

О ВЛИЯНИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

В. И. Студенов, И. В. Питерская и Н. Г. Бахшиев

Выполнено экспериментальное исследование влияния статистической природы межмолекулярных релаксаций в жидкой фазе на спектры флуоресценции и генерации растворов 3-амино-N-метилфталимида и 2-амино-7-нитрофлуорена в бинарных растворителях при широкой вариации соотношения полярного и неполярного компонентов. С помощью современных методов спектроскопии межмолекулярных взаимодействий установлена количественная связь между параметрами указанных флуктуационных процессов и пороговой интенсивностью накачки исследованных систем. Тем самым впервые показана важная роль статистических факторов в формировании не только спектров спонтанного, но и стимулированного излучения растворов.

1. В настоящее время не вызывает сомнения статистическая природа процессов межмолекулярной релаксации, которые ответственны за многие сольватохромные и сольватофлуорохромные явления, свойственные жидкому состоянию вещества. Особенно ярко эти факторы проявляются в спектроскопических характеристиках многокомпонентных растворов, в которых растворитель представляет собой смесь полярного и неполярного компонентов [1-10]. Как показано в последние годы, многие особенности подобных систем связаны с явлением преимущественной сольватации молекул растворенного вещества (активатора) молекулами одного из компонентов (чаще всего полярного), что весьма характерным образом проявляется в свойствах спонтанного излучения растворов [1-10]. С другой стороны, известно также, что состав смешанного бинарного растворителя оказывает во многих случаях существенное влияние на различные характеристики стимулированного излучения многокомпонентных систем [11, 12]. Так, например, в работах [11, 12] показано, что при введении в неполярный растворитель небольших добавок полярных жидкостей наблюдается зачастую резкое уменьшение порога генерации, имеющее место в некоторых случаях даже при одновременном уменьшении квантового выхода. Указанные закономерности были объяснены в [12] влиянием межмолекулярных релаксационных процессов ориентационной природы, приводящих к реализации, более благоприятной для генерации четырехуровневой схемы расположения электронных состояний молекул активатора в растворе. Однако при этом оставалось неясным, какой вклад в подобные закономерности могут вносить статистические особенности строения сольватных оболочек возбужденных молекул.

С этой точки зрения представляет значительный научный и практический интерес установление связи между статистическими свойствами многокомпонентных растворов, с одной стороны, и их генерационными параметрами, с другой. Как известно, многокомпонентный раствор характеризуется определенным распределением молекул активатора по составу сольватных оболочек, а следовательно, и по взаимному расположению

электронных уровней. Отсюда и в соответствии с [12] следует, что каждому типу сольватов такой системы может быть сопоставлено свое определенное значение пороговой населенности, а следовательно, и интенсивности накачки. В связи с вышеизложенным в задачу настоящей работы входило исследование связи между характером статистического распределения сольватов в многокомпонентном растворе и пороговыми характеристиками генерации света подобной системой. Следует подчеркнуть, что применительно к стимулированному излучению такая задача пока в литературе не ставилась.

2. Для решения указанной задачи важное значение имеет рациональный выбор объектов исследования. Представляется очевидным, что наиболее интересные объекты — это вещества, характеризующиеся высокой чувствительностью положения спектров поглощения и флуоресценции к влия-

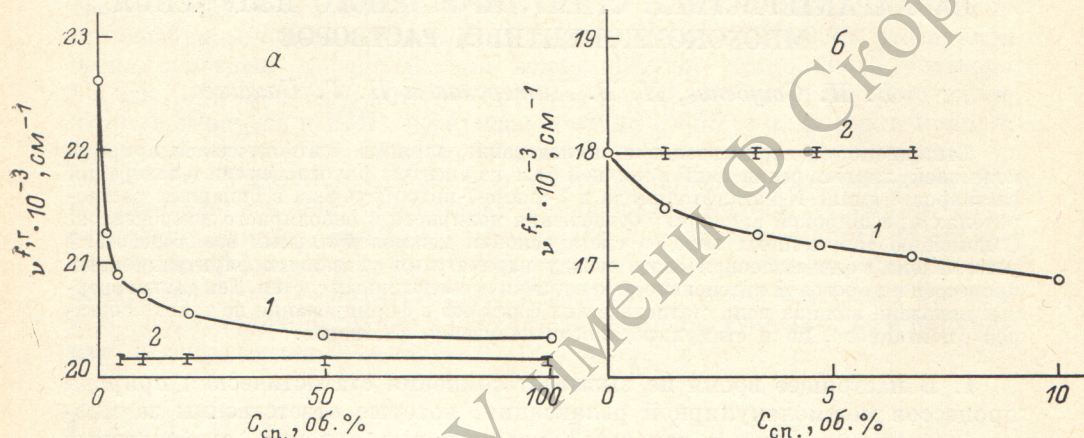


Рис. 1. Зависимость положения максимумов спектров флуоресценции (1) и генерации (2) растворов.

а — 3-амино-N-метилфталимида в смеси толуола с изобутиловым спиртом от содержания спирта; б — 2-амино-7-нитрофлуорена в смеси диоксана с пропиловым спиртом от содержания спирта.

нию состава смешанного растворителя, а также большим стоксовским сдвигом. В таких системах, как известно, следует ожидать широкого распределения молекул активатора по составу и структуре их сольватных оболочек в основном и возбужденном состояниях, что является благоприятным фактором при изучении статистических особенностей таких систем. С другой стороны, ширина распределения резко осложняет анализ генерационных зависимостей, которые определяются, как известно, многими факторами, не всегда поддающимися надежному учету. Все это требует на данном этапе предельного упрощения задачи и наводит на мысль использовать в качестве объектов такие растворы, в которых способностью к генерации обладает лишь определенный тип сольватов, а их концентрацию можно менять в широких пределах. Спектроскопическим критерием подобной ситуации может служить независимость положения спектра генерации растворов в неселективном резонаторе от состава смешанного растворителя (при сильной зависимости от состава положения спектра флуоресценции).

Анализ большого экспериментального материала показал, что к числу систем, удовлетворяющих приведенным выше требованиям, относятся, в частности, растворы 3-амино-N-метилфталимида (3-АМФ) в смесях диоксан-вода и толуол-изобутанол, а также 2-амино-7-нитрофлуорена (2-А-7-НФ) в смеси диоксан-пропанол (рис. 1). Как следует из рис. 1, а, в случае растворов 3-АМФ, характеризующихся слабой зависимостью квантового выхода свечения от растворителя, способностью к генерации обла-

дают лишь сольваты, подобные по составу и структуре сольватам, имеющим место в полярном однокомпонентном растворителе, служащем компонентом бинарного (спирт или вода). Объясняется последнее согласно [12, 13] тем, что у таких сольватов («красных» центров) энергетический зазор между равновесным и франк-кондоновским уровнями основного электронного состояния минимален. В противоположность этому у растворов 2-А-7-НФ (рис. 1, б) самого низкого порога генерации следует ожидать для центров, имеющих сольватную оболочку, построенную из малополярных молекул (диоксан), что может быть обусловлено резким падением квантового выхода свечения 2-А-7-НФ при увеличении концентрации спирта (люминесценцию в спиртовом растворе 2-А-7-НФ наблюдать не удастся). Иными словами, в последнем случае способностью к генерации обладают преимущественно сольваты с коротковолновыми спектрами излучения («синие» центры).

В связи с вышеизложенными для растворов 3-АМФ и 2-А-7-НФ следует ожидать увеличения порога генерации при уменьшении относительного количества соответственно «красных» и «синих» центров, которые ниже мы для краткости будем называть сольватами типа G . Если сделать еще одно естественное допущение, согласно которому генерация начинается лишь при достижении определенной инверсной населенности возбужденных сольватов типа G , одинаковой для растворов данного активатора в бинарных растворителях с разным соотношением полярного и неполярного компонентов, то легко показать, что в первом приближении

$$U_{II} \sim \frac{U_I}{C_o^G}, \quad (1)$$

где U_{II} и U_I — пороговые интенсивности монохроматической накачки для растворов красителя постоянной концентрации соответственно в двухкомпонентном и однокомпонентном растворителях, а C_o^G — доля молекул активатора в возбужденном состоянии, характеризующая сольватными оболочками типа G , от общего числа возбужденных молекул (в однокомпонентном растворителе $C_o^G=1$).

3. Обратимся теперь к рассмотрению полученного экспериментального материала и его интерпретации. Измерение спектров флуоресценции растворов проводилось на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-12. Изучение генерационных характеристик осуществлялось при накачке моноимпульсом второй гармоники рубинового лазера в поперечном варианте возбуждения. Измерение пороговой интенсивности накачки проводилось по методике, описанной в [12, 13], причем концентрация активатора составляла $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Для получения информации о статистической картине раствора и, следовательно, для количественной оценки величины C_o^G был использован простой метод, позволяющий описывать взаимодействие дипольной молекулы активатора с двухкомпонентным растворителем в рамках решеточной (ячеечной) модели жидкости [9]. В работе [9] при использовании указанной модели было получено выражение для равновесного распределения $\Phi(N)$ центров с различным составом N полярных молекул в сольвате в предположении, что в сольватной оболочке активатора можно выделить некоторое число N_m ячеек растворителя, при замене в которых неполярной молекулы на полярную происходит эффективное изменение энергии взаимодействия. Согласно [9]

$$\Phi(N) = \frac{N_m!}{N!(N_m - N)!} y^N (1 - y)^{N_m - N}, \quad (2)$$

причем y задается следующим соотношением:

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{x}{1 - x} \exp\left(-\frac{F_m}{kTN_m}\right), \quad (3)$$

Величина добавки изобутанола в об. %	$\Phi_g(N)$				
	N				
	0	1	2	3	4
2	0.540	0.360	0.090	0.010	0
5	0.337	0.421	0.197	0.041	0.003
10	0.198	0.395	0.296	0.098	0.012
20	0.034	0.180	0.360	0.319	0.106
100	—	—	—	—	1.0

	$\Phi_e(N)$				
	0	1	2	3	4
2	0.134	0.350	0.343	0.149	0.024
5	0.004	0.050	0.218	0.421	0.306
10	0.001	0.014	0.112	0.382	0.491
20	0	0.003	0.043	0.276	0.677
100	—	—	—	—	1.0

где x — мольная доля полярных молекул в объеме раствора, F_m — минимальное значение свободной энергии ориентационного взаимодействия. Значения N_m , а также других параметров, входящих в выраже-

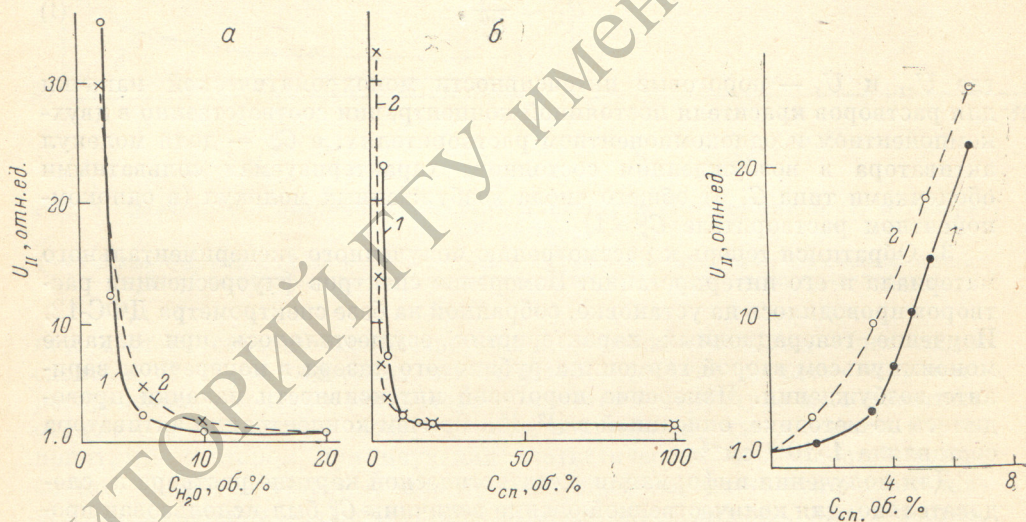


Рис. 2. Зависимость экспериментального (1) и рассчитанного (2) порога генерации смешанных растворов 3-амино-N-метилфталимида от состава растворителя.

а — диоксан + H_2O , б — толуол + изобутанол.

Рис. 3. Зависимость экспериментального (1) и рассчитанного (2) порога генерации 2-амино-7-нитрофлуорена в бинарном растворителе (диоксан + пропанол) от концентрации спирта.

ния (2) и (3), были определены из совокупности спектроскопических данных для исследованных растворов. В качестве примера в таблице приведены рассчитанные с использованием указанного метода функции распределения центров по составу сольватных оболочек для основного g и возбужденного e состояний раствора 3-амино-N-метилфталимида в смеси толуол + изобутанол (для этой системы значение N_m равно 4).

Из приведенных материалов отчетливо видна значительная дисперсия молекул 3-АМФ по составу их сольватных оболочек в смешанном раство-

рителе как для основного, так и для возбужденного состояний активатора, а также сильная зависимость соответствующих распределений от соотношения полярного и неполярного компонентов бинарного растворителя. Аналогичные данные были получены и для других исследованных растворов.

Окончательные результаты выполненного исследования приведены на рис. 2 и 3, где показаны экспериментальные и вычисленные по формуле (I) зависимости пороговой интенсивности накачки от состава бинарного растворителя. В соответствии с вышеизложенным для растворов 3-АМФ значения C_e^G принимались равными $\Phi_e(N_m)$, а для растворов 2-А-7-НФ значения C_e^G полагались близкими к $\Phi_e(0)$. Как видно из приведенных данных, между сравниваемыми зависимостями имеется полное качественное и неплохое количественное соответствие, что указывает на справедливость допущений, положенных в основу проведенного рассмотрения.

Таким образом, статистические процессы в жидкой фазе отчетливым и закономерным образом проявляются в генерационных характеристиках активированных растворов, причем их влияние на параметры генерации поддается учету с помощью современных методов спектроскопии межмолекулярных взаимодействий. Из этого вытекает, что изучение особенностей стимулированного излучения может стать источником важной информации о статистической природе межмолекулярных сил в подобных системах.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] E. Lippert, F. Moll. Zs. Elektrochem., 58, 718, 1954.
- [3] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 19, 78, 1965; Т. В. Веселова, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1024, 1972.
- [4] В. В. Зелинский, И. Е. Обыкновенная. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1362, 1965.
- [5] Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков, А. В. Алтайская. Опт. и спектр., 28, 51, 1970.
- [6] В. А. Городыский, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 31, 218, 1971.
- [7] A. Kawski, C. Strzalkowska. Zs. Naturforsch., 27a, 916, 1972; A. Kawski, G. Czajko. Zs. Naturforsch., 29a, 84, 1974.
- [8] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, С. Ф. Герасимов. ДАН СССР, 207, 1308, 1972.
- [9] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 33, 1060, 1972.
- [10] Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская, В. И. Студенов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 44, 466, 1978.
- [11] А. В. Аристов, В. А. Кузин. Опт. и спектр., 30, 148, 1971; 32, 115, 1972.
- [12] В. И. Студенов, И. В. Питерская, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 39, 308, 1975.
- [13] В. И. Студенов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 392, 1974.

Поступило в Редакцию 27 марта 1980 г.