

05;07;12

Нелинейный отклик IVCT-полосы поглощения молибденовой сини и берлинской лазури

© А.А. Бугаев, С.Е. Никитин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 16 августа 2000 г.

Проведены спектрально-временные исследования механизма нелинейного отклика поглощения, обусловленного переносом заряда в соединениях элементов с переменной валентностью. Показано, что фотоиндуцированное изменение поглощения вызвано длинноволновым сдвигом IVCT-полосы. Приводится качественное описание процесса, которое базируется на модели возбуждения трехзонной схемы, каждый уровень которой связан с континуумом.

Оптические переходы, связанные с возбуждением и последующей передачей электрона от сильно- к слабо восстановленному иону (InterValence Charge Transfer — IVCT), наблюдаются в широком классе соединений со смешанной валентностью, включающих переходные металлы (Mn^{+2}/Mn^{+3} , W^{+5}/W^{+6} , Mo^{+5}/Mo^{+6} , Ti^{+3}/Ti^{+4}), элементы пятой и восьмой групп (As^{+3}/As^{+5} , Sb^{+3}/Sb^{+5} , Fe^{+2}/Fe^{+3}), а также их комбинацию ($(Fe^{+2}, Ti^{+4})/(Fe^{+3}, Ti^{+3})$, $(Mn^{+2}, Ti^{+4})/(Mn^{+3}, Ti^{+3})$). Были выполнены обширные исследования оптических свойств, природы химических связей, структуры энергетических уровней этих соединений и динамики фотоиндуцированного переноса заряда [1–9]. Интерес к этим соединениям обусловлен как фундаментальным характером проблемы переноса заряда [4], так и необычными магнитными свойствами этих соединений (молекулярный магнетизм) [10,11]. Дополнительный интерес представляют также результаты недавних исследований [12,13], в которых было обнаружено значительное (до 30%) изменение коэффициента поглощения при пикосекундном возбуждении IVCT-полосы молибденовой сини и его релаксация на пикосекундной шкале времен.

В настоящей работе мы приводим результаты исследований механизма нелинейного отклика IVCT-полосы поглощения в разных соединениях с переменной валентностью (Mo^{+5}/Mo^{+6} , Fe^{+2}/Fe^{+3}) и показы-

ваем, что изменение поглощения обусловлено длинноволновым сдвигом IVCT-полосы, который обсуждается в рамках возбуждения трехзонной схемы.

В экспериментах использовался твердотельный лазер (YAG:Nd³⁺) с пассивной синхронизацией мод и однопроходовой усилитель, которые обеспечивали одиночный импульс длительностью 30 ps с энергией (7–10) mJ на длине волны 1.06 μ при частоте следования 1 Hz. Для расширения спектрального диапазона исследований излучение основной частоты (1.17 eV) преобразовывалось в импульс второй гармоники (2.34 eV), который по схеме "на проход" возбуждал импульс вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в кювете, содержащей водород при давлении 20 ат. Эксперименты проводились с использованием импульса основной частоты (1.17 eV) и пикосекундного ВКР-импульса первой стоксовой компоненты (1.779 eV). Эксперименты были выполнены по методу зондирования с предварительным возбуждением. Импульс разделялся на два импульса, и в канал одного из них вводились переменная линия задержки и атенюатор (полуволновая пластина и призма Глана), который обеспечивал отношение интенсивностей возбуждающего и зондирующего импульсов равным 1000:1. Импульсы сводились под углом 10° в объеме кюветы толщиной 1 mm, содержащей раствор исследуемого соединения. Система регистрации была настроена таким образом, что данные принимались только для отношения энергии второй гармоники к энергии основной частоты, находящегося в пределах $\pm 5\%$ изменения средней величины.

Для общности результатов исследований и возможности их сравнительного анализа в экспериментах использовались два типа соединений, обладающие IVCT-переходами, а именно молибденовая синь (водный раствор гептамолибдата аммония тетрагидрата $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, концентрации которых составляли 0.027 и 0.071 mol \cdot dm⁻³ соответственно) и берлинская лазурь (водный раствор солей $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и трехвалентного железа FeCl_3 с концентрациями $4.35 \cdot 10^{-3}$ и $5.77 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot dm⁻³ в кислой среде (HCl) при pH = 2). Восстановление раствора гептамолибдата $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$, приводящее к его синей окраске, достигалось путем облучения ультрафиолетовым светом (365 nm). Экспозиция менялась таким образом, чтобы получить значение коэффициента поглощения в пике IVCT-полосы, близкое к аналогичной величине берлинской лазури. Типичные спектры IVCT-полосы поглощения описанных растворов приведены на рис. 1.

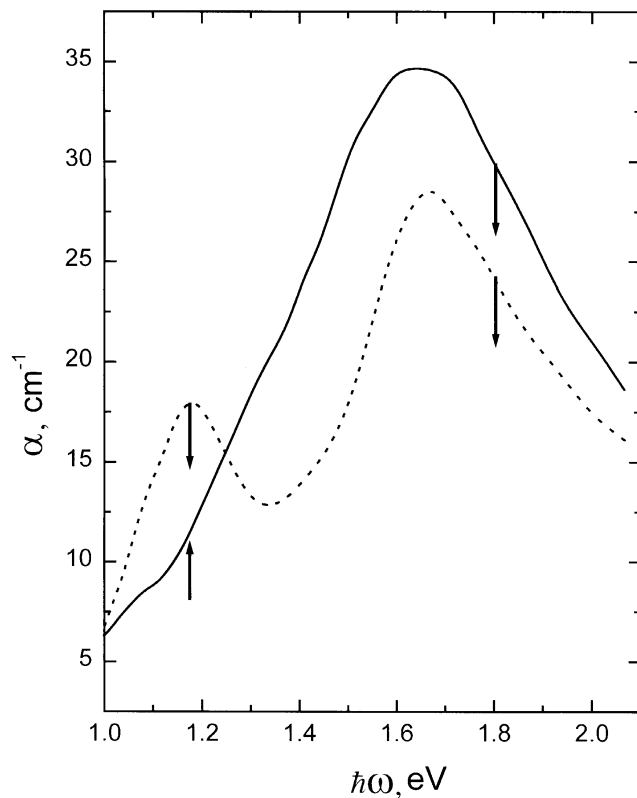


Рис. 1. Спектр поглощения $\alpha = f(\hbar\omega)$ IVCT-полосы для молибденовой сини (пунктир) и берлинской лазури (сплошная кривая). Стрелками обозначены длины волн возбуждающего импульса. Направление стрелок (вверх-вниз) указывает знак изменения поглощения (увеличение-уменьшение).

Как видно, для берлинской лазури переходы с переносом заряда образуют полосу поглощения, центрированную при энергии 1.65 eV, причем неравномерный характер уменьшения поглощения по левому краю полосы ясно свидетельствует о наличии у нее субструктуры. В то же время для молибденовой сини IVCT-переходы образуют полосу поглощения, содержащую два пика при энергии 1.65 и 1.18 eV.

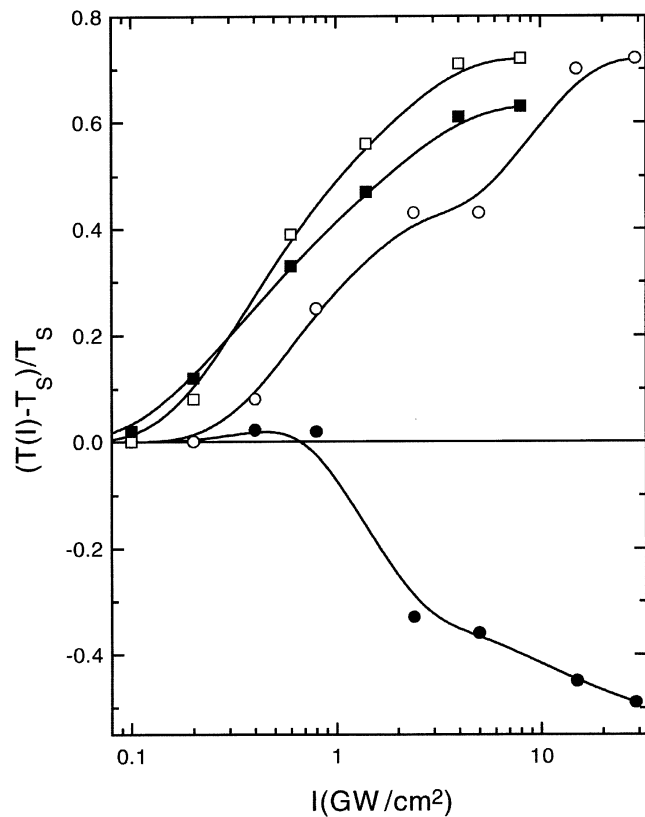


Рис. 2. Зависимость пропускания $(T(I) - T_S)/T_S$ как функция интенсивности возбуждающего импульса для молибденовой сини (открытые символы) и берлинской лазури (сплошные символы). Энергии кванта возбуждения равны $\hbar\omega_L = 1.779$ eV (квадрат) и $\hbar\omega_L = 1.17$ eV (кружок) соответственно.

Согласно исследованиям [14], эти два пика отвечают двум частично перекрывающимся полосам поглощения, которые обусловлены двумя типами переходов с переносом заряда между ионами Mo^{+5} и Mo^{+6} , различающимися видом концевых и угловых связей Mo-O в октаэдре MoO_6 .

Для каждого раствора исследования включали два сорта измерений. Во-первых, измерялась зависимость пропускания возбуждающего импульса как функция его интенсивности. Во-вторых, измерялась зависимость пропускания зондирующего импульса как функция его временной задержки по отношению к возбуждающему импульсу при постоянной интенсивности последнего. Результаты измерений фотоиндуцированного изменения поглощения IVCT-полосы приведены на рис. 2. Отсюда видно, по крайней мере, две особенности изменения пропускания $(T(I) - T_S) / T_S$. Во-первых, при возбуждении импульсом, частота которого находится в области более длинных волн ($\hbar\omega_L = 1.7 \text{ eV}$) по отношению к центру IVCT-полосы ($\hbar\omega_0 = 1.65 \text{ eV}$), изменение поглощения растворов ($\Delta\alpha$) имеет разный знак ($\Delta\alpha < 0$ для молибденовой сини и $\Delta\alpha > 0$ для берлинской лазури), тогда как при возбуждении со стороны коротких длин волн ($\hbar\omega_L = 1.779 \text{ eV}$, $\hbar\omega_L > \hbar\omega_0$) изменение поглощения имеет один знак для обоих растворов ($\Delta\alpha < 0$).

Вторая особенность, обсуждавшаяся ранее в [12,13], заключается в ступенчатом характере зависимости $T(I)$, который наблюдается для обоих растворов, но лишь при возбуждении квантом с энергией $\hbar\omega_L = 1.17 \text{ eV}$. Более того, эта же особенность обнаруживается и при релаксации возбужденного состояния молибденовой сини и берлинской лазури $T(\tau)$ на пикосекундной шкале времен (рис. 3).

С большой достоверностью можно утверждать, что совокупность экспериментальных результатов рис. 2, описывающих изменение поглощения IVCT-полосы в зависимости от интенсивности и длины волны возбуждающего импульса, для обеих сред отвечает трансформации спектров рис. 1, которая просто является длинноволновым сдвигом IVCT-полосы с возможным изменением ее спектральной формы. По результатам предыдущих исследований [12,13] и в настоящей работе было установлено, что максимально достижимое изменение поглощения $\Delta\alpha_{\max}$ примерно подчиняется соотношению $\Delta\alpha_{\max} \simeq (0.3 - 0.35) \cdot \alpha_0$. Отсюда следует, что величина длинноволнового сдвига IVCT-полос (рис. 1) примерно составляет 150 meV . Такое поведение спектра (красный сдвиг) весьма типично для фотовозбужденных сложных многоатомных молекул (SiF_4 , SF_6 , CF_3Br и CF_3I) [15]. Спектр возбужденного состояния может быть рассчитан при вычислении кинетических коэффициентов перехода $D_{n,n+1}$, спектральная зависимость которых определяется ангармоническим сдвигом частоты, распределением молекулы по фазовому объему

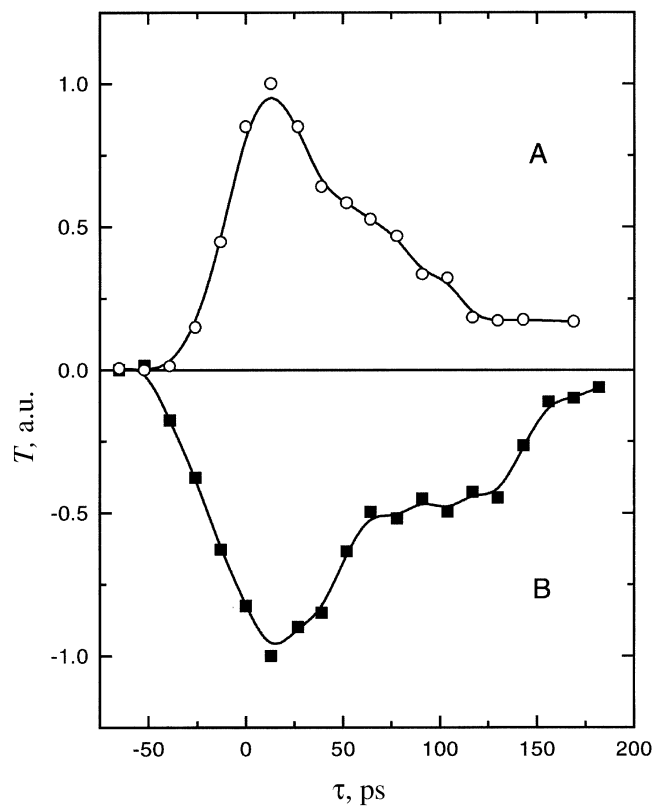


Рис. 3. Зависимость пропускания как функция задержки относительно возбуждающего импульса для молибденовой сини (A) и берлинской лазури (B). $\hbar\omega_L = 1.17$ eV.

и соотношением между Δ , α и β :

$$D_{n,n+1} = \frac{\pi}{\hbar} E^2 \mu_{01}^2 \int I_1 \delta_\omega \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{kT} (I_1 + I_2 + I_3) \right] \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^3 dI_1 dI_2 dI_3, \quad (1)$$

где $\delta_\omega = \delta(2\alpha I_1 + \beta I_2 + \beta I_3 + \omega_g - \omega_L)$, α и β — константы ангармонизма и $\Delta = \omega_L - \omega_g$ — отстройка лазерной частоты от гармонической частоты, I_i — числа заполнения фазового пространства.

К сожалению, расчет кинетических коэффициентов (1) в общем случае имеет лишь качественный характер, поскольку функция распределения f молекулы по фазовому объему, определяющая область фазового пространства, занятую колебательным движением, как правило, точно не известна и принципиально отличается от термически равновесной [15].

Рассмотрим вторую особенность пропускания от интенсивности $T(I)$, которая выражается в виде ее ступенчатой зависимости, наблюдающейся для обеих сред, но лишь при возбуждении квантом с энергией $\hbar\omega = 1.17 \text{ eV}$. Ранее [12,13] для объяснения ступенчатого характера зависимости $T(I)$ была использована схема трех почти эквидистантных уровней, в которой по мере роста интенсивности импульса происходит переход от однофотонного к двухфотонному резонансу с заселением всех трех уровней. В свете результатов настоящей работы следует отметить, что использование представления о спектре сложной молекулы в виде трех дискретных уровней является сильной идеализацией, поскольку во взаимодействии очевидно принимают участие большие группы уровней, которые попадают в окрестность резонанса.

Более реалистичной моделью, на наш взгляд, является модель возбуждения трехзонной системы, каждый уровень любой зоны которой связан с континуумом. Эта связь выражается в том, что уровень m зоны n ($n = 1, 2, 3$) может распадаться со скоростью $\gamma_{n,m}$ в континуум, плотность уровней которого в окрестности n , m равна $g_{n,m}$. Подобное взаимодействие было проанализировано в работе [15] для случая $\Gamma_3 \gg \Gamma_2 \gg \Gamma_1$ (Γ_i — усредненная по окрестности резонанса скорость распада уровня зоны i). Было найдено, что энергия возбуждения W , передаваемая в континуум, определяется соотношением:

$$W = \frac{D_1(D_2 + \Gamma_3)\Gamma_2 + 2D_1D_2\Gamma_3}{(D_1 + \Gamma_1)(D_1 + D_2 + \Gamma_2)(D_2 + \Gamma_3) - D_2^2(D_1 + \Gamma_1) - D_1^2(D_2 + \Gamma_3)}, \quad (2)$$

где $D_{1,(2)}$ — кинетический коэффициент перехода из первой (второй) во вторую (третью) зоны, причем $D = \pi g \mu^2 E_0^2 / \hbar^2$.

Отсюда непосредственно видно, что при увеличении интенсивности импульса E_0^2 зависимость поглощаемой энергии (2) сначала растет, затем, по достижении $D_1 > \Gamma_1$, насыщается и остается примерно постоянной (в области $D_1 > \Gamma_1$, $D_2 < \Gamma_2$), а после $D_2 > \Gamma_2$ вновь наблюдается ее рост и следующее насыщение при $D_2 > \Gamma_3$. Таким образом, в поглощении наблюдается последовательный переход от пере-

дачи населенности зон в континуум сначала через вторую, а затем через третью зону. Следуя этому представлению, релаксацию возбужденного состояния (рис. 3) можно рассматривать как обратный процесс захвата носителей из континуума на уровни зон. Возможно, что описанная ситуация реализуется в наших экспериментах по возбуждению IVCT-полосы поглощения.

Итак, на примере разных соединений с переменной валентностью (молибденовая синь и берлинская лазурь) мы установили общие закономерности нелинейного отклика полосы поглощения, связанной с переносом заряда между разновалентными ионами. Прежде всего показано, что возбуждение IVCT-полосы пикосекундным импульсом на частотах больше или меньше частоты, на которой центрирована эта полоса, приводит к ее длинноволновому сдвигу. Сдвиг полосы объясняется спектральной зависимостью кинетических коэффициентов, которая определяется ангармоническим сдвигом частоты и распределением молекулы по фазовому объему. Установлено, что возбуждение нелинейного отклика IVCT-поглощения и его релаксация на пикосекундной шкале времен имеют ступенчатый характер. Рассмотрена модель возбуждения трехзонной системы, в которой каждый уровень любой зоны имеет возможность распада в континуум.

Авторы выражают глубокую благодарность Б.П. Захарчене за интерес и поддержку настоящей работы.

Список литературы

- [1] *Pope M.T.* Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 312 p.
- [2] *Pope M.T.* Heteropoly Blues. In: *Mixed-Valence Compounds* / Ed. by D.B. Brown. Proc. NATO Adv. Study Inst. Oxford, 1974. 308 p.
- [3] *Buckley R.I., Clark R.J.H.* // *Coordination Chemistry Reviews*. 1985. V. 65. N 2. P. 167–218.
- [4] *Robin M.B., Day P.* // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967. V. 10. N 3. P. 248–256.
- [5] *Newton M.D., Sutin N.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1984. V. 35. N 3. P. 437–449.
- [6] *Doorn S.K., Hupp J.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. N 2. P. 1142–1150.
- [7] *Tominaga K., Kliner D.A.V., Johnson A.I., Levinger N.E., Barbara P.F.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 98. N 2. P. 1228–1243.

- [8] *Walker G.C., Barbara P.F., Doorn S.K., Dong Y., Hupp J.T.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 4. P. 5712–5719.
- [9] *Evans D.G., Nitzan A., Ratner M.A.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 15. P. 6387–6393.
- [10] *Kahn O.* // Nature. 1995. V. 378. N 4. P. 667–668.
- [11] *Ferlay S., Mallah T., Quahés R., Veillet P., Verdaguer M.* // Nature. 1995. V. 378. N 4. P. 701–703.
- [12] *Bugayev A.A., Nikitin S.E.* Opt. Commun. 2000. V. 180. N 1–3. P. 69–71.
- [13] *Бугаев А.А., Никитин С.Е.* // Письма ЖТФ. 2000. Т. 26. N 14. С. 91–96.
- [14] *Fruchart J.M., Herve G., Lannay J.P., Massart R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. N 11. P. 1627–1632.
- [15] *Акулин В.М., Карлов Н.В.* Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 311 с.