

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПО КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫМ СПЕКТРАМ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. О. Мирумянц и Ю. С. Демчук

1. Влияние внутримолекулярных колебательных релаксаций на степень диффузности вибронных спектров многоатомных молекул рассматривалась Непорентом в серии оригинальных работ [1] и обзоре [2]. При двухуровневой электронной схеме процесс колебательной релаксации представляет собой цепи безызлучательных переходов, отдельные ступени которых имеют вероятность W^0 . Вероятность колебательной релаксации электронно-возбужденных молекул может быть оценена либо по анализу интенсивностей антистоксовых полос [3] излучения разряда разреженных паров этих соединений, либо по релаксационному смещению спектров генерации [4-6].

В данной работе рассматривается возможность оценки вероятности внутримолекулярной колебательной релаксации по зависимости положения и ширины квазилиний дискретной составляющей спектров флуоресценции паров многоатомных молекул от энергии возбуждающих квантов.

2. В [7] нами показано,¹ что при возбуждающем интервале частот источника возбуждения $\nu_b = \nu_{00} - \Delta\nu \pm (1/2)\xi$ происходит селективный отбор молекул по значениям колебательной энергии. Ансамбль молекул, который при поглощении квантов света источника возбуждения переведен в электронно-возбужденное состояние, может быть охарактеризован максимальным E_{\max}^f и минимальным E_{\min}^f значением франк-кондоновской колебательной энергии. Если $N(O, E)$ — функция, определяющая суммарное число колебательных состояний при значении колебательной энергии E , то число вибронных состояний ансамбля молекул переведенных в электронное состояние S_1 определим как $N(E_{\min}^+, E_{\max}^+)$.

Вследствие взаимодействия между нормальными колебаниями за время жизни τ в возбужденном электронном состоянии ансамбль молекул в результате процесса колебательной релаксации будет характеризоваться значением колебательной энергии E_{\min}^{*f} и E_{\max}^{*f} , отличным от франк-кондоновских значений, а число вибронных состояний в интервале энергий от E_{\min}^{*f} до E_{\max}^{*f} определим как $N(E_{\min}^{*f}, E_{\max}^{*f})$. Причем, как показано в [7], $E_{\min}^{*f} = E_{\min}^f - E_{\text{рел.}}$, $E_{\max}^{*f} = E_{\max}^f$, где $E_{\text{рел.}}$ характеризует протяженность цепи релаксации, выраженную в энергии, и может быть определена из эксперимента по смещению или уширению квазилиний дискретной составляющей спектра флуоресценции. Так, из [7] следует, что $E_{\text{рел.}} = 2A - \kappa / \kappa \hbar (\Delta\nu - \Gamma)$, где $\Delta\nu = \nu_{00} - \nu_b$ определяет положение источника возбуждения относительно λ_{00} , Γ — сдвиг дискретной составляющей в зависимости от ν_b , κ — относительный дефект частоты. Таким образом, вследствие колебательной релаксации число возможных электронно-колебательных состояний ансамбля возбужденных молекул изменилось на $\Delta N = N(E_{\min}^{*f}, E_{\max}^{*f}) - N(E_{\min}^f, E_{\max}^f)$, т. е. ΔN представляет собой число звеньев цепи колебательной релаксации, а величина $\delta = E_{\text{рел.}} / E_{\min}^f$ характеризует относительную протяженность цепи колебательной релаксации (см. рисунок, а).

Пусть θ_i характеризует длительность отдельного звена такой цепи колебательной релаксации. Поскольку развитие всего процесса релаксации происходит за время жизни молекулы в электронно-возбужденном состоянии τ , то $\sum_i \theta_i = \tau$, где суммирова-

ние проходит по всем звеньям цепи релаксации. Учитывая монотонную зависимость $E_{\text{рел.}}$ от запаса колебательной энергии [7], будем считать, что колебательная релаксация идет равномерно по всем звеньям цепи. Строго говоря, длительность отдельных звеньев цепи колебательной релаксации θ_i различаются между собой, так как $\theta_i^{-1} = W^0 = (2\pi/\hbar) \bar{v}^2 \sigma$, где \bar{v} — усредненная энергия взаимодействия между парами колебательных состояний, σ — плотность колебательных состояний. Однако в случае, когда протяженность цепи релаксации невелика, т. е. $\delta \ll 1$, что справедливо для полусложных по классификации [1] молекул, то для оценки θ_i при данном E^f (например, при E_{\min}^f) можно принять $\theta_i = \theta$ одинаковым для всех звеньев цепи релаксации, тогда $\sum_i \theta_i = \Delta N \theta = \tau$. Таким образом, при известных τ и ΔN можно оценить вероятность колебательной релаксации $W^0 = \theta^{-1}$.

3. Применим изложенные здесь соображения к молекулам антрацена, для которых литературные данные вероятности колебательной релаксации отсутствуют. Время жизни для первого синглетного состояния S_1 молекул антрацена, по данным [8], со-

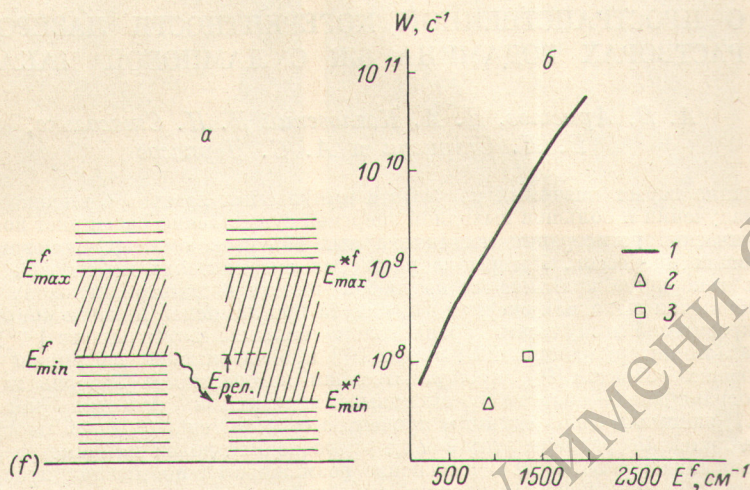
¹ Даже при самых узких щелях монохроматора электронное возбуждение молекул происходит не отдельным квантом, а целым набором частот источника возбуждения, где ξ — спектральная ширина источника возбуждения.

ставляет $\tau = 5.9 \cdot 10^{-9}$ с. Суммарное число колебательных состояний $N(0, E)$ при значении энергии E , рассчитанное в [9], показывает, что $N(0, E)$ хорошо аппроксимируется функцией $N(0, E) = e^{\alpha E}$, где для антрацена $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Тогда, для ΔN — числа звеньев цепи колебательной релаксации — получим

$$\Delta N = N(E_{\min}^{*f}, E_{\max}^{*f}) - N(E_{\min}^f, E_{\max}^f) = e^{\alpha E_{\min}^f} (1 - e^{-\alpha \delta E_{\min}^f}),$$

где $\delta = E_{\text{рел.}} / E_{\min}^f$, и выражение, определяющее вероятность внутримолекулярной колебательной релаксации электронно-возбужденной молекулы, при данном значении $E^f = E_{\min}^f$ примет вид

$$W^v(E^f) = \Theta^{-1} = \frac{\Delta N}{\tau} = \frac{1}{\tau} e^{\alpha E^f} (1 - e^{-\alpha \delta E^f}). \quad (1)$$



а — схема колебательных уровней энергии в возбужденном электронном состоянии; заштрихованная область отмечает значения колебательной энергии вибронных состояний для ансамбля молекул до процесса релаксации и после, т. е. перед высвечиванием. б — зависимость (1) вероятности колебательной релаксации для молекул антрацена, рассчитанная по формуле (1); вероятности колебательной релаксации для толуола (2) и нафталина (3), по данным [3].

В [7] показано, что $E_{\text{м.п.}}^f = \frac{1-x}{x} \hbar (\Delta\nu - \frac{\xi}{2})$, а для антрацена $E_{\text{рел.}} = \frac{1-x}{x} \frac{\hbar \Delta\nu}{3}$.

Тогда $\delta = \frac{1}{3} \frac{1}{1 - \xi/2\Delta\nu}$ и при $\xi/2\Delta\nu \ll 1$, $\delta \approx 1/3$. Заметим, что при $\xi = 10 \div 30 \text{ см}^{-1}$ указанное приближение наилучшим образом выполняется при возбуждении на длинноволновом краю зон возбуждения [10]. Зависимость (1) вероятности колебательной релаксации электронно-возбужденных молекул антрацена от запаса колебательной энергии E^f представлена на том же рисунке, б. Здесь же отмечены, по данным работы [3], экспериментальные значения вероятности колебательной релаксации для нафталина и толуола. Оценка вероятности колебательной релаксации для антрацена по формуле (1) показывает, что механизм релаксационного расширения вибронных спектров по [1] приведет к смазыванию вращательной структуры, но не в состоянии обеспечить перекрывание вибронных полос.

Следует отметить, что выражение (1) может быть использовано при решении обратной задачи: по известной $W^v(E)$ и исследованию зависимости положения и ширины квазилиний дискретной составляющей спектра флуоресценции многоатомных молекул от энергии возбуждающих квантов света, т. е. найденной величине $E_{\text{рел.}}$ можно определить τ — время жизни в возбужденном электронном состоянии.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. ЖФХ, 13, 965, 1939; Автореф. докт. дисс., Л., 1945; ЖФХ, 21, 111, 1947; 24, 1219, 1950; Опт. и спектр., 32, 38, 1972; 32, 252, 1972.
- [2] B. S. Neporent. Pure and Applied Chem., 37, 111, 1974.
- [3] M. Stockburger. Ber. Bunsenges., 72, 151, 1968.
- [4] D. Ricard, W. H. Lowdermilk, J. Ducning. Chem. Phys. Lett., 16, 617, 1972.
- [5] Б. С. Непорент, В. Б. Шолов. Опт. и спектр., 30, 1074, 1974.

- [6] Б. С. Непорент, В. Б. Широв, Т. В. Лукомский. Опт. и спектр., 37, 1186, 1974.
 [7] С. О. Мирумянц, Ю. С. Демчук. Опт. и спектр., 40, 42, 1976.
 [8] В. П. Клочков. Опт. и спектр., 24, 40, 1968.
 [9] J. V. Vigné, I. G. Ross. Austr. J. Chem., 24, 1107, 1971.
 [10] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук. Опт. и спектр., 38, 46, 1975.

Поступило в Редакцию 21 июля 1975 г.

УДК 621.373 : 535(206.2)

О ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОГЕРЕНТНОСТИ ЛАЗЕРОВ НА РАСТВОРАХ РОДАМИНА 6Ж С ЛАМПОВОЙ НАКАЧКОЙ

А. В. Аристов, Д. А. Козловский, Д. И. Стаселько,
В. Л. Стригун и А. С. Черкасов

Создание перестраиваемых по частоте импульсных лазеров с высокой когерентностью излучений и большой выходной энергией существенно расширяет возможности голографической регистрации нестационарных объектов и интерферометрии быстропротекающих процессов. Лазеры на растворах органических красителей позволяют получить генерацию практически на любой частоте видимого диапазона [1-3]. При этом наибольшая выходная энергия достигнута при ламповой накачке спиртовых растворов красителей импульсами сравнительно большой длительности [4-9]. Однако, как показали интерференционные опыты [10] и эксперименты по записи голограмм рассеивающих объектов [11], пространственная когерентность лазеров такого типа весьма ограничена — области с высокими значениями функции когерентности ($|\gamma| \geq 0.7$) занимали лишь единицы процентов от всей генерирующей площади торца лазера, а линейные размеры этих зон не превосходили долей миллиметра [11].

Целью нашей работы было выяснение возможностей повышения пространственной когерентности лазеров на красителях с ламповой накачкой путем обеспечения возможно более однородного по сечению возбуждения раствора, а также использования водных растворов красителя, характеризующихся малыми значениями температурного коэффициента показателя преломления при комнатных температурах [12, 13].

Для улучшения однородности возбуждения цилиндрическая кювета длиной 130 мм и внутренним диаметром 7 мм располагалась в четырехламповом осветителе с диффузно отражающей поверхностью. Кювета термостатировалась протоком водного раствора $\text{NaNO}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ через окружающую ее коаксиальную рубашку. Этот раствор одновременно отфильтровывал коротковолновую часть спектра лампы накачки с $\lambda \leq 410$ нм. Благодаря этому заметно уменьшались как фотораспад красителя, так и дополнительный нагрев генерирующего раствора.

В качестве рабочего вещества использовался родамин 6Ж. Данный краситель относится к группе сравнительно фотохимически стойких веществ и имеет малый квантовый выход ($\varphi \approx 0.02$) в триплетное состояние [14], что заметно снижает временную неоднородность генерации из-за наведенного триплет-триплетного поглощения. Наконец, родамин 6Ж хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. В качестве растворителя была выбрана тяжелая вода, имеющая меньший по сравнению с органическими растворителями и обычной водой температурный коэффициент показателя преломления dn/dT . При комнатной температуре величина dn/dT для метанола, обычной воды и тяжелой воды составляет соответственно $4 \cdot 10^{-4}$, $9 \cdot 10^{-5}$ и $3.9 \cdot 10^{-5}$ град.⁻¹ [12, 13]. Кроме того, согласно нашим измерениям, квантовый выход флуоресценции родамина 6Ж в тяжелой воде выше, чем в обычной на 25-30%, что соответственно снижает порог генерации дегидрированных водных растворов по сравнению с обычными. Для предотвращения димеризации молекул красителя в водные растворы родамина 6Ж добавлялся додецил сульфат натрия с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Диапазон изменения концентрации красителя составлял от 10^{16} до $6 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Схема исследования параметров лазерного излучения была аналогична использованной в [11] и позволяла одновременно регистрировать спектр, расходимость излучения, выходную энергию и временную развертку мощности генерируемого излучения. Функция пространственной когерентности (ФПК) изучалась по методу [15, 16] путем записи голограммы торца лазера с последующим фотометрированием изображений торца, восстанавливаемых малыми участками голограммы.

Резонатор лазера длиной 75 см был образован дифракционной решеткой с 1200 штр./мм и зеркалом с 50%-пропусканием. Энергия накачки составляла 575 Дж, длительность фронта светового импульса накачки 4 мкс, полуширина импульса 6 мкс. Энергия генерации в исследованном диапазоне концентраций составляла для спиртовых растворов 30-150 мДж, а для водных 30-80 мДж на длине волны 5900 А при длительности импульса генерации 3-4 мкс по полуширине. Ширина спектра генерации