

ОБ УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ ВЫНУЖДЕННОЙ (СТУПЕНЧАТОЙ) МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Гириш О. П., Бахшиев Н. Г.

За последние годы резко возрос интерес к изучению особенностей протекания процессов межмолекулярной релаксации (ММР) в активированных растворах при реализации условий, когда вероятности вынужденных оптических переходов становятся соизмеримыми или даже значительно превосходят вероятности спонтанных. Такое положение осуществляется, как известно, при высоких плотностях возбуждающей радиации, приводящих к существенному уменьшению времен пребывания молекул активатора как в возбужденном τ_e , так и основном τ_g состояниях. В этих условиях релаксационные процессы в сольватной оболочке не успевают завершиться как за время τ_e , так и за время τ_g , т. е. квантовые переходы с излучением и поглощением происходят с неравновесных уровней, что при определенных условиях создает предпосылки для осуществления нового фотофизического явления вынужденной (ступенчатой) межмолекулярной релаксации (ВММР), которое было предсказано и теоретически описано в [1, 2]. В [2] были получены общие соотношения, определяющие закономерности смещения вибронных спектров растворов во времени в рамках дебаевской модели ММР, включая условия, при которых можно ожидать возникновения ВММР.

Экспериментальное обнаружение ВММР возможно с помощью методов кинетической лазерной спектроскопии, позволяющей в принципе непосредственно проследить развитие этого процесса по смещению спектров поглощения и излучения во времени. Однако для этого необходимо располагать соответствующей аппаратурой и надежной методикой получения «мгновенных» спектров с максимально возможным временным разрешением в условиях интенсивного оптического возбуждения, что в настоящее время представляется довольно сложной проблемой. Более простой экспериментальной задачей является измерение интегральных (по времени) спектров, отвечающих при достаточно продолжительном импульсе возбуждения положению уровней энергии в стационарном режиме. Используем соотношения, полученные в [2], для исследования условий, обеспечивающих возможность спектроскопического обнаружения ВММР в последнем случае.

Вводя обозначения $p_e = \tau_e^{-1}$, $p_g = \tau_g^{-1}$ и $p_R = \tau_R^{-1}$, где τ_R — постоянная времени ММР, получим после усреднения по времени выражений (7) и (8) [2] для стационарного режима ($n \rightarrow \infty$)

$$\bar{\nu}^a = \nu_\infty^a - \frac{(\nu_\infty^a - \nu_\infty^f) p_g}{p_R + p_e + p_g}, \quad \bar{\nu}^f = \nu_\infty^f + \frac{(\nu_\infty^a - \nu_\infty^f) p_e}{p_R + p_e + p_g}, \quad (1)$$

где частоты $\bar{\nu}^f$ и $\bar{\nu}^a$ определяют положение спектров флуоресценции и поглощения при стационарном режиме возбуждения, а частоты ν_∞^f и ν_∞^a — то же в условиях полной релаксации. Учитывая, что $p_g = \sigma_{ge}(\nu_n) I_n(\nu_n)$, $p_e = p_{\phi\lambda} + \sigma_{eg}(\nu_n) I_n(\nu_n)$, где $\sigma_{eg}(\nu_n)$, $\sigma_{ge}(\nu_n)$ и $I_n(\nu_n)$ — сечения излучения, поглощения в см^2 и интенсивность накачки в квантах $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ на частоте накачки ν_n , $p_{\phi\lambda} = \tau_{\phi\lambda}^{-1}$ — вероятность спонтанной флуоресценции, получим из (1)

$$\frac{\bar{\nu}^a - \nu_\infty^a}{\nu_\infty^a - \nu_\infty^f} = - \left[1 + \frac{\sigma_{eg}(\nu_n)}{\sigma_{ge}(\nu_n)} + \frac{p_R + p_{\phi\lambda}}{\sigma_{ge}(\nu_n) I_n(\nu_n)} \right]^{-1}, \quad (2)$$

$$\frac{\bar{\nu}^f - \nu_\infty^f}{\nu_\infty^a - \nu_\infty^f} = \left[1 + \frac{\sigma_{ge}(\nu_n) I_n(\nu_n) + p_R}{\sigma_{eg}(\nu_n) I_n(\nu_n) + p_{\phi\lambda}} \right]^{-1}. \quad (3)$$

Рассмотрим сначала вопрос о релаксационном смещении спектра поглощения. Из выражения (2) следует, что при слабой накачке [$p_R + p_{\Phi\lambda} \gg \gg \sigma_{ge}(\nu_n) I_n(\nu_n)$] $\bar{\nu}^a \simeq \nu_\infty^a$, т. е. время жизни основного состояния столь велико, что процессы ММР успевают полностью завершиться. При увеличении интенсивности возбуждения спектр поглощения может испытывать только длинноволновый («красный») сдвиг, причем его предельная величина определяется при $I_n(\nu_n) \rightarrow \infty$ только параметрами молекулы активатора

$$\frac{\bar{\nu}_{\text{пр}}^a - \nu_\infty^a}{\nu_\infty^a - \nu_\infty^f} \rightarrow - \frac{\sigma_{ge}(\nu_n)}{\sigma_{eg}(\nu_n) + \sigma_{ge}(\nu_n)}.$$

Таким образом, из измерения среднего положения спектра поглощения при высоких интенсивностях возбуждения в условиях ВММР ($\bar{\nu}_{\text{пр}}^a$), а также обычно легко определяемых значений ν_∞^a и ν_∞^f можно найти, например, величину $\sigma_{eg}(\nu_n)$, если известна $\sigma_{ge}(\nu_n)$, или наоборот.

Перейдем теперь к рассмотрению поведения спектра излучения. Нетрудно заметить, что по сравнению со спектром поглощения спектр излучения обладает гораздо большей информативностью. Так, при слабом возбуждении [$\sigma_{ge}(\nu_n) I_n(\nu_n) \ll \ll p_R, \sigma_{eg}(\nu_n) I_n(\nu_n) \ll p_{\Phi\lambda}$]

$$\frac{\bar{\nu}^f - \nu_\infty^f}{\nu_\infty^a - \nu_\infty^f} = \left(1 + \frac{p_R}{p_{\Phi\lambda}}\right)^{-1}, \quad (4)$$

тогда как при интенсивном возбуждении, когда выполняются обратные соотношения,

$$\frac{\bar{\nu}^f - \nu_\infty^f}{\nu_\infty^a - \nu_\infty^f} = \left[1 + \frac{\sigma_{ge}(\nu_n)}{\sigma_{eg}(\nu_n)}\right]^{-1}. \quad (5)$$

Сравнивая формулы (4) и (5), нетрудно заметить, что сдвиг спектра флуоресценции с ростом интенсивности накачки может быть как длинноволновым («красным»), так и коротковолновым («синим»). Действительно, если

$$\frac{p_R}{p_{\Phi\lambda}} > \frac{\sigma_{ge}(\nu_n)}{\sigma_{eg}(\nu_n)}, \quad (6)$$

то при увеличении мощности накачки должен происходить «синий» сдвиг спектра флуоресценции. Условие

$$\frac{p_R}{p_{\Phi\lambda}} \approx \frac{\sigma_{ge}(\nu_n)}{\sigma_{eg}(\nu_n)} \quad (7)$$

приводит к слабой зависимости положения спектра от интенсивности возбуждения. Наконец, при

$$\frac{p_R}{p_{\Phi\lambda}} < \frac{\sigma_{ge}(\nu_n)}{\sigma_{eg}(\nu_n)} \quad (8)$$

должен наблюдаться «красный» сдвиг спектра флуоресценции с ростом $I_n(\nu_n)$. Подчеркнем, что именно «красное» смещение спектра флуоресценции при увеличении плотности возбуждения является существенным признаком реализации процесса ВММР. Интересно отметить, что приведенные критерии определяются только характеристиками молекулы активатора и среды и не зависят от интенсивности накачки.

Из анализа приведенных выше формул видно, что путем изменения природы и состава растворителя, его температуры (изменение p_R и в меньшей степени $p_{\Phi\lambda}$), а также частоты возбуждающей радиации [изменение соотношения $\sigma_{ge}(\nu_n)/\sigma_{eg}(\nu_n)$] можно направленно осуществлять различные варианты релаксационного смещения спектров флуоресценции с изменением мощности накачки. Это позволяет в принципе найти из опытных данных любые величины, входящие в формулы (4)–(8).

В заключение остановимся на конкретных оценках по вышеприведенным формулам смещений спектров флуоресценции в условиях ВММР для растворов родамина 6Ж (Р6Ж) в этаноле при 20 °С и 4-амино-N-метилфталимида (4АНМФ) в глицерине при +19° ($\tau_e > \tau_R$) и -15 °С ($\tau_e \approx \tau_R$). Возбуждение осуществля-

Активатор	T, °C	$P_R \cdot 10^{-10},$ с ⁻¹	$P_{фл} \cdot 10^{-10},$ с ⁻¹	$\sigma_{ge}(\gamma_R) \cdot 10^{17},$ см ²	$\sigma_{eg}(\gamma_R) \cdot 10^{17},$ см ²
Р6Ж	+20	4.48 [3]	0.0225	44	4.4
4АНМФ {	+19	0.7 [4]	0.02	}	0.05
	-15	0.02	0.01		

лось второй гармоникой лазера ЛТИПЧ-6 (18 800 см⁻¹) для раствора Р6Ж и второй гармоникой рубинового лазера для раствора 4АНМФ (28 800 см⁻¹). Исходные для оценок данные приведены в таблице. Нетрудно заметить, что для раствора Р6Ж при комнатной температуре выполняется условие (6), т. е. при увеличении мощности накачки может наблюдаться только «синий» сдвиг, причем его величина невелика (~50 см⁻¹). Иное положение имеет место для раствора 4АНМФ. Если при +19 °С также выполняется условие (6), то при -15 °С — условие (8), т. е. в этом случае с ростом интенсивности накачки должен наблюдаться «красный» сдвиг спектра флуоресценции. Все эти выводы были полностью подтверждены на опыте в [5].

Таким образом, последовательный учет роли ММР и, в частности, ВММР в формировании оптических спектров растворов позволяет не только осуществлять обоснованную физическую интерпретацию многих спектрально-люминесцентных закономерностей, но и создает предпосылки для разработки на этой основе новых практических методов изучения природы и механизмов релаксационных процессов в жидкой фазе, а также определения или оценок (в рамках использованной модели) спектроскопических и релаксационных характеристик молекулы активатора и среды, получение которых зачастую затруднительно.

Литература

- [1] Гирин О. П. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, с. 550—553; Гирин О. П., Бахшиев Н. Г. — Вестн. ЛГУ, 1978, № 16, с. 141—142.
- [2] Бахшиев Н. Г., Гирин О. П. — Опт. и спектр., 1982, т. 52, в. 1, с. 12—14.
- [3] Hasted J. B., Roderich G. W. — J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 17—21.
- [4] Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., 1972.
- [5] Бахшиев Н. Г., Воропай Е. С., Гайсенок В. А., Гирин О. П., Саржевский А. М. — Опт. и спектр., 1981, т. 50, в. 6, с. 1117—1123.

Поступило в Редакцию 13 июня 1985 г.

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПРЕДМЕТОВ ЧЕРЕЗ ИСКАЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Андросов А. М., Белкин Н. Д., Выгон В. Г., Маликов С. Н.

Известна проблема получения неискаженного изображения предмета голографическим способом при прохождении световой волны, отраженной предметом, через искажающую среду. Для реализации метода формирования неискаженного голографического изображения опорный источник необходимо поместить в непосредственной близости от предмета, т. е. в области изопланарности для данной искажающей среды [1]. При этом искажения предметной волны компенсируются идентичными искажениями опорной волны при фор-