

УДК 539.194.27

Олег КОРОТАЕВ*, Евгений ЛЕВЧЕНКО*, Дмитрий ДОНСКОЙ*,
Вадим КОПРАНЕНКОВ***ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРОВАЛОВ
В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ
МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ**

(Представил К. К. Ребане)

Изучен эффект Штарка на динамических провалах в спектрах 12 мезозамещенных тетрабензопорфиринов цинка. Несмотря на D_{2h} -симметрию молекул, обнаружен линейный эффект Штарка. Величины индуцированных дипольных моментов находятся в пределах 0,04—0,65 Д. Высокое значение поляризации провала 1/2 свидетельствует о понижении симметрии молекул в растворе. Изучено влияние насыщения триплетного состояния на электрический профиль провалов в диапазоне интенсивности выжигающего света, превышающего 4 порядка величины. Зависимость ширины профиля Γ_p от интенсивности света I аппроксимируется формулой $\Gamma_p = \Gamma_p^0(1+I/J_0)^{1/2}$, где J_0 определяется молекулярными постоянными. Форма провала описывается с большой точностью лоренцианом во всем диапазоне интенсивностей.

1. Введение

В данной работе полевым методом [1–3] изучены динамические провалы в спектрах мезозамещенных металлокомплексов тетрабензопорфина в ПММА. Динамические провалы [4–6] являются аналогом провалов Беннета, хорошо известных в физике лазеров [7], и обусловлены процессом накопления молекул в триплетном состоянии. Этот процесс приводит также к эффекту насыщения выжигания (ЭНВ) [6, 8, 9], который выражается, в частности, в искажении формы и в уширении провала. В связи с этим представляло интерес установить форму провала при наличии ЭНВ и зависимость его ширины от интенсивности выжигающего света.

Вторая проблема, затронутая в данном сообщении, связана с типом эффекта Штарка, наблюдаемого на провалах. У центросимметричных молекул, к которым относятся и молекулы, изученные в настоящей работе, в свободном состоянии статический дипольный момент отсутствует, что должно привести к квадратичному типу эффекта. Тем не менее в ряде работ наблюдался линейный эффект Штарка для таких молекул. Нами сделана попытка установить, насколько общим является этот вывод и каков возможный механизм наведения дипольного момента в растворах.

2. Электрический профиль и форма провала

В актуальном случае бездипольных молекул в неупорядоченном растворе можно установить простую связь между формой полевой зависимости дна провала и его контуром. Пусть в отсутствие поля наблюдается симметричный провал, который описывается функцией $h(\omega)$, где $\omega = (\nu - \nu_b)/\Gamma$, ν_b — частота выжигающего света, а Γ — ширина

* Московский педагогический государственный университет им. В. И. Ленина. 119435 Москва, Малая Пироговская 29.

провала, которая при наличии ЭНВ может зависеть от интенсивности света J . В электрическом поле E произойдет смещение молекулярной частоты на величину $\Delta\nu$, которая в предположении о линейном характере эффекта Штарка определяется выражением:

$$\Delta\nu = -(\kappa/hc) (\Delta m, E), \quad (1)$$

где Δm — наведенный штарковский дипольный момент, h и c — фундаментальные константы, κ — лоренцов фактор локального поля. Аналогичный сдвиг [3] испытывает аргумент функции $h(\omega)$. В соответствии с этим молекулы в растворе можно условно разбить на ансамбли с фиксированным углом Θ между вектором наведенного дипольного момента и направлением поля. При этом в силу произвольной ориентации дипольного момента относительно молекулярных осей параметр Γ для всех ансамблей оказывается одинаковым. Проводя усреднение по ансамблям, получим для формы провала:

$$H(\omega, f) = (2f)^{-1} \int_{\omega-f}^{\omega+f} h(x) dx, \quad (2)$$

где $f = \kappa \Delta m E / hc \Gamma$ — безразмерная напряженность поля, а $x = \omega - f \cos \Theta$. Функцию $P(f) = H(0, f)$ назовем электрическим профилем провала (ЭПП). С учетом симметричности функции $h(x)$ получим для профиля выражение:

$$P(f) = (f)^{-1} \int h(f) df \quad (3)$$

или

$$h(f) = d/dx (f(P(f))). \quad (4)$$

Кроме усреднения по углам, необходимо также усреднение по величине наведенного дипольного момента. Однако такое усреднение практически не влияет на полевую зависимость дна провала [10] и результат остается в силе, если под Δm понимать среднее значение штарковского дипольного момента. Таким образом, с помощью экспериментально измеренного ЭПП можно восстановить функцию h , описывающую спектральную форму провала, а условие $h(f=1) = h(f=0)/2$ позволяет найти величину $\Gamma_p = \Gamma hc / (\kappa \Delta m)$, которая характеризует ширину ЭПП.

3. Экспериментальные исследования ЭПП

Нами изучены 8 металлокомплексов тетрабензопорфина (ТПБ) в ПММА: Mg-ТПБ и 7 мезозамещенных Zn-ТПБ. Проводились два типа экспериментов — двухполярный, когда выжигание провала происходило в поле $E_b = E$, а зондирование в поле $E_p = -E$, и однополярный, который отличался тем, что зондирование проводилось в поле $E_p = 0$. В первом случае деформация контура провала могла быть связана только с линейным, а во втором — как с линейным, так и с квадратичным эффектом Штарка. Для каждого из восьми соединений ЭПП обоих типов в пределах ошибки эксперимента совпадали (рис. 1), что свидетельствует о линейном характере эффекта Штарка.

Наблюдается влияние интенсивности выжигающего света на форму профиля (рис. 2): по мере роста интенсивности ширина профиля увеличивается, что обусловлено ЭНВ. Все экспериментально полученные профили, как видно из рис. 2, вполне удовлетворительно описываются формулой из [10]:

$$P(f) = (f)^{-1} \operatorname{arctg} f. \quad (5)$$

Подстановка выражения (5) в (4) ведет к лоренцовой форме провала,

что и предполагалось в [10]. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что даже при наличии ЭНВ провал достаточно точно описывается контуром Лоренца.

Измерение ширины экспериментально полученных профилей, подобных представленным на рис. 2, позволило установить закономерность связывающую ширину профиля Γ_p (а также пропорциональную ей ширину провала Γ) с интенсивностью света J . Как видно из рис. 3, экспериментальная зависимость хорошо описывается формулой:

$$\Gamma_p = \Gamma_p^0 (1 + (1 + J/J_0))^{1/2}. \quad (6)$$

Непосредственное измерение спектральной ширины провала, отвечающего одному из ЭПП, позволило определить величину наведенного штарковского дипольного момента Δt и с помощью формулы (6) найти параметр Γ_p^0 и соответствующую однородную ширину БФЛ (таблица).

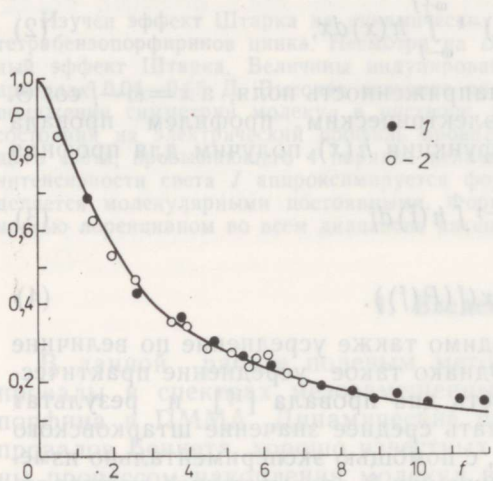


Рис. 1. ЭПП, полученный на растворе мезо $(C_6H_5)_4$ ТБП-Зп в ПММА при 4,2 К ($f = E/\Gamma_p$, $\Gamma_p = 2,17 \times 10^4$ В/см): 1 — двухполярный, 2 — однополярный эксперимент.

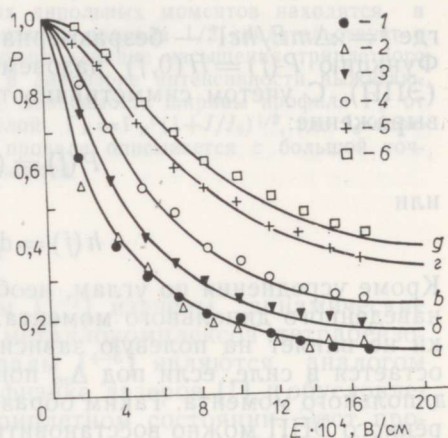


Рис. 2. ЭПП, полученные при разных интенсивностях выжигающего света. Примесь — мезо $(C_6H_5)_4$ ТБП-Зп; J (мВт/см²): 1 — 0,22; 2 — 0,65; 3 — 2,3; 4 — 7,2; 5 — 23; 6 — 65; сплошные линии — расчет по формуле (5) при $\Gamma_p (\times 10^4$ В/см): а — 1,33; б — 1,75; в — 2,67; г — 3,9; д — 5,0.

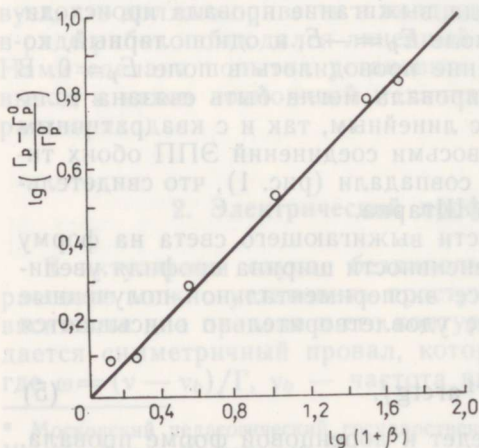


Рис. 3. Зависимость ширины профиля от интенсивности выжигающего света. Примесь — мезо $(CH_3)_4$ ТБП-Зп; точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (6), $\beta = J/J_0$, $J_0 = 65$ мВт/см².

Результаты измерений наведенного дипольного момента, ширины профиля и полуширины БФЛ

N	Структурная формула	Δm , Д	Γ_p^0 , 10^4 В/см	γ , см^{-1}
1	Mg-ТБП	$0,04 \pm 0,02$	1,09	0,03
2	$m(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ Zn-ТБП	$0,2 \pm 0,02$	0,58	0,08
3	$m(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ Zn-ТБП	$0,41 \pm 0,03$	0,5	0,14
4	$m(\text{CH}_3)_4$ Zn-ТБП	$0,37 \pm 0,04$	0,53	0,13
5	$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_4$ Zn-ТБП	$0,25 \pm 0,04$	0,45	0,07
6	$m(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}_6\text{H}_4)_4$ Zn-ТБП	$0,16 \pm 0,04$	0,97	0,1
7	$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ Zn-ТБП	$0,27 \pm 0,04$	0,88	0,16
8	m (пиренил) $_4$ Zn-ТБП	$0,16 \pm 0,04$	0,58	0,07

Поляризация провалов

Одной из причин появления у изученных молекул статического дипольного момента может быть понижение их симметрии в растворах. С целью выяснения этого обстоятельства были предприняты исследования степени поляризации дна провалов. Молекулы, изученные в данной работе, принадлежат к группе симметрии D_{4h} и обладают дважды вырожденным возбужденным уровнем. Их поглощение может быть описано в модели плоского осциллятора. В случае понижения симметрии вырождение должно сниматься, а уровень расщепляться. При этом каждому расщепленному уровню должен соответствовать линейный осциллятор в поглощении.

Проведены измерения глубины провала в свете, поляризованном параллельно H_{\parallel} и перпендикулярно H_{\perp} вектору поляризации выжигающего света. Эти измерения показали, что степень поляризации провала, определяемая выражением

$$P = (H_{\parallel} - H_{\perp}) / (H_{\parallel} + H_{\perp}), \quad (7)$$

зависит от интенсивности света, что связано с ЭНВ [11]. В пределах малых интенсивностей P стремится к значению $1/2$, характерному для линейного осциллятора, тогда как плоский осциллятор характеризуется значением $P=1/7$. Таким образом, эксперимент свидетельствует о расщеплении дважды вырожденного уровня и понижении симметрии изученных молекул в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойленко В. Д., Разумова Н. В., Персонов Р. И. Опт. и спектр., 1982, 52, 4, 580—582.
2. Korotaev, O. N., Surin, N. M., Jurchenko, A. I., Glyadkovsky, V. I., Donskoi, E. I. Chem. Phys. Lett., 1984, 110, 5, 533—535.
3. Коротаев О. Н., Юрченко А. И., Карпов В. П. Опт. и спектр., 1986, 61, 4, 756—760.
4. Авармаа Р. А., Мауринг К. Х. Опт. и спектр., 1976, 41, 4, 670—673.
5. Shelby, R. M., Macjarlane, R. M. Chem. Phys. Lett., 1979, 64, 545.
6. Коротаев О. Н., Донской Е. И., Глядковский В. И., Копраненков В. Н. Опт. и спектр., 1984, 57, 1, 145—147.
7. Bennet, W. R. Phys. Rev., 1962, 126, 2, 580.
8. Гороховский А. А., Кикас Я. В. Ж. прикл. спектр., 1978, 28, 5, 832.
9. Jalmukhambetov, A. U., Osadko, I. S. Chem. Phys., 1983, 77, 247—255.
10. Kador, L., Haarer, D., Personov, R. J. Chem. Phys., 1987, 86, 10, 5300—5307.
11. Osadko, I. S., Soldatov, S. L., Jalmukhambetov, A. U. Chem. Phys. Lett., 1985, 118, 1, 97—100.

Поступила в редакцию
17/1 1991

SÄLKUDE ELEKTRILINE PROFIIL JA POLARISATSIOON METALLOPORFÜRII-NIDE LAHUSTE NEELDUMISSPEKTRITES

On uuritud Starki efekti dünaamilistel sälkudel 12 mesoasendatud Zn tetrabensoporiini spektrites PMMA-s temperatuuril 4,2 K. Kõik uuritud molekulid kuuluvad D_{4h} sümmeetria punktrühma. Neid iseloomustab ergastatud singletse oleku kahekordne kõdumine ja staatilise dipoolmomendi puudumine. Seega peaks aset leidma Starki ruutefekt. Eksperimentaalselt mõõdetud sälgude elektrilised profiilid aga näitavad lineaarset tüüpi efekti olemasolu. Indutseeritud dipoolmomendi suurus erinevatel ühenditel on vahemikus 0,04—0,65 D.

Dipoolmomendi tekkepõhjuste selgitamiseks on mõõdetud sälgude polarisatsioonistme sõltuvus lineaarselt polariseeritud valguse intensiivsuse funktsioonina. Nõrga intensiivsuse piirjuhul andsid mõõtmised tulemuseks 1/2. Leitud väärtus näitab, et molekulide sümmeetria lahuses on vähenenud.

On uuritud tripletse oleku küllastuse mõju sälkude elektrilisele profiilile, muutes põletava valguse intensiivsust rohkem kui nelja suurusjärgu ulatuses. On näidatud, et saadud tulemusi võib lähendada järgmise sõltuvusega profiili laiuse Γ_p ja valguse intensiivsuse J vahel: $\Gamma_p = \Gamma_p^0 (1 + J/J_0)^{1/2}$, kus J_0 on määratud molekulaarkonstantidega. Sälgude kuju on suure täpsusega lähendatav Lorentzi kõveraga kogu intensiivsuste vahemikus.

Oleg KOROTAEV, Yevgeni LEVCHENKO, Dmitri DONSKOI, and Vadim KOPRANENKOV

ELECTRIC PROFILE AND POLARIZATION OF HOLES IN ABSORPTION SPECTRA OF METALLOPORPHYRIN SOLUTION

The present work gives a study of the Stark effect on the dynamic holes in the spectra of 12 mesosubstituted Zn tetrabenzoporphyrins in PMMA at 4.2 K. All the molecules studied belong to D_{4h} point group of symmetry. They are characterised by the double degeneracy of the excited singlet state and by the lack of static dipole moment. So the quadratic Stark effect must take place. However, the experimentally measured electric profile of the hole points to the linear type of the effect. The value of the induced dipole moment is found to be in the range from 0.04 D to 0.65 D for different compounds.

To understand the nature of the dipole moment, the hole's polarisation degree was measured as a function of the linearly polarised burning light intensity. The measurements give the value 1/2 in the low intensity limit. The found value shows that the summery of the molecules in solutions is reduced.

The influence of the triplet state saturation on the electric profile of the holes is studied over the range of 4 orders of magnitude of the burning light intensity. It is shown that the obtained results may be approximated by the following dependence of the profile width Γ_p on the light intensity J : $\Gamma_p = \Gamma_p^0 (1 + J/J_0)^{1/2}$, where J_0 is determined by the molecular constants. The shape of the hole can be approximated with a good accuracy by the Lorentzian curve over the whole range of intensities.