

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СПЕКТРЫ СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ АКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМ

VIII. К ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ И ПОРОГОВЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ПИКОСЕКУНДНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Н. Г. Бахшиев

Дана количественная интерпретация описанных в литературе спектрально-кинетических и пороговых закономерностей генерации растворов красителей при пикосекундном возбуждении. Показано, что указанные закономерности обусловлены преимущественно влиянием на характеристики стимулированного излучения межмолекулярных релаксационных процессов ориентационной природы.

1. За последние годы опубликован ряд работ, в которых описаны новые экспериментальные факты и закономерности, имеющие важное значение для более глубокого понимания механизма генерации света растворами органических веществ [1-14]. Существенно при этом, что далеко не все из указанных фактов поддаются интерпретации на основе современной теории стимулированного излучения жидких активированных систем [15, 16], которая нуждается в уточнении [13, 14]. Особый интерес представляют, в частности, результаты работ, посвященных изучению спектрально-кинетических закономерностей генерации растворов красителей при весьма коротких временах возбуждения (накачка импульсами лазерного излучения пикосекундной длительности [4]). Хотя подобные работы весьма малочисленны, что объясняется большими экспериментальными трудностями, получаемая таким путем информация имеет исключительную ценность. Объясняется это тем, что при столь высоких скоростях оптической накачки удается непосредственно наблюдать релаксационные процессы, характеризующиеся длительностью $\sim 10^{-12}$ — 10^{-10} с, к которым относится, в частности, ориентационная дипольная релаксация.

Настоящая статья посвящена попытке количественной интерпретации экспериментальных данных работы [4] на основе развиваемых нами представлений [7, 9, 11-14] о важной, а зачастую определяющей, роли среды (растворителя, матрицы) в явлении генерации света активированными растворами. Напомним, что вопрос о закономерностях влияния межмолекулярной релаксации ориентационной природы на спектральные характеристики стимулированного излучения растворов органических веществ систематически рассматривался в работах [6-9]. В частности, качественные соображения такого рода высказывались и авторами работы [4], однако вопрос о том, какую природу (внутри- или межмолекулярную) имеют наблюдавшиеся ими явления, пока остается открытым. В связи с этим здесь, помимо спектральных данных, относящихся к пикосекундному возбуждению, будут проанализированы также пороговые закономерности генерации растворов красителей.

2. Прежде чем переходить к существу дела, остановимся коротко на основных экспериментальных результатах, полученных в работе [4].

Главный из них состоит в том, что генерация спиртовых растворов всех исследованных в [4] красителей (кроме растворов родамина 6Ж при концентрациях $> 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) начиналась не сразу после акта возбуждения, а лишь по прошествии некоторого времени (от нескольких единиц до нескольких десятков пикосекунд), причем положение спектра генерации было близким к максимуму соответствующего спектра спонтанной флуоресценции. В отличие от этого у более концентрированных растворов родамина 6Ж наблюдалось две полосы генерации, различающихся как по времени появления, так и по спектральному положению. Первая полоса (полоса I) появлялась сразу же после акта возбуждения и располагалась в интервале между максимумами соответствующих спектров поглощения и спонтанной флуоресценции. После прекращения генерации этого вида наблюдалась темновая пауза, а затем генерация возникала

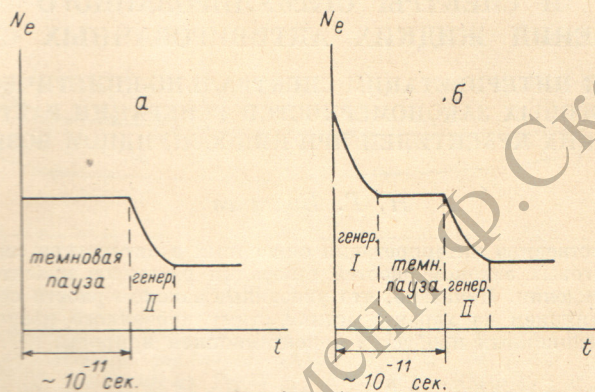


Рис. 1. Схематические зависимости от времени населенности N_e возбужденного вибронного состояния красителей в спиртовых растворах (по [4]).

а — растворы родамина 6Ж (концентрация 1.5—2.5 М/л), родамина Б и акридинового красного; б — растворы родамина 6Ж (концентрация $> 2.5 \cdot 10^{-4}$ М/л).

вновь, но уже в спектральной области, близкой к максимуму спонтанной флуоресценции раствора (полоса II). Описанные временные закономерности стимулированного излучения схематически показаны на рис. 1 в виде зависимостей от времени населенности возбужденного электронного состояния активатора.

Несомненным преимуществом пикосекундного возбуждения, придающим результатам работы [4] особый интерес и достоверность, служит то обстоятельство, что они получены в наиболее чистых условиях, при которых удается свести к минимуму влияние разнообразных сопутствующих факторов, обычно искажающих и маскирующих изучаемую закономерность. Действительно, в отличие от ламповой накачки, а также от возбуждения лазерным излучением наносекундной длительности стимулированные процессы, исследованные в работе [4], происходят при отсутствии в системе радиации накачки, поскольку генерация в любой момент осуществляется только за счет той части молекул активатора, которая была практически мгновенно переведена в возбужденное состояние под действием пикосекундного возбуждающего импульса. В свою очередь быстрая реализация инверсной заселенности возбужденного вибронного состояния активатора обеспечивает относительно малое влияние различных наведенных процессов (в частности, наведенных селективных потерь, светового тушения и т. д.) на характеристики излучения, которое практически полностью определяется вынужденными оптическими переходами из возбужденного в основное синглетное состояние активатора.

3. Обратимся сначала к анализу спектрально-кинетических закономерностей генерации. Уже предварительное рассмотрение материалов работы [4] наводит на мысль, что наблюдавшиеся там явления имеют пре-

имущественно межмолекулярную природу, обусловленную процессами ориентационной дипольной релаксации молекул растворителя. Действительно, как следует из проведенных нами оценочных расчетов, выполненных на основании данных о диэлектрической релаксации спиртов с учетом различных областей дисперсии последних [17, 18], время релаксации реактивного поля $\tau_{R(ор.)}$ [19] этих жидкостей при комнатной температуре лежит в пределах от нескольких единиц до нескольких десятков пикосекунд. Напомним, что значение $\tau_{R(ор.)}$ связано с постоянной времени диэлектрической релаксации τ_d следующим образом [19, 20]:

$$\tau_{R(ор.)} \approx \tau_d \frac{n^2 + 2}{\epsilon + 2}, \quad (1)$$

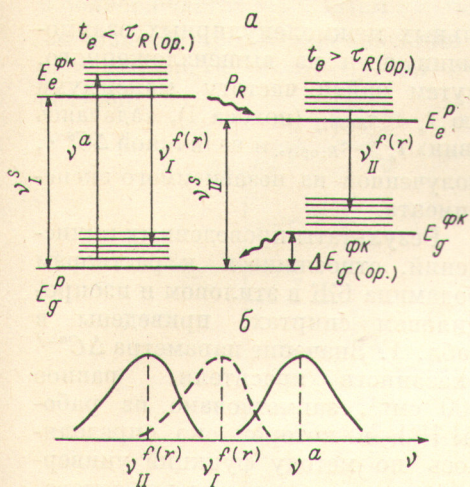


Рис. 2. Схема энергетических уровней (а) и спектров (б) молекулы активатора в растворе при различных соотношениях между t_e и $\tau_{R(ор.)}$.

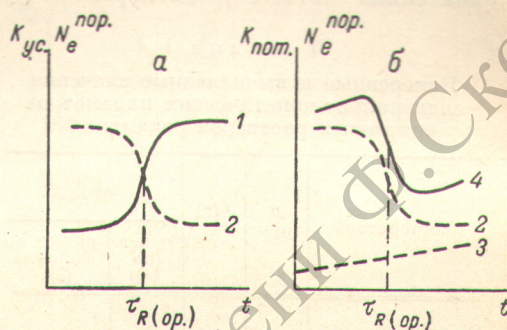


Рис. 3. Схематические зависимости от времени генерационных параметров активированного раствора при учете процессов межмолекулярной релаксации.

1 — коэффициент усиления K_{yc} при постоянном уровне накачки (по [13]); 2 — пороговая населенность $N_{пор}$ при постоянном коэффициенте потерь (по [13]); 3 — коэффициент потерь $K_{пот}$; 4 — пороговая населенность $N_{пор}$ при изменяющемся коэффициенте потерь.

где ϵ и n — диэлектрическая постоянная и показатель преломления жидкости (растворителя). В частности, для пропилового спирта значение $\tau_{R(ор.)}$ выше, чем для этилового, что вытекает как из (1), так и их общих соображений.

Качественная картина влияния ориентационной релаксации растворителя на положение спектров генерации родамина бЖ может быть получена из рис. 2, на котором показана схема энергетических уровней, а также спектров поглощения и излучения молекулы активатора в растворе для различных моментов времени [7, 9, 13, 14, 19]. Как видно из рис. 2, при $t_e < \tau_{R(ор.)}$ (t_e — время пребывания молекулы активатора в возбужденном состоянии) спектр генерации (полоса I) должен располагаться вблизи максимума спектра спонтанной флуоресценции, отвечающего переходам из возбужденного франк-кондоновского состояния $E_e^{\phi\kappa}$, т. е. иными словами, условиям, при которых межмолекулярная релаксация еще не успела произойти. Наоборот, при $t_e > \tau_{R(ор.)}$ спектр генерации (полоса II) должен испытывать длинноволновое смещение и приближаться к максимуму спектра флуоресценции, измеряемого на опыте, который соответствует переходам из равновесного возбужденного состояния E_e^p , т. е. завершившемуся процессу релаксации [9, 13, 14, 19]. То обстоятельство, что у остальных изученных в [4] растворов красителей генерация наблюдается только в полосе II, означает лишь невозможность реализации в этих случаях пороговой населенности в состоянии $E_e^{\phi\kappa}$ и возможность достижения этого при тех же условиях в состоянии E_e^p .

Подтвердим приведенные соображения количественными данными. Согласно [7, 19, 20], общее выражение, описывающее положение спектра излучения раствора при любых соотношениях между t_e и $\tau_{R(оп.)}$, имеет вид

$$\nu_e^{f(r)} = \nu_{II}^{f(r)} + (\nu_I^{f(r)} - \nu_{II}^{f(r)}) \frac{\tau_{R(оп.)}}{t_e + \tau_{R(оп.)}} = \nu_{II}^{f(r)} + \Delta C^{a-f} \times \\ \times \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{\tau_{R(оп.)}}{t_e + \tau_{R(оп.)}}, \quad (2)$$

где ΔC^{a-f} — параметр теории универсальных межмолекулярных взаимодействий [19], а смысл остальных величин ясен из вышеизложенного. Выражение (2) позволяет расчетным путем найти частоту максимума спектра излучения, отвечающего условию $t_e \ll \tau_{R(оп.)}$ (полоса I), задаваясь значением частоты $\nu_{II}^{f(r)}$, измеренной в условиях $t_e \gg \tau_{R(оп.)}$, и величиной ΔC^{a-f} , полученной из независимого эксперимента.

Таблица 1
Измеренные и вычисленные значения спектрально-кинетических параметров спиртовых растворов родамина 6Ж

Растворитель	ν_e^{a-1} , см ⁻¹	$\nu_{II}^{f(r)}$, см ⁻¹	$\nu_I^{f(r)}$	
			опыт (по [4])	расчет по формуле (2)
Этиловый спирт	18900	17900	18400	18500
Изопропиловый спирт	19400	18400	18800	18700

Результаты проведенных вычислений, относящиеся к растворам родамина 6Ж в этиловом и изопропиловом спиртах, приведены в табл. 1. Значение параметра ΔC^{a-f} указанного красителя, равное 800 см⁻¹, заимствовано из работы [12], в которой оно определялось по методу функций универсального взаимодействия на основании изучения зависимости стоксовского сдвига спектра флуоресценции от природы растворителя. Как видно из сопоставления расчетных значений $\nu_I^{f(r)}$ с соответствующими опытными значениями работы [4],

между сравниваемыми величинами имеет место хорошее количественное согласие, что непосредственно свидетельствует о преимущественно межмолекулярной природе релаксационных процессов, ответственных за изучаемые спектрально-кинетические явления.

4. Перейдем теперь к анализу пороговых закономерностей генерации, ограничившись полуквантитативным рассмотрением, поскольку количественные данные такого рода в работе [4] отсутствуют. Согласно [9, 11-13], межмолекулярная релаксация активно способствует созданию условий, благоприятствующих генерации, в частности, за счет большого значения вероятности $P_R \sim 1/\tau_R$, а также величины энергетического зазора $\Delta E_{g}^{фк}$. В работе [13] показано, что изменение во времени коэффициента усиления ($K_{ус.}$) раствора, обусловленное релаксационными процессами, описывается при постоянном уровне накачки характерной возрастающей S-образной кривой, изображенной на рис. 3, а (кривая 1). Из этого следует, что соответствующая зависимость пороговой населенности возбужденного состояния ($N_{пор.}^{нор.}$) должна также иметь S-образный вид, но быть ниспадающей (кривая 2 на рис. 3, а). Если учесть, кроме того, что наведенные не-селективные потери ($K_{пот.}$) могут в процессе генерации только возрастать (кривая 3 на рис. 3, б), то окончательный вид зависимости пороговой населенности возбужденного состояния от времени будет описываться суммарной S-образной кривой, показанной на рис. 3, б сплошной линией (кривая 4).

С точки зрения вышеизложенного сущность наблюдавшихся в работе [4] пороговых закономерностей состоит в следующем. Для всех исследованных в [4] растворов красителей (кроме концентрированных растворов родамина 6Ж) применявшаяся пикосекундная импульсная накачка не обеспечивала населенность возбужденного франк-кондоновского состояния $E_{г}^{фк}$, превышающую пороговое значение. Поэтому на опыте в этих

случаях сначала наблюдалась темновая пауза, однако через некоторое время ($t \sim \tau_{R(ор.)}$) генерация возникла в области частот $\nu_{II}^{f(r)}$, что обусловлено уменьшением пороговой населенности равновесного состояния E_e^p за счет процессов ориентационной релаксации (рис. 3). В противоположность этому у концентрированных растворов родамина 6Ж, являющегося, как известно, одним из наиболее эффективных активаторов, пороговое значение населенности достигалось сразу же после акта возбуждения, т. е. при $t \ll \tau_{R(ор.)}$. Поэтому в данном случае генерация возникла сначала в области частот $\nu_I^{f(r)}$, затем наблюдалась темновая пауза и, наконец, после завершения процесса релаксации (при $t > \tau_{R(ор.)}$) генерация снова появлялась в области частот $\nu_{II}^{f(r)}$ по тем же причинам, что и у остальных красителей.

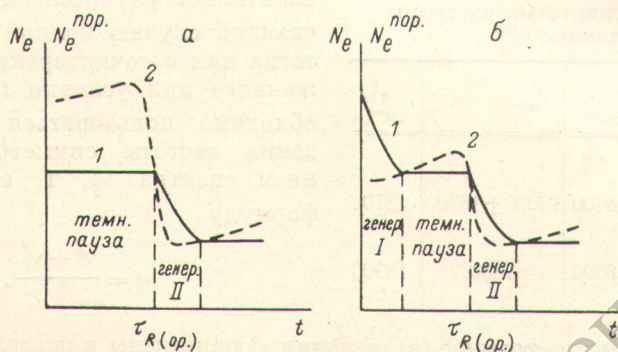


Рис. 4. К интерпретации пороговых закономерностей генерации растворов красителей при пикосекундном возбуждении.

а, б — то же, что и на рис. 1; 1 — населенность возбужденного состояния N_e , 2 — пороговая населенность возбужденного состояния $N_e^{пор.}$.

Описанные выше закономерности схематически представлены на рис. 4 в виде зависимостей от времени достигнутой (N_e) и пороговой ($N_e^{пор.}$) населенности возбужденного вибронного состояния активатора (сравни с рис. 1). Из рис. 4 следует, что продолжительность темновых пауз (отсутствия генерации) или время, необходимое для появления генерации в области $\nu_{II}^{f(r)}$, должны коррелировать со временем релаксации реактивного поля $\tau_{R(ор.)}$ соответствующего растворителя. Как показывает анализ данных работы [4], подобная корреляция действительно наблюдается на опыте. Так, в случае раствора родамина 6Ж в изопропиловом спирте генерация в области частот $\nu_{II}^{f(r)}$ появляется через 15—20 пс после возбуждения, тогда как аналогичная величина для раствора в этиловом спирте составляет лишь 5—10 пс, что находится в соответствии с упоминавшимися выше независимыми оценками значений $\tau_{R(ор.)}$ рассматриваемых спиртов. Из последнего вытекает, что пикосекундная кинетическая лазерная спектроскопия может быть в принципе использована для прямого определения времен межмолекулярной дипольной релаксации полярных жидкостей.

5. Помимо основных закономерностей, рассмотренных выше, учет межмолекулярных релаксаций позволяет объяснить и некоторые более тонкие особенности спектров генерации, полученных в работе [4]. Так, хорошо известно, что согласно существующей теории, основанной на двухуровневой схеме вибронных состояний [15, 16], генерация может наблюдаться на частотах, не превышающих частоту чисто электронного перехода $\nu^{э.э.}$, за которую принимают обычно частоту симметрии ν_{II}^s , определяемую формулой

$$\nu_{II}^s = \frac{\nu^a + \nu_{II}^f}{2}, \quad (3)$$

где ν^a и ν_{II}^f — частоты максимумов спектров поглощения и спонтанной флуоресценции раствора. Между тем, как показано в [4], сразу же после акта возбуждения (при $t_0 < \tau_{R(ор.)}$) спектры генерации концентрированных растворов родамина 6Ж простираются в коротковолновую сторону почти до максимума соответствующих спектров поглощения. Сказанное иллюстрируется табл. 2, во втором столбце которой даны значения ν_{II}^f , найденные по формуле (3), а в третьем — предельные значения частот генерации $\nu_{пред.}^r$, наблюдавшиеся в [4]. Нетрудно видеть, что $\nu_{пред.}^r > \nu_{II}^f$.

Приведенное несоответствие между теорией и экспериментом объясняется тем, что в теории [15, 16] при расчете генерационных параметров

раствора в качестве исходного используется наблюдаемый на опыте спектр спонтанной флуоресценции ν_{II}^f , отвечающий случаю полной релаксации, тогда как с точки зрения вышеизложенного при условии $t < \tau_{R(ор.)}$ необходимо пользоваться для нахождения частоты симметрии положением спектра ν_{II}^f , т. е. применять формулу

$$\nu_{II}^f = \frac{\nu^a + \nu_{II}^f}{2}. \quad (4)$$

Вычисленные по формуле (4) значения ν_{II}^f приведены в последнем столбце табл. 2, из которой следует, что во всех случаях $\nu_{пред.}^r \leq \nu_{II}^f$.

Таким образом, на основе развиваемых нами представлений [6, 7, 9, 11–14, 19, 20] удается с единой точки зрения дать не только качественную, но и количественную интерпретацию основных экспериментальных фактов, описанных в работе [4]. Более того, указанные факты служат, на наш взгляд, прямым и весьма серьезным подтверждением справедливости высказываемой в наших работах точки зрения на механизмы проявления межмолекулярных сил в различных характеристиках стимулированного излучения растворов. В частности, рассмотренные выше спектрально-кинетические и пороговые закономерности генерации растворов красителей при пикосекундном возбуждении обусловлены, как показано, преимущественно межмолекулярными релаксационными процессами ориентационной природы, что согласуется с рядом аналогичных наблюдений и выводов, полученных при других условиях возбуждения [6–9, 11–14].

Литература

- [1] G. Forner, B. Nuth, L. Taylor, M. Kagan. Appl. Phys. Lett., 12, 136, 1968.
- [2] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 24, 835, 1968.
- [3] Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, А. Д. Дасько. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1316, 1970.
- [4] М. Торр, Р. Rentzeris, R. Jones. Chem. Phys. Lett., 9, 1, 1971.
- [5] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов. Опт. и спектр., 30, 1074, 1971.
- [6] А. В. Аристов, Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 30, 143, 1971.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 979, 1972.
- [8] В. Гюнац, Е. Лирретт, В. Рарр. Ber. Buns. Ges. Phys. Chem., 76, 432, 1972.
- [9] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 32, 1151, 1972; Н. Г. Бахшиев, В. И. Студенов. Опт. и спектр., 33, 115, 1972.
- [10] Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, А. Д. Дасько, А. И. Максимов. Ж. прикл. спектр., 10, 831, 1973.
- [11] В. И. Студенов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 392, 1974; 39, 661, 1975.
- [12] В. С. Смирнов, Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 38, 591, 1975.
- [13] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. И. Студенов. Опт. и спектр., 39, 54, 1975.

- [14] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Квант. электрон., 2, 2088, 1975.
[15] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, 95, 45, 1968.
[16] М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер. Усп. физ. наук, 105, 521, 1971.
[17] C. Smyth. Molecular Relaxation Processes, I, L.—N. Y., 1966.
[18] Я. Ю. Ахатов. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Изд. стандартов, М., 1972.
[19] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
[20] Ю. Т. Мазуренко, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 28, 905, 1970.

Поступило в Редакцию 3 сентября 1974 г.

ЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини