

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1990.2.09>

Изв. АН Эстонии. Физ. Матем., 1990, 39, № 2, 152—155

УДК [539.219.1 : 535.217] : 535.34

Евгений МАЛКИН

ВЛИЯНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ ПРИМЕСИ НА ОПТИЧЕСКУЮ ТОЛЩИНУ ОБРАЗЦА

Yevgeni MALKIN. LISANDITE FOTOINDUTSEERITUD UMBERORIENTEERUMISE MOJU OBJEKTI OPTILISELE PAKSUSELE

Yevgeni MALKIN. PHOTOINDUCED SPATIAL REORIENTATION OF IMPURITIES: INFLUENCE ON OPTICAL DENSITY

(Представил К. К. Ребане)

1. Введение

В экспериментах по фотовыжиганию спектральных провалов (ФСП) [1, 2] в случае действия механизма выжигания, связанного с поворотом молекулы (или с поворотом ее фрагмента, эквивалентным повороту молекулы как целого), фотопродукт спектрально перераспределяется по исходной неоднородной полосе. Это происходит, например, при внутримолекулярной фототаутомеризации, наблюдаемой в безметалльных симметричных порфиринах [3], заключающейся в перемещении двух центральных протонов в центре порфиринового кольца. При подобной статистической спектральной идентичности фотопродукта и исходной молекулы, интегральная оптическая плотность (площадь спектра поглощения) должна, в принципе, сохраняться. Однако поворот молекулы (или ее фрагментов) на большие углы ведет к уменьшению усредненной по всем центрам проекции дипольного момента перехода на плоскость падающего света из-за неравной вероятности поглощения индуцирующего поворот кванта света по-разному ориентированными центрами. При этом, как отмечается в работах по ФСП поляризованным светом [4–6], интегральное поглощение «выжженных» исходных молекул превышает интегральное поглощение фотопродукта (при измерении результирующего спектра светом той же поляризации, которая была использована при выжигании). Наиболее общее изложение проблемы взаимодействия света различной поляризации и системы переориентирующихся центров содержится в [7].

При воздействии на неоднородную полосу широкополосным неполяризованным («белым») облучением наблюдается аналогичный эффект [8]: происходит уменьшение оптической плотности образца из-за достижения равновесного состояния взаимных переходов (молекула → фотопродукт и обратно) при переходе большей части центров в состояние наименьшего поглощения. Ввиду частого использования широкополосного освещения для светового восстановления выжженных образцов,

для исследования механизмов выжигания [9], и при работе фильтров пропускания на основе ФСП [10] приведем ниже количественную оценку уменьшения оптической плотности при воздействии на систему переориентирующихся центров неполяризованным «белым» светом.

2. Модель, обсуждение результатов

Используем модель, в которой центры могут находиться в одной из двух конформаций, которым соответствуют разные ориентации вектора дипольного момента перехода \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 и разные частоты бесфононных линий (БФЛ) перехода. Начальное распределение центров по частотам и ориентациям считаем независимым. В предположении отсутствия корреляции между возможными для данной примеси пространственными ориентациями и частотами БФЛ переходов в этих ориентациях интенсивность полосы поглощения меняется во всех спектральных точках одинаково, поэтому в дальнейшем рассматриваем изменение оптической плотности на одной произвольной частоте.

Примем систему координат (рис. 1), ось y которой совпадает с направлением распространения света (плоскость zx — плоскость падающего неполяризованного света). Рассмотрим примесный центр, помещенный в начало координат. Пусть одно из двух возможных положений вектора дипольного момента (\mathbf{d}_1) составляет угол θ с осью z . Второе возможное положение (\mathbf{d}_2) составляет с вектором \mathbf{d}_1 угол α , величина которого зависит от конкретного механизма выжигания в данной системе. Среднее поглощение всех примесей, дипольные моменты которых в разных конформациях ориентированы вдоль \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 и которые пребывают в рассматриваемый момент в одном из этих состояний \mathbf{d}_i ($i=1,2$), пропорционально произведению вероятности пребывания центра в этом положении P_i и квадрату проекции вектора дипольного момента на плоскость zx ($d_{zx}^2(i)$).

В дальнейшем считаем объект оптически тонким, т. е. при нахождении суммарного поглощения системы не учитываем распространение и фильтрацию «белого» света в среде. (Переориентации в оптически толстом образце рассмотрены в [8]). В этом случае для нахождения суммарного поглощения достаточно проинтегрировать сумму ($P_1 d_{zx}^2(1) + P_2 d_{zx}^2(2)$) по всем возможным ориентациям векторов \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 . Проинтегрируем эту сумму по углам θ, φ (угол между проекцией вектора \mathbf{d}_2 на плоскость, перпендикулярную \mathbf{d}_1 , и плоскостью ($\mathbf{d}_1 y$), см. рис. 1) и углу между \mathbf{d}_1 и плоскостью zy (на рис. 1 этот угол равен 0). Интеграл по последнему углу вносит лишь коэффициент, пропорциональный $|\cos \theta|$, из-за общей симметрии всей схемы относительно оси распространения света y .

Считая начальное распределение центров по ориентациям однородным, получим начальные вероятности $P_1 = P_2 = 0,5$. После наступления динамического равновесия в процессе перераспределения примесей имеем:

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{zx}^2(2) / (d_{zx}^2(1) + d_{zx}^2(2)), \\ P_2 &= d_{zx}^2(1) / (d_{zx}^2(1) + d_{zx}^2(2)). \end{aligned} \quad (1)$$

Найдем зависимость проекций $d_{zx}(i)$ от углов θ, φ и α :

$$\begin{aligned} d_{zx}^2(1) &= \cos^2 \theta, \\ d_{zx}^2(2) &= \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi + (\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \cos \varphi \sin \theta)^2. \end{aligned} \quad (2)$$

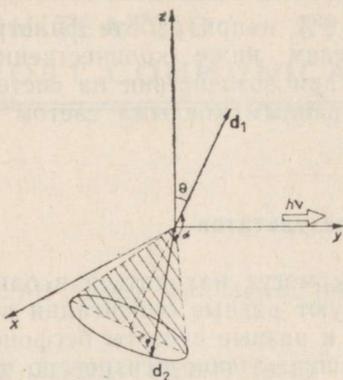


Рис. 1. Две возможные ориентации дипольного момента перехода, угол между которыми составляет α . Примесный центр помещен в начало координат, свет распространяется вдоль оси y . Углы θ и φ — переменные интегрирования (см. текст).

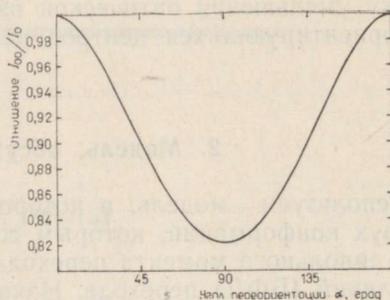


Рис. 2. Зависимость отношения поглощения системы центров, в которой процесс переориентации достиг равновесия, (I_∞) к поглощению системы, находящейся в начальном состоянии (I_0) от величины угла переориентации α .

Формулы (2) обобщают описанную в [8] фототрансформацию в безметалльных порфиринах на случай произвольного угла переориентации α . Как и следовало ожидать, интеграл, соответствующий начальному состоянию системы

$$I_0 = 0,5 \int_0^{2\pi} |\cos \theta| d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (d_{zx}^2(1) + d_{zx}^2(2)) = 16\pi/3 \quad (3)$$

не зависит при однородном начальном распределении от угла α . Интеграл, соответствующий системе, в которой процесс переориентации достиг равновесия, равен;

$$I_\infty = 2 \int_0^{2\pi} |\cos \theta| d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi [d_{zx}^2(1)d_{zx}^2(2)/(d_{zx}^2(1) + d_{zx}^2(2))]. \quad (4)$$

На рис. 2 приведен результат численного расчета зависимости отношения I_∞/I_0 от угла α . Зависимость описывается симметричной кривой с минимумом при $\alpha=90^\circ$ ($\approx 0,82$). Случай $\alpha=180^\circ$ эквивалентен отсутствию переориентаций ($\alpha=0^\circ$) и не ведет к изменению оптической плотности.

Таким образом, в данной работе получена оценка ($I_\infty/I_0 \geq 0,82$) изменения оптической плотности в системе центров, переориентирующихся на произвольный угол, под воздействием неполяризованного белого света.

Автор благодарен К. К. Ребане и Я. Кикасу за внимание к работе и полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zero-Phonon Lines and Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry (ed. O. Sild and K. Haller). Berlin et. al., Springer Verlag, 1988.
2. Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications (ed. W. E. Moerner). Berlin et. al., Springer Verlag, 1987.
3. Соловьев К. Н., Залесский Н. Е., Котло В. Н., Шкирман С. Ф. // Письма в ЖЭТФ, 1973, 17, вып. 9, 463—466.
4. Köhler, W., Breint, W., Friedrich, J. // J. Phys. Chem. 1985, 89, № 12, 2473—2477.
5. Osad'ko I. S., Soldatov, S. L., Jalmukhambetov, A. U. // Chem. Phys. Lett., 1985, 118, № 1, 97—100.
6. Radziszewski, J. G., Burkhalter. F. A., Michl, J. // J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, № 1, 61—65.
7. Michl, J., Thulstrup, E. W. Spectroscopy with Polarized Light. New York, VCH Publishers, 1986.
8. Малкия Е., Кикас Я. Изв. АН Эстонии. Физ. Матем., 1989, 38, № 1, 50—57.
9. Альшиц Е. И., Харламов Б. М., Персонов Р. И. // Ж. прикл. спектроскопии, 1986, 45, № 4, 559—562.
10. Ребане Л. А., Гороховский А. А., Кикас Я. В. А. с. № 1135320 (СССР). Опубл. в Б. И., 1985, № 34.

Институт физики
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
29/IX 1989