

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ СЕЧЕНИЯ ДУХФОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

Л. И. Альперович, Х. И. Косимов, В. В. Шабалов

Для измерения сечения двухфотонного поглощения (ДФП) молекулами, находящимися в растворе, чаще всего используется метод, основанный на измерении интенсивности люминесценции, возбуждаемой ДФП. При проведении относительных измерений метод довольно прост, однако неприменим к чистым органическим жидкостям, так как вследствие концентрационного тушения они практически не люминесцируют [1].

С другой стороны, хорошо известно, что при возбуждении жесткими излучениями растворов люминесцирующих молекул в ароматических растворителях возбуждаются главным образом молекулы растворителя, которые передают энергию возбуждения безызлучательным путем молекулам растворенного вещества (миграция энергии) [2]. При этом рентгеновское возбуждение по сравнению с γ возбуждением имеет то преимущество, что оно не вызывает излучения Вавилова—Черенкова, существенно осложняющего картину явления [3]. Подобная передача энергии может наблюдаться и при ультрафиолетовом возбуждении [4], однако при этом трудно подобрать пары растворитель—растворенное вещество, для которых УФ излучение, возбуждая растворитель, не затрагивает молекул растворенного вещества.

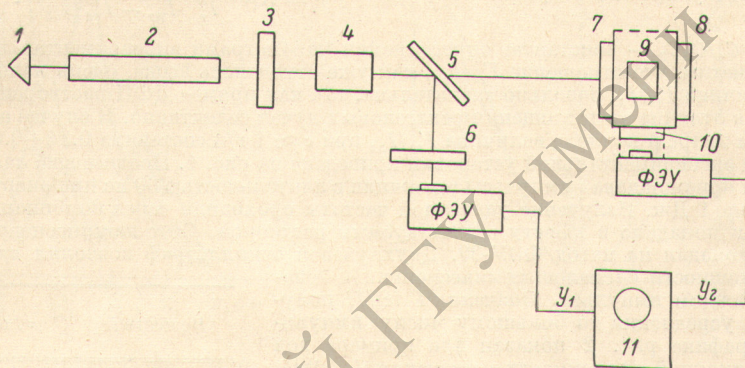


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

1 — вращающаяся призма ЦВО, 2 — активный элемент, 3 — полупрозрачное зеркало, 4 — кристалл КДР, 5 — стеклянная пластинка, 6, 7, 8 — светофильтры ЗС, 10 — светофильтр ФС, 9 — кювета, 11 — двухлучевой осциллограф.

Естественным образом напрашивается возможность использования этого явления для измерения сечения ДФП чистыми ароматическими жидкостями, для которых процесс передачи энергии к молекулам растворенного вещества (активным молекулам) может быть весьма эффективным. В данной работе на примере растворов антрацена в бензоле, толуоле и ксилолах экспериментально показано, что таким способом действительно можно измерить относительные величины сечений ДФП излучения второй гармоники неодимового лазера молекулами растворителей.

Интенсивность люминесценции активных молекул под действием излучения гармоники определяется соотношением.

$$I_{2\lambda} = C_1 I_{1\lambda} \gamma \rho + C_2 I_{2\lambda} \rho, \quad (1)$$

где $I_{1\lambda}$ и $I_{2\lambda}$ — интенсивности излучения гармоники, поглощенного растворителем и растворенным веществом, γ — квантовая эффективность передачи энергии от растворителя к активным молекулам, ρ — выход люминесценции, C_1 — коэффициент пропорциональности, определяемый параметрами экспериментальной установки. Очевидно

$$I_{1\lambda} = C_2 I_{\Gamma}^2 \sigma_1 N_1, \quad I_{2\lambda} = C_2 I_{\Gamma}^2 \sigma_2 N_2. \quad (2)$$

Здесь I_{Γ} — интенсивность возбуждающего излучения гармоники, σ_1 и σ_2 — сечения ДФП, N_1 и N_2 — числа молекул растворителя и растворенного вещества в единице объема.

Интенсивность люминесценции растворенного вещества под действием рентгеновских лучей определяется соотношением

$$I_{\text{рл}} = C_p N_1 \mu \gamma \rho + C_p N_2 \mu_2 \rho'. \quad (3)$$

Здесь μ — молекулярный вес. Мы предполагаем, что энергия рентгеновских лучей, идущая на возбуждение молекул вещества, пропорциональна его массе.

Для неароматических растворителей (например, для этилового эфира), не имеющих стабильных уровней, более или менее близких к первому возбужденному электронному состоянию антрацена, можно полагать $\gamma = 0$. Справедливости такого допущения, помимо теоретических соображений, следует из того факта, что при одинаковых концентрациях (1 г/л) интенсивность рентгенолюминесценции антрацена, растворенного в этиловом эфире, составляет не более 2% от интенсивности рентгенолюминесценции раствора антрацена в толуоле. В то же время значения выхода при прямом фотовозбуждении в этих двух растворителях примерно одинаковы. Таким образом, для случая неароматических растворителей имеем

$$I'_{\text{дл}} = C_p I'_{2\text{л}} \rho' \quad \text{и} \quad I_{\text{рл}} = C_p N_2 \mu_2 \rho'. \quad (4)$$

Примем также $I'_{2\text{л}} \approx I_{2\text{л}}$, т. е. мы считаем, что прямое ДФП гармоничи растворенными молекулами для растворов в ароматическом и неароматическом растворителях одинаково. Тогда из (1)–(4) следует

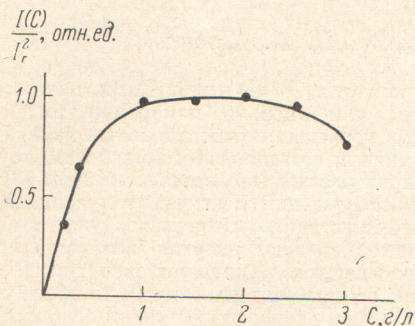


Рис. 2. Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции антрацена в толуоле при двухфотонном возбуждении толуола.

$$\sigma_1 = K \frac{\mu}{I_1^2} \frac{I_{\text{дл}}}{I_{\text{рл}}} = \frac{I'_{\text{дл}}(\rho/\rho')}{I'_{\text{рл}}(\rho/\rho')} = K \mu \frac{I(c)}{I_r^2} \frac{1}{I_{\text{рл}} - I'_{\text{рл}}(\rho/\rho')}. \quad (5)$$

Здесь $K = C_p / C_x C_2$ — константа, определяемая параметрами экспериментальных установок. Заметим, что отношение $I'_{\text{рл}} / I_{\text{рл}}$, как уже отмечалось выше, очень мало, в то же время величина $I'_{\text{дл}} / I_{\text{дл}}$ довольно значительна, так как прямое ДФП растворенными молекулами в отличие от поглощения рентгеновских лучей селективно. В случае антрацена в этиловом эфире и ксилоле величина $I'_{\text{дл}} / I_{\text{дл}}$ при $c \approx 1$ г/л составила 0.34 ± 0.06 .

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Неодимовый лазер с вращающейся призмой давал импульсы генерации с длительностью 60 нс при энергии в импульсе около 1 Дж. Излучение удвоенной частоты проходило через комбинацию светофильтров и попадало в кювету с исследуемым раствором. Свет люминесценции через фильтры попадал на катод ФЭУ-39. Двухлучевой осциллограф позволял сравнивать пиковые мощности сигналов люминесценции и генерации в каждом импульсе. Значения $I(c) / I_r^2$ получались из усреднения по большому числу импульсов. На графике рис. 2 показан для примера ход концентрационной зависимости отношения $I(c) / I_r^2$. Обнаруживается тенденция к насыщению, типичная для процесса передачи энергии от растворителя к растворенному веществу (сравни графики концентрационной зависимости интенсивности гамма- и рентгенолюминесценции в работах [2, 3]).

Результаты измерений сечений ДФП приведены в таблице.

Вещество	σ , отн. ед.
о-Ксилол	1 ± 0.2
m-Ксилол	0.75 ± 0.2
n-Ксилол	0.90 ± 0.15
Толуол	0.50 ± 0.2
Бензол	0.20 ± 0.15

Значительная погрешность относительной величины σ для бензола обусловлена тем, что в этом случае величина $I'_{\text{дл}} / I_{\text{дл}}$ составила 0.7. Очевидно, что большую точность можно получить подбором растворенного вещества с меньшей, чем у антрацена, величиной прямого ДФП.

В заключение отметим, что использование лазера на красителях, работающего в частотном (стробоскопическом) режиме, позволит изучать спектры ДФП чистых ароматических жидкостей при сравнительно небольших погрешностях эксперимента.

Литература

- [1] А. П. Александров, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин. Усп. физ. наук, 100, 3, 1973.
- [2] H. Kallman, M. Furst. Phys. Rev., 79, 857, 1950; 81, 883, 1951; M. Furst, H. Kallman. Phys. Rev., 85, 816, 1952; 94, 503, 1954.
- [3] Л. И. Альперович, И. Д. Шербаф, Р. Марупов. Опт. и спектр., 8, 259, 1960.
- [4] Т. П. Беликова, М. Д. Галанин. Опт. и спектр., 1, 168, 1956.

Поступило в Редакцию 13 мая 1975 г.