

в. n_{Cu} слабо зависит от энергии, вводимой в разряд.

г. Измеренная методом крюков концентрация свободных атомов меди совпадает в пределах погрешностей измерений с концентрацией молекул медной соли, определяемой давлением насыщающих паров при температуре печи. Это позволяет предположить высокую степень диссоциации паров $CuCl$, $CuBr$, CuJ .

4. Полученные в данной работе результаты позволяют предположить, что рассмотренная модификация метода ИВП может успешно применяться для получения высоких плотностей паров не только меди, но и других трудноиспаримых металлов. Многие из этих металлов (например, Ge, Mo и другие) имеют благоприятные для импульсной генерации переходы с резонансного уровня на метастабильный, но генерация на них не получена. Необходимые для работы этих лазеров плотности паров требуют чрезвычайно высоких температур. Можно ожидать, что с помощью метода ИВП удастся преодолеть эту трудность.

5. Особо следует указать на возможную перспективу достижения рекордных мощностей генерации лазера на парах Cu (это замечание относится и к другим лазерам на самоограниченных переходах) за счет дальнейшего увеличения n_{Cu} путем повышения давления паров солей меди.

В связи с этим были проведены интерферометрические измерения концентрации атомов меди в метастабильных состояниях $3d^9 4s^{22} D_{5/2, 3/2}$, являющихся нижними лазерными уровнями. Оказалось, что спустя 400 мкс и более после импульса тока, когда плотность нормальных атомов меди еще велика $\sim 10^{16}$ см⁻³, концентрация метастабильных не превосходит 10^{11} см⁻³. Следовательно, соотношение концентраций атомов на метастабильном и основном уровнях более благоприятно для самоограниченной генерации, чем при обычном термическом способе получения паров Cu.

Таким образом, описанный в данной работе способ получения паров металлов может оказаться перспективным для решения различных задач, в которых требуются высокие концентрации атомов трудноиспаримых металлов, в том числе для целей достижения более высоких мощностей на уже известных лазерных переходах и осуществления новых импульсных генераций.

Литература

- [1] В. Г. Мишаков, А. С. Тибилев, А. М. Шухтин. Опт. и спектр., 39, 324, 1971.
- [2] А. А. Исаев, Г. Г. Петраш. Письма в ЖЭТФ, 7, 204, 1968.
- [3] T. F. Asmus, N. K. Monkur. Appl. Phys. Lett., 13, 384, 1968.
- [4] Che Ten, Chen, N. M., Nerheim, G. R. Russell. Appl. Phys. Lett., 23, 514, 1973.

Поступило в Редакцию 3 февраля 1975 г.

УДК 535.372.2

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ИОННЫХ ПАРАХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ¹

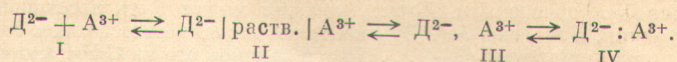
Т. А. Шахвердов

Изучая влияние растворителя на перенос энергии от анионных (2-) красителей (эозин, эритрозин и др.) к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ) мы обнаружили, что в такой системе можно наблюдать несколько типов взаимодействия между указанными соединениями. Каждый из этих типов отличается ходом зависимости тушения флуоресценции красителей от концентрации ионов РЗЭ и характером изменений спектров поглощения первых. Как выяснилось, определяющую роль в смене взаимодействия играют две основные характеристики растворителя: диэлектрическая постоянная (ϵ) и донорное число (DN) по Гутману [2]. Особенно интересным представляется поведение системы в растворителях со средними ϵ при достаточных DN (диметилформамид, диметилсульфоксид, метиловый и этиловый спирты, глицерин, этиленгликоль, пиридин). В таких растворителях тушение флуоресценции красителей (доноров энергии D^{2-}) быстро нарастает при концентрациях ионов РЗЭ (акцепторов энергии A^{3+}), соизмеримых с концентрацией D^{2-} , а затем насыщается и остается постоянным (в пределах $[A^{3+}]$ от 10^{-4} до 10^{-2} М и выше при $[D^{2-}] \sim 10^{-5}$ М); одновременно происходит небольшой (< 10 нм) длинноволновый сдвиг полосы поглощения красителя и увеличение (≤ 1.2 раза) ее коэффициента экстинкции.

Известно, что в указанных растворителях азотнокислые соли РЗЭ находятся в виде трехзарядных катионов. Так как донор и акцептор энергии имеют противоположные

¹ Предварительные данные были опубликованы нами в тезисах [1].

знаки заряда (2- и 3+), то они могут быть свободными (I), образовывать различного типа сольватно-разделенные (II) или контактные (III) ионные пары, а также комплексы с ковалентной связью (IV)



Естественно было связать наблюдаемое поведение системы с указанной выше схемой. Большие ϵ ослабляют притяжение между разноименно заряженными ионами и не способствуют их агрегации. В то же время значительное уменьшение этого параметра может приводить к комплексообразованию красителя и иона РЗЭ. Было предположено, что постоянное тушение флуоресценции красителей ионами РЗЭ в растворителях со средними ϵ обусловлено переносом энергии от ${}^1G^*$ состояний D^{2-} на A^{3+} внутри ионных пар. Это предположение подтверждается наблюдением сенсibilизированной эозина и эритрозином люминесценцией Nd^{3+} в диметилформамиде, диметилсульфоксиде $-h_6$ ($\tau_{\text{люм.}}^{\circ} = 2.5$ мкс) и $-d_6$ ($\tau_{\text{люм.}}^{\circ} = 8.0$ мкс при осушке цеолитами).

С целью выяснения механизма указанного выше переноса энергии мы исследовали тушение флуоресценции эозина (2-) в диметилформамиде различными ионами РЗЭ. Эозин ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ М) был взят в виде его динатриевой соли; ионы РЗЭ использовались в основном как азотнокислые, реже хлористые соли. Изменение аниона РЗЭ (Cl^- или NO_3^-), а также катиона красителя (K^+ или Na^+) не меняет предельной величины тушения. Непосредственное добавление в растворы красителя $NaNO_3$ и $NaCl$ не приводило ни к каким изменениям в спектрах поглощения и излучения эозина. Возбуждение флуоресценции осуществлялось в изобестической точке спектра поглощения (503 нм); измерение интенсивности флуоресценции при предельном ее тушении проводили относительно кюветы с той же концентрацией красителя, содержащей La^{3+} . Ион La^{3+} не тушит флуоресценцию эозина; его действие проявляется в небольшом длинноволновом смещении спектра флуоресценции D^{2-} (характерном для всех ионов РЗЭ). Чтобы предотвратить частичную диссоциацию ионных пар концентрация ионов РЗЭ была в избытке ($\sim 10^{-3}$) по сравнению с концентрацией эозина.

Тушение флуоресценции эозина (2-) в ионных парах с ионами РЗЭ в диметилформамиде, 293° К
($\tau_{\text{фл.}}^{\circ} = 3.9 \cdot 10^{-9}$ с, $q_{\text{фл.}}^{\circ} = 0.76$)

Тушитель	q_0/q	$k_T, \text{с}^{-1}$	$\int_{\text{II}} \cdot 10^{10}$	$k_T / \int_{\text{II}} \cdot 10^{-20}$	$R, \text{Å}$
Nd^{3+}	49	$1.23 \cdot 10^{10}$	26.4	4.7	6.2
Ho^{3+}	4.0	$7.7 \cdot 10^8$	4.28	1.8	7.3
Pr^{3+}	3.8	$7.2 \cdot 10^8$	3.06	2.3	7.0
Er^{3+}	3.1	$5.4 \cdot 10^8$	1.99	2.7	6.8
Gd^{3+}	1.1	$2.6 \cdot 10^7$	0.00	—	—
La^{3+}	1.0	$< 10^7$	0.00	—	—
Eu^{3+}	9.7	$2.2 \cdot 10^9$	< 0.01	> 2200	—
Sm^{3+}	2.6	$4.1 \cdot 10^8$	0.00	—	—
Yb^{3+}	1.2	$5.1 \cdot 10^7$	0.00	—	—
Ce^{3+}	2.4	$3.6 \cdot 10^8$	0.00	—	—
Dy^{3+}	2.4	$3.6 \cdot 10^8$	0.00	—	—
Tb^{3+}	1.7	$1.8 \cdot 10^8$	0.00	—	—

* Измерено на фазовом флуориметре ГОИ.

В таблице приведены полученные нами предельные величины тушения флуоресценции эозина (q_0/q), константы скорости (первого порядка) тушения (k_T) и значения интегралов перекрытия (\int_{II}) спектров флуоресценции D^{2-} и поглощения A^{3+} [3]. Не отмечается общей тенденции увеличения тушения с повышением атомного номера тушителя или величины его магнитного момента [4], а также с усилением способности к изменению валентности [5, 6]. Корреляция k_T с \int_{II} для четырех поглощающих (в области флуоресценции D^{2-}) ионов позволяет заключить, что механизм переноса энергии в предполагаемых ионных парах диполь-дипольный (dd). Некоторое превышение k_T / \int_{II} для Nd^{3+} по сравнению с другими ионами, возможно, вызвано наличием у него в \int_{II} переходов ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}; \tau_{1/2}$, которые разрешены как квадрупольные. Для случая свободных ионов перенос энергии от синглетных возбужденных состояний катионных красителей исследован нами в [7, 8]. Наблюдаемое тушение флуоресценции непоглощающими ионами может быть объяснено процессом обратимого фотопереноса электрона внутри ионных пар. Как известно [5, 6], ионы Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} способны к обратимому фотовосстановлению до двухвалентного состояния, а ионы Ce^{3+} , Dy^{3+} и Tb^{3+}

к обратимому фотоокислению. Процессы фотопереноса электрона при участии свободных ионов Eu^{3+} и Ce^{3+} были исследованы нами в работе [9]. При добавлении избытка $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ в раствор эозина в диметилформамиде, потухший $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, происходит возгорание флуоресценции эозина, которая может быть восстановлена почти до исходного уровня. Действие $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ можно объяснить вытеснением Nd^{3+} как противоиона из ионной пары Эозин (2—) . . . Nd^{3+} и заменой его на Gd^{3+} , который практически не тушит флуоресценцию красителя. С помощью спектрофотометрического и люминесцентного методов анализа (изомольярных серий и молярных отношений) в диметилсульфоксиде при 293 К был определен состав предполагаемых ионных пар эозина с Nd^{3+} , который действительно оказался 1 : 1, а также константа их нестойкости $\sim 9 \cdot 10^{-7}$ М [10].

Принимая dd -перенос энергии в качестве основного механизма тушения флуоресценции эозина в ионных парах с Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} и Er^{3+} , по теории Фёрстера—Галанина были рассчитаны расстояния (R), на которых находятся ионы в таких парах в диметилформамиде

$$k_T = (q_0/q - 1) \tau_{\text{фл.}}^0 = 8.8 \cdot 10^{-25} n^{-4} \tau_{\text{фл.}}^0 q_{\text{фл.}}^0 R^{-6} \Phi^2 \int_{\Pi},$$

где n — показатель преломления растворителя, $q_{\text{фл.}}^0$ — абсолютный квантовый выход флуоресценции эозина равный 0.76, определенный по этанолу, где $q_{\text{фл.}}^0 = 0.68$ [11], Φ^2 — ориентационный фактор ($\sim 2/3$ в предположении, что ионы могут свободно поворачиваться относительно друг друга). Расчет R дал значения от 6.2 до 7.3 Å (см. таблицу), т. е. расстояния, приблизительно равные сумме радиусов красителя и сольватированного иона РЗЭ. Аналогичные расстояния (наибольшего сближения, $R_{\text{теор.}}$) были получены нами [12] при изучении обратного процесса переноса энергии от Tb^{3+} к эозину в H_2O (6.5 Å). Таким образом, с помощью переноса энергии становится возможным определение расстояния между компонентами ионной пары, что представляет большой интерес.

Тушение флуоресценции эозина по интенсивности сопровождается сокращением его $\tau_{\text{фл.}}^0$, измеренным на фазовом флуорометре. Однако $\tau_0/\tau < q_0/q$. Различия меньше в диметилсульфоксиде (для иона Pr^{3+} $q_0/q = 2.5$, а $\tau_0/\tau = 1.8$). По-видимому, указанное различие вызвано неэкспоненциальностью кинетики затухания флуоресценции из-за одновременного существования в растворе нескольких типов ионных пар.

Для водных растворов, где ϵ заметно больше, константа ассоциации образующихся ионных пар эозина и ионов РЗЭ существенно меньше. Тушение флуоресценции эозина (вызванное образованием таких пар) в этом случае слабо и разыгрывается при значительно больших концентрациях ионов РЗЭ, чем в диметилформамиде или диметилсульфоксиде ($q_0/q \sim 4.0$, при $[\text{Nd}^{3+}] = 0.04$ М), а также не сопровождается заметным сокращением его $\tau_{\text{фл.}}^0$. pK ионных пар эозина с Nd^{3+} (1 : 1) в H_2O , измеренное методом сдвига равновесия, модифицированного к тушению люминесценции и экстраполированное к нулевой ионной силе, оказалось равным 2.85, т. е. $K_{\text{дисс.}} = 1.4 \cdot 10^{-3}$ М. С ростом температуры $K_{\text{дисс.}}$ уменьшается. Температурные опыты позволили также определить основные термодинамические характеристики такой системы [$\Delta G_{\text{асс.}}^0 = -3.8$ ккал./моль, $\Delta H_{\text{асс.}}^0 \approx 4.9$ ккал./моль, $\Delta S_{\text{асс.}} \sim 30$ (ккал./моль) град. $^{-1}$]. Следует отметить, что спектрофотометрические методы в этом случае не дают никакой информации, т. к. образование ионных пар эозина с Nd^{3+} ($C \leq 0.04$ М) в воде не сопровождается изменением спектра поглощения красителя. Нейтрализация ионов РЗЭ в водных растворах с эозинем при добавлении солей NaCOOCH_3 , NaCl , NaNNO_3 и др. приводит к заметному уменьшению эффективности тушения флуоресценции [1]. Анионы указанных солей с большей вероятностью образуют комплексы с ионами РЗЭ, чем эозин. Порядок ингибирующего действия анионов хорошо коррелирует с константами их устойчивости с ионами РЗЭ.

В заключение автор выражает глубокую благодарность В. Л. Ермолаеву за плодотворное обсуждение работы в ходе ее выполнения, а также А. В. Шапле и Т. В. Веселовой за измерение времен жизни люминесценции Nd^{3+} и эозина.

Литература

- [1] Т. А. Шахвердов. Тез. XI Европейского конгр. по молекулярной спектр., № 309, Таллин, 1973.
- [2] В. Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах, гл. 2. Изд. «Мир», М., 1971.
- [3] Т. А. Шахвердов, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 33, 941, 1972.
- [4] М. А. Ельшевич. Спектры редких земель, 245. ГИТЛ, М., 1953.
- [5] D. A. Johnson. J. Chem. Soc. (Dalton Trans.), 1671, 1974.
- [6] L. J. Nugent, R. D. Waubarz, J. L. Burnett, J. L. Ryan. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2503, 1971.
- [7] В. Л. Ермолаев, Т. А. Шахвердов. Опт. и спектр., 26, 845, 1969.
- [8] Т. А. Шахвердов. Опт. и спектр. 38, 1228, 1975.
- [9] Т. А. Шахвердов. Опт. и спектр., 29, 315, 1970.
- [10] Т. А. Шахвердов, З. Н. Тураева. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1932, 1975.

Поступило в Редакцию 10 февраля 1975 г.

УДК 539.196.5

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ N_2O ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

В. Т. Коппе, Н. П. Данилевский и А. Г. Коваль

Возбуждение молекулы N_2O электронами до настоящего времени изучено слабо. Можно назвать всего несколько работ, в которых получены некоторые неполные сведения по возбуждению этой молекулы. В работах [1, 2] спектр молекулы N_2O исследовался при возбуждении электронами с энергией 100–250 эВ. Было обнаружено значительное количество дублетных полос, которые были отнесены к переходу $A^2 \Sigma - \tilde{X}^2 \Pi$ иона N_2O^+ . Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в фиолетовой области спектра, поэтому измерения были проведены лишь до 4200 Å. Дальнейшие исследования молекулы N_2O при электронном возбуждении относятся только к анализу структур этих полос [3, 4]. Количественных измерений интенсивностей полос не было проведено. Только в работе [5] были измерены сечения возбуждения четырех наиболее интенсивных полос перехода $A^2 \Sigma - \tilde{X}^2 \Pi$ N_2O^+ при энергии электронов от порога возбуждения до 300 эВ. Потенциалы возбуждения и колебательная структура состояний иона N_2O исследовались по фотопоглощению [6], а также методом фотоэлектронной спектроскопии [7, 8]. Полной интерпретации наблюдаемых полос N_2O особенно в видимой области спектра не произведено.

В настоящей работе изучен спектр N_2O в видимой области 3880–6000 Å при возбуждении электронами с энергией 0.4–6 кэВ. В исследованной области спектра наблюдались дублетные полосы молекулярного иона N_2O , принадлежащие переходу $A^2 \Sigma - \tilde{X}^2 \Pi$, а также эмиссии возбужденных фрагментов: атомарные линии спектров NII, OII, OI и две слабые полосы 1-й отрицательной системы иона N_2^+ ($B^2 \Sigma - X^2 \Sigma$) с $\lambda = 3914$ и 4278 Å. Была сделана попытка на основе данных работ [7–9] идентифицировать наблюдаемые полосы в видимой области спектра. Согласно работе [9], все исследованные полосы принадлежат системе антисимметричных колебаний.¹ В таблице приведены эффективные сечения возбуждения наблюдаемых полос N_2^+ ($B^2 \Sigma - \tilde{X}^2 \Pi$) при энергии электронов 4 кэВ, длины волн этих полос по нашим измерениям и предполагаемая нами интерпретация. Кроме этого, в исследованной области спектра наблюдаются еще две слабые неинтерпретированные полосы с $\lambda = 3932$ и 3910 Å. Как видно из таблицы, наибольшую интенсивность имеет полоса (0–2) N_2O^+ , все остальные более чем на порядок слабее.

Были измерены функции возбуждения трех полос N_2O^+ в интервале энергий электронов 0.4–6 кэВ. Все они имеют совершенно одинаковый ход. Функция возбуждения полосы (0–2) N_2O^+ приведена на рисунке. Величина сечения возбуждения этой полосы при энергии электронов 300 эВ, полученная в настоящей работе, почти в 4 раза выше, чем в работе [5]. Причины такого большого расхождения не ясны. Следует заметить, что сечения возбуждения для других молекул, например O_2 , полученные на нашей установке и установке работы [5] дают согласующиеся результаты [10, 11].

Из эмиссий возбужденных фрагментов, как уже говорилось выше, в этой области спектра наблюдаются: два интенсивных мультиплета линий NII с $\lambda = 5666 \div 5679$ Å ($3s^2P - 3p^2D$) и $\lambda = 5003$ Å ($3p^3D - 3d^3F^0$), большое количество линий OII, наиболее интенсивные из которых принадлежат мультиплету $3s^4P - 3p^4D^0$ и один мультиплет линий OI с $\lambda = 5330$ Å ($3p^5P - 5d^5D^0$). Сечения возбуждения для этих эмиссий при энергии электронов 4 кэВ также приведены в таблице. Функции возбуждения измеренных мультиплетов показаны на рисунке. Видно, что ход этих функций возбуждения заметно отличен от хода функций возбуждения полос N_2O^+ .

Анализ энергетических зависимостей сечений возбуждения для измеренных эмиссий показал, что для полос N_2O^+ энергетическая зависимость соответствует формуле $\sigma \sim \ln E/E$, что соответствует энергетической зависимости для дипольного перехода. Значение квадрата матричного элемента дипольного перехода M_2^2 для полосы (0–2) N_2O^+ оказалось равным 0.18. Для мультиплетов NII и OII энергетическая зависимость сечения возбуждения от энергии электронов описывается формулой $\sigma \sim E^{-1}$, т. е. в возбуждении диссоциирующих возбужденных состояний (N_2O^+)* основную роль

¹ В работе [8] они отнесены к полносимметричным колебаниям.