрации и обработки экспериментальных данных описана в [9, 10].

Твердые молекулярные растворы. На рис. 1 приведен спектр оптической плотности (D) и эффекта Штарка ($-\Delta T/T$) раствора ТФП в полистироле. Как видно из рис. 1, в районе максимума $\tilde{\nu}_{\max} = 23641 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{\max} = 423 \text{ нм}$) полоса Соре не имеет никаких особенностей. Однако в спектре ЭШ именно в районе максимума наблюдается характерная особенность, свидетельствующая о сложной природе этой полосы: она имеет две компоненты с несколько отличными величинами полевого сдвига в длинноволновую сторону. Из спектра ЭШ можно оценить положения мак-

симумов этих полос — 23 419 и 23 923 см^{-1} (427 и 418 нм соответственно). Изменение поляризуемости молекул ТФП (среднее по двум компонентам) при оптических переходах, соответствующих полосе *Sore*, составляет $\Delta\alpha = \alpha_{\text{возб.}} - \alpha_{\text{осн.}} = +(8 \pm 2) \text{ \AA}^3$.

Таким образом, данные по ЭШ свидетельствуют о том, что молекулы ТФП остаются бездипольными и лишь увеличивают свою поляризуемость при переходе в рассматриваемые возбужденные состояния. При этом величина $\Delta\alpha_{\text{Sore}} = 8 \text{ \AA}^3$ оказалась меньше соответствующего значения $\Delta\alpha(\text{III}) = \Delta\alpha(\text{IV}) = +(21 \pm 2) \text{ \AA}^3$, полученного нами на полосах III, IV видимой области спектра [11]. Этот факт является несколько необычным с традиционной точки зрения, согласно которой с увеличением энергии

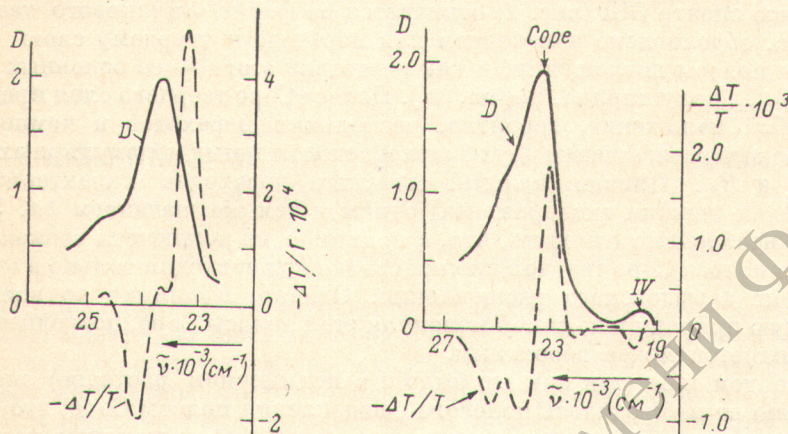


Рис. 1. Спектр (полоса *Sore*) оптической плотности (D) и квадратичного эффекта Штарка ($-\Delta T/T$) твердого молекулярного раствора $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилпорфина в полистироле.

Толщина пленки $d=87$ мкм, напряжение $U_{\text{эфф.}}=3000$ В. $\Delta T/T \equiv (T_E - T_0)/T_0$ — отношение изменения температуры при наложении поля E к температуре без поля.

Рис. 2. Спектр оптической плотности (D) и квадратичного эффекта Штарка ($-\Delta T/T$) твердого слоя $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилпорфина.

Толщина образца $d=0.09$ мкм, напряжение $U_{\text{эфф.}}=7.1$ В. IV — полоса IV видимой области спектра.

состояния его поляризуемость должна возрастать. Однако возможны и находят свое квантовомеханическое объяснение случаи, когда имеет место обратная ситуация, а именно меньшее значение поляризуемости вышележащего возбужденного состояния по сравнению с нижележащим (и даже основным) состоянием [9, 12, 13]. Пример с ТФП еще раз подтверждает это.

Наконец, тот факт, что в электрическом поле наблюдается лишь подвижка компонент полосы *Sore* (в длинноволновую сторону), а не дальнейшее ее (полосы *Sore*) расщепление, свидетельствует об отсутствии смешивания электрическим полем двух близкорасположенных ($\Delta\nu \approx 500 \text{ см}^{-1}$) возбужденных состояний. Последнее возможно, если дипольный момент перехода $\mu_{\text{перех.}}$ между этими состояниями мал или вообще равен нулю. В нашем случае оценка дает, что $\mu_{\text{перех.}} \leq 0.5D$, что в пересчете на силу осциллятора эквивалентно $f \leq 1.5 \cdot 10^{-4}$, т. е. в дипольном приближении переход запрещен. Это согласуется с классификацией данных состояний как B_{2u} и B_{3u} [6-8].

Твердые слои. На рис. 2 представлены спектры поглощения и эффекта Штарка твердого слоя ТФП. Из сравнения с рис. 1 видно, что полоса *Sore* твердого слоя отличается от соответствующей полосы полимерного раствора как полушириной, так и положением максимума. Полуширина полосы *Sore* твердого слоя составляет 2200 см^{-1} , что на 1200 см^{-1} больше полуширины в полимерном растворе (о сильном расширении полосы *Sore* твердого слоя ТФП сообщалось также в [14]). Характерным здесь является

также более длинноволновое (примерно на 440 см^{-1}) по сравнению с раствором положение максимума этой полосы: $\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{тв. сл.}} = 23\,201 \text{ см}^{-1}$ (431 нм) при $\bar{\nu}_{\text{max}}^{\text{а-ра}} = 23\,641 \text{ см}^{-1}$ (423 нм). Такое поведение интенсивной полосы Соре при переходе к конденсированному состоянию согласуется с известным фактом, заключающимся в том, что наиболее заметно межмолекулярное взаимодействие должно проявляться на интенсивных переходах [15].

Кривая ЭШ ($-\Delta T/T$) конденсированного слоя (рис. 2) по форме также отличается от соответствующей кривой твердого раствора (рис. 1) и хорошо описывается первой производной ($dD/d\bar{\nu}$) по частоте от контура полосы поглощения. Это означает, что полоса поглощения твердого слоя во внешнем электрическом поле смещается (в длинноволновую сторону) как целое. Вычисленное значение $\Delta\alpha^{\text{тв. сл.}}$ составляет $(4 \pm 2) \text{ \AA}^3$.

То, что спектр ЭШ (рис. 2) отличается по форме от такового твердого раствора, обусловлено изменением при переходе к твердому слою самой природы полосы поглощения, и как следствие этого — ее основных параметров (λ_{max} , полуширина, форма, $\Delta\alpha$). Полоса Соре твердого слоя представляет собой наложение, вероятно, нескольких переходов в компоненты давидовского расщепления двух близкорасположенных молекулярных уровней B_{2u} и B_{3u} . Причем каждый из этих переходов характеризуется (в пределах ошибки эксперимента) одним и тем же значением $\Delta\alpha$. Здесь, правда, необходимо отметить, что, в принципе, не исключена возможность того, что полоса Соре твердой пленки связана с переходом только в одну из компонент давидовского расщепления. Однако, принимая во внимание дублетную природу уже самой молекулярной полосы Соре, последнее нам представляется менее вероятным.

В твердом слое (так как это было и в полимерном растворе) экспериментально не наблюдалось полевого расщепления полосы Соре, что также связано с отсутствием смешивания внешним электрическим полем, но теперь уже — компонент давидовского расщепления агрегата (или кристалла), состоящего из бездипольных молекул ТФП. Причем, неполярность молекул является, как показано в [16], достаточным условием равенства нулю ответственных за смешивание дипольных моментов переходов между компонентами давидовского расщепления.

Таким образом, с помощью модуляционного эффекта Штарка были наблюдаемы два близких по энергии электронно-возбужденных состояния B_{2u} и B_{3u} оптические переходы в которые соответствуют молекулярной полосе Соре. Тем самым подтверждена дублетная природа этой полосы.

Показано, что при переходе в возбужденные состояния B_{2u} и B_{3u} молекулы ТФП остаются бездипольными и лишь увеличивают свою поляризуемость на величину $\Delta\alpha = (8 \pm 2) \text{ \AA}^3$.

Полоса Соре твердых слоев ТФП имеет агрегатную природу: по сравнению с полимерным раствором значительно уширена, смещена в длинноволновую область спектра, характеризуется меньшим значением $\Delta\alpha$. Однако, как и в случае раствора, связана с оптическими переходами в неполярные электронно-возбужденные состояния.

В заключение следует отметить, что данные по ЭШ подтверждают схему энергетических уровней порфиринового кольца, предложенную в [6-8].

Авторы благодарят Л. М. Блинова за полезное обсуждение и С. В. Яблонского за помощь в проведении ряда измерений.

Литература

- [1] W. T. Simpson. J. Chem. Phys., 17, 1218, 1949.
- [2] Е. Рабинович. Фотосинтез, 2, ИЛ, М., 1953.
- [3] Л. А. Блюменфельд. Гемоглобин и обратимое присоединение кислорода. М., 1957.
- [4] J. W. Weigl. J. Mol. Spectr., 1, 133, 1957.
- [5] J. R. Platt. Radiation Biology, 3, 71, N. Y., 1956.
- [6] К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., 10, 737, 1961.
- [7] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. УФН, 79, 173, 1963.

- [8] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука и техника», Минск, 1968.
 [9] Н. В. Дубинин, Л. М. Блинов, С. В. Яблонский. Опт. и спектр., 44, 807, 1978.
 [10] А. Т. Вартамян. ФТП, 1, 1515, 1967.
 [11] Н. В. Дубинин, А. Т. Вартамян. Опт. и спектр., 49, в. 2, 1980.
 [12] Н. В. Дубинин. Опт. и спектр., 43, 368, 1977.
 [13] Н. В. Дубинин, Л. М. Блинов. Фотоника органических полупроводников. «Наукова Думка», Киев, 1978.
 [14] J. W. Weigl. J. Mol. Spectr., 1, 216, 1957.
 [15] А. С. Давыдов. ЖЭТФ, 18, 210, 1948.
 [16] Н. В. Дубинин. Опт. и спектр., 43, 91, 1977.

Поступило в Редакцию 11 декабря 1979 г.

УДК 535.37 : 539.19

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ХЛОРОВИСМУТАТОВ ДИЭТИЛ- И ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

Л. А. Шабалинская и А. П. Мамедов

Исследование физико-химической природы висмутовых центров свечения в галогенидах алкиламмония (ГАА) [1, 2] показало в отличие от активированных щелочно-галлоидных кристаллов хорошую смешиваемость основы и активатора, что позволило перейти к рассмотрению систем ГАА— BiNa_3 в широких концентрационных пределах и предположить возможность существования нового класса люминесцирующих веществ — галогеновисмутатов алкиламмония.

В настоящем сообщении впервые приведены результаты спектрально-люминесцентного исследования двойных солей $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{BiCl}_5$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{BiCl}_4$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{BiCl}_5$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{BiCl}_6$, которые были получены при выпаривании подкисленных водных растворов исходных компонентов BiNa_3 и ГАА, взятых в стехиометрических соотношениях.

Синтезированные соединения идентифицировались методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Методика спектральных измерений описана в предыдущих работах [2, 3].

Полученные спектрально-люминесцентные характеристики двойных солей, как видно из рисунка, оказались подобны данным, полученным для соответствующих систем с малыми концентрациями висмута: ГАА— Bi . Это подобие позволило связать природу висмутовых центров в ГАА— Bi с галогенидными комплексами висмута типа $[\text{BiCl}_{3+x}]^{x-}$ (где $x=1, 2, 3$), которые в двойных солях составляют анионную подрешетку. Спектры поглощения двойных солей тоже показали между собой большое сходство, проявляя полосы поглощения в областях 340—330, 250 и 220—213 нм. При аналогии с литературными данными [4—8] оказалось возможным соотнести их с электронными переходами в свободном ионе висмута: $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ (А-полоса), $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ (В-полоса), $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ (С-полоса) соответственно.

Люминесценция исследовалась при возбуждении в области А-полосы поглощения (340—330 нм) в интервале температур 80—300 К. Наиболее интенсивное свечение наблюдалось в $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{BiCl}_6$, концентрация висмута в котором составляет 25.4 мол. %. Максимум полосы люминесценции последнего находится при 415 нм. В области возбуждения этой полосы, как видно из рисунка (а, 1), наблюдается провал, соответствующий максимуму А-полосы поглощения. Поскольку это явление отсутствует в спектре образца с меньшей концентрацией висмута (1 мол. %), его можно приписать приповерхностным явлениям, связанным с малой глубиной проникновения возбуждающего света в максимуме полосы поглощения. При