

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34+539.194

ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ
ВОЗБУЖДЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ
НА КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. В. Аристов и Ю. С. Маслоков

Квантовый выход вынужденного излучения (ВИ) растворов органолюминофоров ($\eta_{ВИ}$) в отличие от квантового выхода флуоресценции ($\eta_{фл.}$) зависит от многих факторов, определяющих условия и развитие ВИ. Однако по аналогии с характеризующей люминесцентную способность растворов величиной $\eta_{фл.}$ желательнее располагать количественным критерием эффективности применения этих растворов в режиме ВИ. Актуальность нахождения такого критерия следует из необходимости рассмотрения огромного количества систем органолюминофор—растворитель в качестве преобразователей возбуждающего излучения в вынужденное. Естественно, этот критерий не должен зависеть от сравнительно легко варьируемых условий эксперимента, а преимущественно определяться спектрально-люминесцентными параметрами растворов, которые, в свою очередь, зависят от структуры молекул органолюминофоров и их взаимодействия с растворителем. В нашей статье приводятся результаты исследования возможности нахождения такого достаточно универсального критерия, названного нами предельным квантовым выходом ВИ ($\eta_{ВИ}^{пр.}$). Ниже будет показано, что $\eta_{ВИ}^{пр.}$ может быть вычислен, если известны сечения поглощения и усиления возбужденными молекулами на частотах ВИ. Возможность применения величины $\eta_{ВИ}^{пр.}$ следует из анализа выражения (1), выведенного из уравнения [1] с учетом наведенных оптическим возбуждением поглощений в спектральной области генерации и накачки.

$$\eta_{ВИ} = \frac{1}{G} \left(1 - \frac{1}{X}\right) \frac{\eta_{ВИ}^{пр.}}{1 + \frac{k_p + a_v + k'_{фл}}{k_r} - \frac{a_v}{k_r} \eta_{ВИ}^{пр.}} \quad (1)$$

Это уравнение в достаточно наглядной и вместе с тем общей форме позволяет оценить и вычислить степень влияния ряда основных параметров резонатора, условий накачки и спектрально-люминесцентных характеристик растворов на $\eta_{ВИ}$ в режиме квазистационарного вынужденного излучения. Здесь G — коэффициент, учитывающий наведенное поглощение на частоте возбуждающего света, X — интенсивность внешней оптической накачки в числе порогов, k_r — коэффициент полезных потерь на зеркалах резонатора, k_p — коэффициент потерь на поглощение и рассеяние в среде (кроме так называемого наведенного поглощения возбужденными молекулами органолюминофоров или продуктами фотохимических реакций), a_v — коэффициент поглощения из основного состояния на частоте генерации, $k'_{фл}$ — наведенный коэффициент поглощения фотопродуктами (кроме образующихся через флуоресцентное состояние и

учитываемых в $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$). Величина G подробнее записывается в виде уравнения (2), а величина $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$ — в виде уравнения (3)

$$G = 1 + \frac{1}{\sigma_{S_0}^n S_0^n} \left[\frac{k_r \left(\frac{k_p + a_v + k'_{\text{фп}}}{k_r} + 1 \right) \frac{\sigma_{S_1}^n S_1 + r \tau_T \sigma_T^n + \sigma_{\text{фп}}^n}{\sigma_{\text{ус.}}}}{\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}} + k_p^n + k_{\text{фп}}^n \right], \quad (2)$$

$$\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}} = 1 - \frac{\sigma_{S_1} S_n + r \tau_T \sigma_T + \sigma_{\text{фп}} \gamma}{\sigma_{\text{ус.}}}. \quad (3)$$

Здесь $\sigma_{S_1 S_n}$, σ_T , $\sigma_{\text{фп}}$ — сечения поглощений соответственно синглет-синглетного ($S_1 \rightarrow S_n$), триплет-триплетного ($T \rightarrow T_n$) и молекулами фотопродукта ($n_{\text{фп}}$), образующегося через возбужденное синглетное состояние. Коэффициент γ равен отношению $n_{\text{фп}}$ к концентрации молекул в S_1 -состоянии. Индексы у S и T соответствуют номеру электронного состояния по порядку; «0» — основное, «1» — первое возбужденное и т. д. σ^n и k^n — значения в области накачки. Величины r и $1/\tau_T$ — соответственно константы скоростей $S_1 \rightarrow T$ - и $T \rightarrow S_0$ -переходов. В случае возбуждения гигантским импульсом длительностью Δt величина τ_T в формулах (2) и (3) заменяется на $\Delta t/2$. $\sigma_{\text{ус.}}$ — предельное сечение усиления, обычно вычисляемое по спектрально-люминесцентным характеристикам [1], n_0 — концентрация молекул органического люминофора в основном состоянии. Из уравнения (1) следует, что величина $\eta_{\text{ВИ}}$ может достигнуть своего предельного для выбранного раствора значения $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$ при достаточно больших оптических плотностях раствора ($\sigma_{S_0}^n S_1 n_0$) в спектральной области накачки (величина G в этом случае стремится к 1) при высокой интенсивности накачки ($1/X \ll 1$) и условии $k_r \gg k_p + a_v + k_{\text{фп}}$. Величину $k_{\text{фп}}$ часто можно значительно уменьшить путем выбора спектральной области накачки и состава растворителя. Величину $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$ можно определить из эксперимента не только в так называемых предельных, но и любых других условиях, если известны входящие в уравнение (1) параметры. Кроме того, $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$ можно рассчитать с помощью уравнения (3).

Практическое совпадение определенных из эксперимента и независимо вычисленных по уравнению (3) численных значений $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$ могло бы служить подтверждением правильности теоретического подхода к его определению, а также числовой достоверности входящих в уравнение (3) величин. Экспериментальное определение $\eta_{\text{ВИ}}$ в вышеупомянутых предельных условиях и вычисление $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$ были выполнены для этанольных растворов родаминов и фталимидов при накачке гигантским импульсом с $\lambda = 347$ нм, $\Delta t = 20$ нс, мощностью 3–5 МВт [около 10^{24} кВ/(см²·с)].

Прямоугольная кювета сечением 1×20 мм со скошенной боковой гранью помещалась в резонатор с базой $L = 40$ мм и наполнялась раствором, коэффициент поглощения которого на $\lambda = 347$ нм равен 3 см^{-1} . Световое пятно сфокусированного излучения поперечной накачки имело размеры 3.6×20 мм. Мощность накачки выбиралась достаточно большой для выполнения условия $1/X \ll 1$ и находилась в пределах линейной зависимости интенсивности ВИ от I_n . В качестве выходного зеркала применялись либо грань кюветы, либо стопа из двух кварцевых пластин, либо плоское зеркало с $R = 44\%$. Осциллографирование широкополосным осциллографом импульсов накачки и ВИ позволило определить их относительное расположение по оси времени, а также наибольшую среднюю за импульс мощность этих излучений. Величина $\eta_{\text{ВИ}}$ определялась в момент максимальной квантовой мощности возбуждающего света, измеренной в условиях поперечной схемы накачки. В таблице приведены измеренные и вычисленные по формуле (3) (для случая возбуждения гигантским импульсом) численные значения $\eta_{\text{ВИ}}$ и $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$, а также определенные по опубликованным ранее методикам [3] величины, необходимые для вычисления $\eta_{\text{ВИ}}^{\text{пр}}$.

Сечения усиления и поглощения ВИ возбужденными молекулами
 родаминов и фталимидов в этаноле, константы скорости $S_n \rightarrow T$ -перехода,
 длины волны ВИ, экспериментально определенной и вычисленной
 величин $\eta_{ВИ}$ и $\eta_{ВИ}^{пр}$.

№ п/п	Вещество	$\sigma_{ус} \cdot 10^{17},$ см ²	$\sigma_{S_1 S_n} \cdot 10^{17},$ см ²	$\sigma_T \cdot 10^{17},$ см ²	$\tau \cdot 10^{-6},$ с ⁻¹	$\tau_{\Delta\sigma T} \cdot 10^{17},$ см ²	$\lambda_{ВИ},$ нм	$\eta_{ВИ}$	$\eta_{ВИ}^{пр}$
1	Родамин 3Б	12.7	2.0	3.8	1.4	0.05	607	0.75	0.85
2	Родамин Б	16.0	5.0	4.0	1.7	0.07	605	0.6	0.7
3	Родамин 6Ж	13.3	1.0	4.5	2.1	0.09	578	0.8	0.9
4	Родамин 5Ж	13.0	1.0	4.0	2.0	0.08	575	0.8	0.9
5	3,6-тетраметилди- амино-N-метил- фталимида	2.7	0.3	5	4.8	0.24	595	0.7	0.8
6	3-диметиламино- 6-метиламино- N-МФ	2.7	0.3	3.5	4.0	0.14	595	0.7	0.85
7	3-метиламино-6- амино-N-МФ	2.8	1.7	1.2	6.0	0.07	590	0.35	0.4
8	3-ацетиламино-6- амино-N-МФ	2.7	1.7	2	3.4	0.07	533	0.3	0.35
9	4-амино-N-МФ	1.8	1.2	—	Менее 0.1	—	540	0.25	0.35
10	3-амино-N-МФ	1.9	0.35	Менее 0.1	3.8	—	509	0.5	0.8

* Сведения о родаминах взяты из [2].

для этанольных растворов четырех родаминов и шести фталимидов. Из таблицы прежде всего следует, что численные значения величин $\eta_{ВИ}$, измеренных в вышеупомянутых предельных условиях достаточно близки к вычисленным по формуле (3) величинам $\eta_{ВИ}^{пр}$. Следовательно, можно сделать вывод, что по крайней мере для исследованных растворов предельный квантовый выход вынужденного излучения может быть вычислен, если известны сечения усиления и поглощения ВИ возбужденными молекулами органолюминофоров. Далее, в случае исследованных родаминов и фталимидов для вычисления $\eta_{ВИ}^{пр}$ оказалось достаточным знать для большинства из них только соотношение между сечениями $S_1 \rightarrow S_n$ и $S_1 \rightarrow S_0$ оптических переходов, так как роль триплет-триплетного поглощения, кроме веществ №№ 5 и 6 (см. таблицу) в условиях возбуждения гигантским импульсом пренебрежимо мала по сравнению с $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощением. Нужно сказать, что эксперимент проводился в достаточно благоприятных условиях, в частности, при сравнительно умеренных интенсивностях возбуждения, когда еще не наблюдается специфическое для мощных накачек падение $\eta_{ВИ}$ [4]. При таких мощных накачках экспериментальное определение и вычисление $\eta_{ВИ}^{пр}$ могут быть значительно усложнены необходимостью учета особенностей, возникающих при форсированном режиме возбуждения. Следует напомнить, что увеличение I_+ обычно сопровождается возрастанием потока ВИ, который сокращает среднее время жизни в S_1 -состоянии (τ_{S_1}) до времен, соизмеримых с временами внутри- и межмолекулярных перестроек. В такой ситуации процессы кинетической сольватохромии могут сопровождаться изменением величин $\sigma_{ус.}$, $\sigma_{S_1 S_n}$, σ_T [5, 6]. Эти и другие обстоятельства в случае необходимости могут быть учтены путем конкретизации функциональных зависимостей параметров, входящих в уравнения (1)–(3). Во всех случаях при этом соотношение сечений усиления и поглощения возбужденными молекулами в спектральной области ВИ имеет определяющее влияние на $\eta_{ВИ}$ [7]. Нужно сказать, что поглощение возбужденными молекулами в спектральной области накачки иногда [8] тоже оказывает влияние на величину $\eta_{ВИ}$. Влияние этого вида поглощения, однако, во многих слу-

чаях [как следует из уравнения (2)] может быть значительно уменьшено путем оптимизации концентрации органолюминофора. Достаточно сказать, что по нашим измерениям в исследованных этанольных растворах фталимидов сечение $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения в спектральной области 347 нм превышает сечение $S_0 \rightarrow S_1$ в 5—10 раз, однако это в малой степени отразилось на $\eta_{ВИ}$, так как концентрация возбужденных молекул не превышала нескольких процентов от концентрации в основном состоянии.

В заключение статьи необходимо еще раз обратить внимание на малые различия приводимых в таблице величин $\eta_{ВИ}$ и $\eta_{ВИ}^{пр}$. Это позволяет сделать вывод о том, что для исследуемых растворов родаминов и фталимидов предельный квантовый выход вынужденного излучения зависит преимущественно от соотношения сечений усиления и поглощения ВИ молекулами в первом возбужденном синглетном и триплетном состояниях.

Литература

- [1] Б. И. Степанов. «Методы расчета оптических квантовых генераторов» т. 1. «Наука и техника», Минск, 1966.
- [2] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., 43, 228, 1977.
- [3] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 41, 241, 1976.
- [4] С. А. Моог, С. D. Декер. J. Appl. Phys., 49, 47, 1978.
- [5] А. В. Аристов, Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 30, 143, 1971.
- [6] Ю. И. Бубенков, С. А. Тихомиров, Г. Б. Толсторожев. ДАН БССР, 22, 1069, 1978.
- [7] E. Sahar, D. Trekes. IEEE J. Quant. Electr., 13, 962, 1977.
- [8] Г. А. Абакумов, С. А. Воробьев, А. П. Симонов. Квант. электр., 4, 1926, 1977.

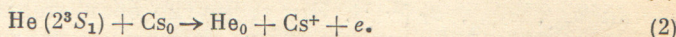
Поступило в Редакцию 20 июня 1979 г.

УДК 539.184

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИОНИЗАЦИИ ПЕННИНГА АТОМОВ ЦЕЗИЯ АТОМАМИ He ($2^1,3S$) ПРИ ТЕПЛОВЫХ ЭНЕРГИЯХ

Ю. А. Толмачев и Д. Фогель

Ионизация Пеннинга является одним из наиболее изученных процессов неупругих столкновений атомных частиц. Однако имеются лишь разрозненные данные о сечениях взаимодействия метастабильных атомов инертных газов с атомами щелочных металлов — одной из самых простых с точки зрения теоретического анализа систем. Экспериментальное исследование таких столкновений при тепловых энергиях представляет интерес для сопоставления с выводами теории. Кроме того, надежная информация о величинах сечений этих реакций необходима для физики плазмы газового разряда в смесях инертных газов с парами металлов. В нашей работе были изучены столкновения метастабильных атомов гелия с нормальными атомами цезия



Для измерения констант скорости этих реакций были использованы спектроскопические методы. Изучалась зависимость эффективной вероятности разрушения метастабильных состояний гелия от концентрации атомов цезия в распадающейся плазме маломощного импульсного разряда. Использовались два различных метода измерений — по изменению поглощения линий гелия, оканчивающихся на метастабильных уровнях,