

УДК 621.373 : 535+539.196.3 (206.2)

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СПЕКТРЫ СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ АКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМ

IV. О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Н. Г. Бахшиев, О. П. Гириш и В. И. Студенов

Рассмотрены механизмы влияния межмолекулярных релаксаций различной природы (атомной, ориентационной, трансляционной) на характеристики стимулированного излучения растворов при учете временных параметров изучаемых процессов. Дано предварительное теоретическое обоснование представлений об активной роли растворителя как фактора, облегчающего условия возникновения генерации растворов. Показано, что вследствие межмолекулярной релаксации могут генерировать даже такие активаторы, которые в отсутствие растворителя в принципе не способны к генерации.

1. В предыдущих работах данной серии [1-5] были развиты представления о закономерностях проявления процессов межмолекулярной релаксации в свойствах стимулированного излучения активированных растворов. При этом было, в частности, показано, что имеет место отчетливая зависимость пороговой интенсивности накачки $U_{\text{пор}}$ от величины энергетического зазора $\Delta E_{\text{ФК}}$ между нижним франк-кондоновским электронным уровнем молекулы активатора в растворе, конечным для лазерного перехода, и ее основным состоянием, исходным для процесса накачки. Поскольку указанная зависимость является следствием достаточно общих факторов, определяющих в значительной степени генерационную способность различных веществ при лазерном и ламповом возбуждении, представляется необходимым более подробно рассмотреть механизм влияния межмолекулярной релаксации на характеристики стимулированного излучения растворов.

Настоящая статья посвящена попытке дать предварительное теоретическое обоснование физических представлений и общих закономерностей, описанных в [1-5]. Следует подчеркнуть, что построение последовательной теории генерации света жидкими активированными системами с учетом всех внутри- и межмолекулярных процессов, которые могут играть роль в данном явлении, представляет собой весьма сложную задачу. Поэтому ниже будут использованы предельно упрощенные теоретические схемы, которые позволяют наиболее выукло продемонстрировать активную роль межмолекулярной релаксации как фактора, облегчающего условия возникновения генерации. В частности, мы ограничимся здесь рассмотрением только синглетных электронных состояний (без учета колебательных подуровней), причем режим генерации будет считаться стационарным.

2. Остановимся вначале несколько подробнее на основных видах межмолекулярных релаксаций и их временных характеристиках. Согласно [6], отличительной особенностью явлений, происходящих при взаимодействии света с молекулой растворенного вещества, служит параллельное протекание нескольких межмолекулярных релаксационных процессов, скорости которых резко отличаются друг от друга. Дей-

ствительно, электронный переход с поглощением или излучением можно считать квазистационарным только по отношению к электронной поляризации среды и в то же время настолько быстрым, что состояние ориентационной и атомной поляризации окружения при этом сохраняется. Иными словами, индукционно-электронная и поляризационная части реактивного поля [6], обусловленные поляризацией электронных оболочек молекул растворителя, успевают изменяться при актах поглощения и испускания, т. е. именно указанные составляющие потенциала межмолекулярного взаимодействия всегда соответствуют данному состоянию молекулы. В противоположность этому индукционно-атомная составляющая реактивного поля, которая связана со смещением ядер в молекулах окружения, является более инерционной и не успевает изменяться при электронном переходе. Процесс установления поляризации этого типа проте-

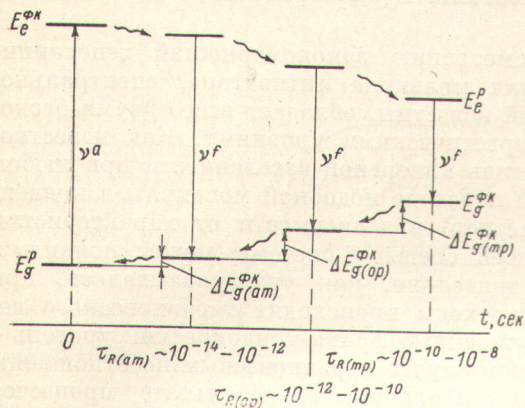


Рис. 1. Изменение во времени взаимного расположения равновесных и франк-кондоновских электронных состояний молекул активатора в растворе.

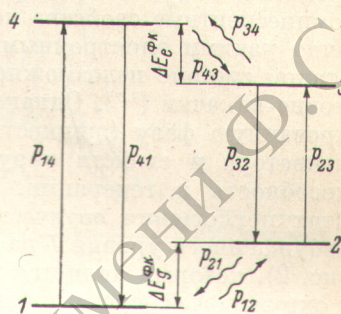


Рис. 2. Четырехуровневая схема электронных состояний молекулы активатора в растворе.

кает за время $\tau_{R(ат.)} \sim 10^{-12} \div 10^{-14}$ сек. [6], т. е. он успевает все же полностью закончиться за время пребывания молекулы в возбужденном состоянии t_e (даже в условиях генерации). Наконец, еще более инерционной частью реактивного поля является ориентационная составляющая, скорость установления которой может меняться в чрезвычайно широких пределах в зависимости от соотношения между t_e и временем релаксации реактивного поля $\tau_{R(ор.)}$. Действительно, варьируя, например, температуру и вязкость растворителя, легко получить, вообще говоря, любые значения $\tau_{R(ор.)}$ в интервале от $10^{-10} \div 10^{-12}$ сек. до бесконечности. То же может быть сказано относительно трансляционных (диффузионных) процессов в жидкой фазе вещества.

Приведенные выше соображения иллюстрируются рис. 1, на котором схематически показано развитие межмолекулярной релаксации во времени (за ноль по оси абсцисс принят момент возбуждения молекулы активатора) для случая жидкого полярного растворителя. Легко видеть, что в согласии с [6, 7] указанные процессы проявляются в закономерном изменении взаимного расположения основного (E_g^p), возбужденного франк-кондоновского (E_g^{fk}), возбужденного равновесного (E_g^p) и основного франк-кондоновского (E_g^{fk}) электронных состояний. Отметим, что при переходе к вязкому и замороженному раствору, а также при сокращении t_e [6, 8-12] трансляционный и ориентационный механизмы постепенно выключаются, однако индукционно-атомный механизм имеет место во всех случаях. Существенно при этом, что индукционно-атомная релаксация межмолекулярной природы по времени соизмерима с внутримолекулярной ядерной релаксацией [13]. Это не позволяет на данном этапе разделить вклады указанных двух типов ядерной релаксации в значение ΔE_g^{fk} , а следовательно, и в характеристики генерации.

Как показывают оценочные расчеты, проведенные по формулам работ [2, 7] с использованием литературных данных об электронной, атомной и ориентационной поляризации различных жидкостей [14, 15], значения $\Delta E_{g(ат.)}^{фк}$, обусловленные межмолекулярными релаксационными процессами, составляют для обычно используемых растворителей и активаторов [6, 16] от нескольких единиц до нескольких десятков обратных сантиметров. В отличие от этого значения $\Delta E_{g(ор.)}^{фк}$ могут при тех же условиях достигать нескольких сотен и даже тысяч обратных сантиметров [2, 3, 5, 17]. Это дает основание считать, что наиболее существенный вклад в величину энергетического зазора $\Delta E_g^{фк}$ вносят межмолекулярные релаксационные процессы ориентационной и трансляционной природы. Роль индукционно-атомной составляющей может стать значительной только при использовании тяжелоатомных растворителей, а также сильно полярных активаторов.

3. Обратимся теперь к рассмотрению закономерностей генерации. Предположим, что изолированная молекула активатора, спектрально-люминесцентные свойства которой известны, обладает всего двумя бесконечно узкими электронными энергетическими уровнями. Как известно, в такой системе невозможно достичь инверсной заселенности при любом уровне накачки [18]. Однако при переводе подобной молекулы в конденсированную фазу (жидкость, раствор) в зависимости от характеристик активатора и свойств окружающей среды у системы может появиться способность к генерации. Действительно, как уже указывалось, при актах поглощения оптические переходы происходят с равновесного не возбужденного уровня 1 на возбужденный франк-кондоновский уровень 4 (рис. 2), который является в общем случае неравновесным по отношению к окружающей среде (сольватной оболочке). В результате процессов межмолекулярной релаксации, восстанавливающих равновесие между возбужденной молекулой и растворителем, молекулы активатора с вероятностью $p_{43} = 1/\tau_R$ переходят на равновесный уровень 3, а затем излучают в канале $3 \rightarrow 2$, попадая на основной франк-кондоновский уровень 2. Энергетические зазоры $\Delta E_g^{фк}$ и $\Delta E_e^{фк}$ между франк-кондоновскими и равновесными состояниями определяются рядом факторов и могут быть найдены по формулам [2, 5-7]. Очевидно, чем быстрее происходит релаксация окружения, т. е. чем больше вероятности p_{43} и p_{21} , тем меньше заселены конечные для актов поглощения и излучения франк-кондоновские уровни 4 и 2 по сравнению с равновесными уровнями 1 и 3. Это обстоятельство создает благоприятные условия для реализации инверсной заселенности уровня 3 по отношению к уровню 2.

Поясним сказанное элементарным расчетом. Обозначим через p_{ij} подынные вероятности переходов между состояниями i и j (рис. 2). Примем также для простоты, что $\Delta E_e^{фк} \approx \Delta E_g^{фк} = \Delta E$ (расчеты показывают, что это предположение в подавляющем большинстве случаев справедливо), а вероятности переходов p_{12} и p_{34} связаны с p_{43} и p_{21} ($p_{43} = p_{21} = 1/\tau_R = p_R$) соотношением [18]

$$p_{12} = p_{34} = p_R e^{-\Delta E/kT}. \quad (1)$$

Поскольку уровни являются бесконечно узкими, при наличии зазора $\Delta E \neq 0$ радиация накачки не поглощается в канале $2 \rightarrow 3$, а излучение с частотой ν_{32} не поглощается в канале $1 \rightarrow 4$. Заметим сразу же, что для реальных систем, электронные состояния которых характеризуются практически сплошной системой колебательных подуровней, такое заключение отвечает невозможности поглощения радиации с частотой ν_{32} большинством молекул, находящихся в электронном состоянии 1, так как частота ν_{32} существенно меньше частоты ν_{14} .

Из вышеизложенного следует, что для получения коэффициента усиления данной системы достаточно рассмотреть оптические процессы, происходящие только в канале $3 \rightarrow 2$. Используя термины сечения погло-

щения σ_{23} и излучения σ_{32} в этом канале, получим выражение для коэффициента усиления на частоте ν_{32} [19]

$$k_{32} = \sigma_{32}N_3 - \sigma_{23}N_2. \quad (2)$$

Для нахождения заселенностей энергетических состояний необходимо решить соответствующие уравнения баланса [18], учитывая все вероятности, указанные на схеме рис. 2. При этом естественно принять $p_{23} \approx 0$ (отсутствие радиации в канале $2 \rightarrow 3$), а также положить $A_{41} \approx A_{32} = A$ и $d_{41} \approx d_{32} = d$, откуда следует $p_{32} = A + d$. Из полученных таким образом формул для заселенностей уровней, которые мы здесь не приводим, вытекает, что величина инверсной заселенности в канале $3 \rightarrow 2$ существенно зависит от вероятности релаксационных процессов p_R . Зависимость $(N_3 - N_2)/N$ от $\lg p_R$ для случая $\Delta E/kT \gg 1$ и разных скоростей накачки p_{14} представлена на рис. 3. Видно, что резкое изменение величины инвер-

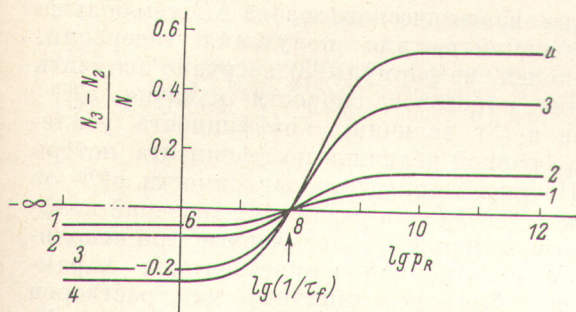


Рис. 3. Зависимости относительной инверсной заселенности в канале $3 \rightarrow 2$ от скорости межмолекулярной релаксации при различных уровнях накачки.

Значения p_{14} (сек.⁻¹): 1 — $0.05 \cdot 10^8$, 2 — $0.1 \cdot 10^8$, 3 — $0.4 \cdot 10^8$, 4 — $0.8 \cdot 10^8$.

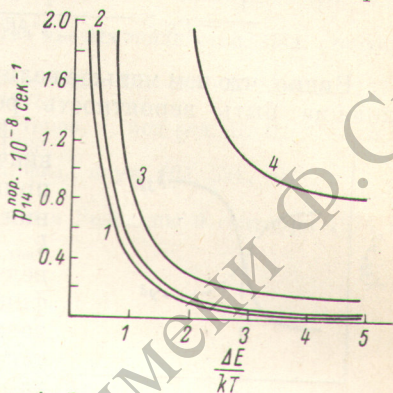


Рис. 4. Зависимости пороговой скорости накачки от энергетического зазора ΔE при $p_R = 10^{12}$ сек.⁻¹ и различных коэффициентах потерь.

Значения $k_{пот.}$ (см.⁻¹): 1 — 0.1, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 10.

ной заселенности имеет место в области значений p_R , сравнимых с $(A + d) = 1/\tau_f$, причем все кривые пересекаются в точке $p_R = (A + d)$. Для $p_R < (A + d)$ $N_2 > N_3$, т. е. в этом случае инверсия не может быть достигнута в принципе.

Подставляя значения N_3 и N_2 в выражение (2) и раскрывая смысл вероятностей переходов, получим, считая для простоты $\sigma_{32} \approx \sigma_{23} = \sigma$,

$$k_{32} = \sigma N \frac{p_{14} \left[1 - \frac{A+d}{p_R} (1 + e^{-\Delta E/kT}) - e^{-\Delta E/kT} \right] - (A+d) e^{-\Delta E/kT} (1 + e^{-\Delta E/kT} + \frac{A+d}{p_R})}{p_{14} \left[(1 + e^{-\Delta E/kT})^2 + \frac{A+d}{p_R} (3 + e^{-\Delta E/kT}) \right] + (A+d) (1 + e^{-\Delta E/kT}) \left(1 + e^{-\Delta E/kT} + \frac{A+d}{p_R} \right)}, \quad (3)$$

где N — общее число молекул, а p_{14} определяет скорость накачки. Как видно из формулы (3), значение коэффициента усиления существенно зависит от величины энергетического зазора ΔE . При $\Delta E = 0$ (что отвечает условию отсутствия влияния межмолекулярных взаимодействий на молекулу активатора) $k_{32} < 0$, т. е. генерация невозможна. Наоборот, чем больше величина ΔE , тем выше значение коэффициента усиления. Нетрудно найти выражение, связывающее необходимую для получения усиления скорость накачки p_{14}^0 с параметрами изучаемой системы,

$$p_{14}^0 > \frac{(A+d) e^{-\Delta E/kT} \left(1 + e^{-\Delta E/kT} + \frac{A+d}{p_R} \right)}{1 - e^{-2\Delta E/kT} - \frac{A+d}{p_R} (1 + e^{-\Delta E/kT})}. \quad (4)$$

Если известен квантовый выход флуоресценции γ , то, пользуясь соотношением $\gamma = A/(A+d)$, можно привести (4) к виду

$$p_{14}^0 > \frac{A}{\gamma} \frac{e^{-\Delta E/kT} \left(1 + e^{-\Delta E/kT} + \frac{A}{\gamma p_R} \right)}{1 - e^{-2\Delta E/kT} - \frac{A}{\gamma p_R} (1 + e^{-\Delta E/kT})} \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) следует, что генерация возможна только при вполне определенном превышении вероятности межмолекулярных релаксационных процессов p_R над суммарной вероятностью $(A+d)$, или, что то же самое, при выполнении некоторого соотношения между временем релаксации τ_R и временем жизни молекулы в возбужденном состоянии τ_f

$$\frac{1}{\tau_R} = p_R > \frac{1}{\tau_f (1 - e^{-\Delta E/kT})} = \frac{A+d}{1 - e^{-\Delta E/kT}} = \frac{A}{\gamma (1 - e^{-\Delta E/kT})} \quad (6)$$

Видно, что чем меньше величина энергетического зазора ΔE , тем больше должна быть вероятность релаксации p_R для получения генерации.

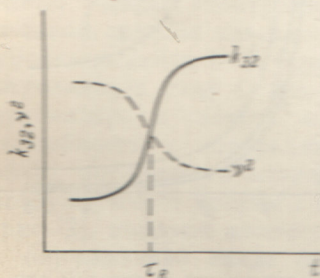


Рис. 5. Схематический вид зависимостей от времени коэффициента усиления k_{32} и частоты генерации ν в канале $3 \rightarrow 2$ при учете процессов межмолекулярной релаксации (условие $N_3 = \text{const}$ и $p_R \gg 1/\tau_f$).

Наконец, из формулы (3) нетрудно получить значение пороговой скорости накачки $p_{14}^{\text{пор.}}$, приняв в (3) величину коэффициента усиления k_{32} равной величине коэффициента потерь $k_{\text{пот.}}$. На рис. 4 приведены зависимости $p_{14}^{\text{пор.}}$ от величины $\Delta E/kT$ для различных значений коэффициента потерь $k_{\text{пот.}}$, полученные при использовании спектрально-люминесцентных характеристик, близких к типичным для растворов замещенного фталимида (например, 3-амино-N-метилфталимида в пропиловом спирте). При расчете предполагалось, что вероятность p_R составляет около $10^{12} \text{ сек.}^{-1}$ (значение, отвечающее скорости ориентационной межмолекулярной релаксации многих жидкостей). Как видно из рис. 4, расчет подтверждает вывод о резкой зависимости порога генерации от ΔE , причем общий характер кривых хорошо согласуется с экспериментальными данными работ [2-4], относящимися как к растворам в различных растворителях, так и к разным температурам и вязкостям растворителя.

Из изложенного становится ясным влияние межмолекулярной релаксации на генерационные свойства молекул — в подобных условиях, как показано, могут генерировать даже такие активаторы, которые в отсутствие растворителя принципиально не способны к генерации, что прямо следует, например, из формул (4)–(6). В заключение отметим, что, как вытекает из материалов настоящего исследования (сравни рис. 1, 3 и 4) и, в частности, из формулы (2), зависимость коэффициента усиления k_{32} от времени при постоянном уровне накачки (т. е. при условии $N_3 \approx \text{const}$) и достаточно высокой скорости релаксации ($p_R \gg 1/\tau_f$) должна описываться в случае раствора типичной S-образной кривой, схематически изображенной на рис. 5. Действительно, по мере развития любого быстрого межмолекулярного релаксационного процесса, характеризуемого постоянной времени τ_R , происходит возрастание энергетического зазора ΔE , а это, как показано, влечет за собой закономерное понижение порога генерации, а также изменение положения соответствующего спектра [1, 2, 9].

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев, В. И. Студенов. Опт. и спектр., 32, 115, 1972.
- [2] В. И. Студенов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 382, 1974.
- [3] В. И. Студенов, И. В. Питерская, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 39, вып. 2, 1975.

- [4] Н. Г. Бахшиев, В. И. Студенов. Тез. докл. XI Европ. конгресса по молек. спектр., 267. Таллин, 1973.
- [5] В. И. Студенов, Н. Г. Бахшиев, В. С. Смирнов. Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по когерентн. и нелинейной оптике, 406. Ташкент, 1974.
- [6] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 1151, 1972.
- [8] А. В. Аристов, Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 30, 143, 1971.
- [9] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 979, 1972.
- [10] В. Gronau, E. Lippert, W. Rapp. Berichte Bunsen Gesellsch. phys. Chem., 76, 432, 1972.
- [11] В. И. Томин, А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин. Опт. и спектр., 34, 1108, 1973.
- [12] G. Weber, I. R. Lakowicz. Chem. Phys. Lett., 22, 419, 1973.
- [13] Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 32, 38; 252; 458, 670; 1972.
- [14] М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
- [15] Я. Ю. Ахатов. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Изд. стандартов, М., 1972.
- [16] Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. Сб. статей. Минск, 1971.
- [17] В. И. Томин. Опт. и спектр., 38, 274, 1975.
- [18] Методы расчета оптических квантовых генераторов, 1, под ред. Б. И. Степанова, Изд. «Наука и техника», Минск, 1966.
- [19] М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер. Усп. физ. наук, 105, 521, 1971.

Поступило в Редакцию 9 сентября 1974 г.