

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34 : 532.77

СПЕКТРЫ СЕЧЕНИЙ УСИЛЕНИЯ
И НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
В ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ РОДАМИНОВ
В УСЛОВИЯХ ПРЕДЕЛЬНОЙ ЗАСЕЛЕННОСТИ
ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

А. В. Аристов и В. С. Шевандин

Воздействие мощного излучения на растворы родаминовых красителей сопровождается возникновением дополнительного поглощения в растворе на длине волны 530 нм [1], а также полосы наведенного поглощения с максимумом в области 440 нм [2]. Поскольку родаминовые красители обладают широкими полосами поглощения и излучения, существование наведенного поглощения на $\lambda=530$ и 440 нм дает основание для поиска полос этого поглощения в других спектральных участках, в частности в области люминесценции.

С этой целью были исследованы спектры сечений усиления этанольных растворов родаминов В, 3В, 5Ж и 6Ж в условиях практически полного перевода молекул красителя в возбужденное состояние, заселенность которого контролировалась по величине коэффициента усиления для слабого потока излучения. Предварительно были проведены опыты по выяснению влияния концентрации красителя в растворе на его просветление под воздействием гигантского импульса на длине волны 530 нм. Исходная оптическая плотность растворов при этом сохранялась постоянной, т. е. по мере уменьшения концентрации красителя увеличивалась толщина кюветы с раствором.

Оптическая плотность D растворов определялась по отношению энергий падающего и прошедшего через раствор импульсов возбуждающего излучения. В наших опытах интенсивность накачки менялась дискретно и принимала пять фиксированных значений. Для каждого из этих значений измерялась оптическая плотность D раствора красителя при его первом облучении и при последующих облучениях. При переходе на другое значение интенсивности возбуждающего света раствор в кювете заменялся на необлученный. Оказалось, что воздействие гигантского импульса на раствор приводит к его просветлению независимо от концентрации красителя, однако характер просветления определяется концентрацией.

На рисунке, а в качестве примера приведены зависимости величины D от интенсивности возбуждения для раствора родамина 6Ж в этаноле при первом его облучении (кривые 1) и при последующих облучениях (кривые 2). Если концентрация красителя превышает 10^{-4} м/л, то в определенном диапазоне интенсивности накачки величина D линейно возрастает с увеличением мощности возбуждения. С другой стороны, при вторичном облучении раствора его оптическая плотность для возбуждающего импульса оказывается меньшей, чем при первом облучении импульсом примерно той же интенсивности. При последующих облучениях величина D сохраняет то же значение, что и при вторичном облучении. Вместе с тем оптическая плотность раствора, измеренная на спектрофотометре до и после каждого облучения в области $\lambda=530$ нм, сохраняет свое значение $D = \ln T = 2.3$. Необходимо отметить, что стабильные результаты измерения D могут быть обеспечены только в том случае, если почти весь объем раствора заполняется накачивающим излучением. Если же возбуждается часть объема кюветы с раствором, то при последовательных облучениях наблюдается разброс значений D в области, ограниченной кривыми 1 и 2.

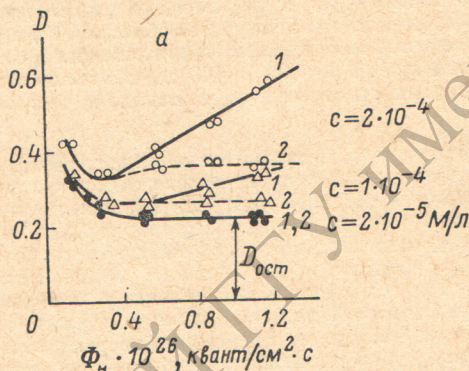
В ходе этих измерений выяснилось также, что при концентрации родамина 6Ж $< 5 \cdot 10^{-5}$ м/л необратимые изменения в растворе отсутствуют и начиная с определенных значений возбуждающего потока величина D остается неизменной, равной $D_{\text{ост.}}$. Аналогичные закономерности были получены и для остальных родаминовых красителей. Если величину $D_{\text{ост.}}$ отнести за счет поглощения накачки с первого возбужденного синглетного уровня [1], то сечения поглощения (или в более общем случае сечения вынужденной дезактивации возбужденного состояния) для родаминов В, 3В, 5Ж и 6Ж будут составлять $(0.4, 0.6, 0.4 \text{ и } 0.4) \cdot 10^{-16}$ см² соответственно.

Исследования спектров сечений усиления указанных родаминов проводились для концентрации $C = 2.5 \cdot 10^{-5}$ м/л, при которой необратимые изменения в растворе

не наблюдаются. Кюветы с растворами красителей помещались в дисперсионный резонатор с регулируемыми потерями. Изменение потерь осуществлялось набором нейтральных фильтров. При настройке системы на определенную длину волны путем введения соответствующих потерь обеспечивалось пороговое вынужденное излучение красителей, соответствующее максимальному при данном уровне возбуждения значению заселенности люминесцентного уровня. Возбуждающий поток при этом в 2-3 раза превышал ту величину, начиная с которой оптическая плотность D не зависит от потока. Определенные таким образом спектры усиления сравнивались с рассчитанными по данным измерений квантовых спектров люминесценции при возбуждении растворов ртутной лампой в области 365 нм.

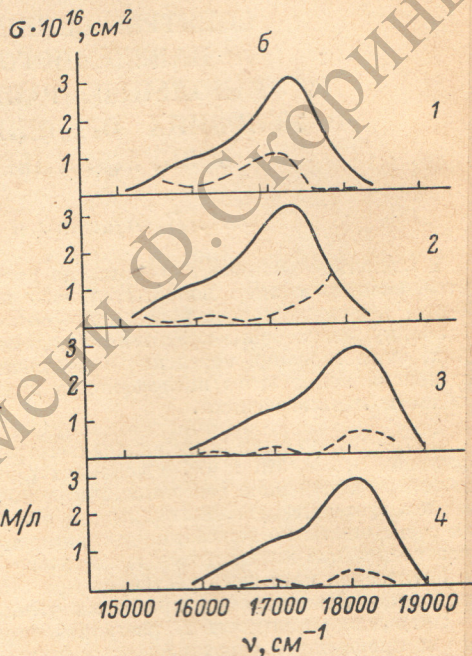
Было обнаружено, что контур спектра усиления при возбуждении гигантским импульсом претерпевает некоторую деформацию по сравнению с рассчитанным. Если считать, что искажение спектра усиления наступает в результате спектрально-селективного тушения возбужденного состояния накачкой [3], то в наших условиях вероятность такой дезактивации составляет $\sim 2 \cdot 10^9$ с $^{-1}$. Эта величина по крайней мере на порядок меньше скорости внутримолекулярных колебательных релаксаций [4], что, по всей видимости, недостаточно для проявления механизма тушения, указанного в работе [3].

Нельзя также объяснить обнаруженное искажение спектров и поглощением продуктами обратимого фотораспада родаминов, так как практически все молекулы красителя находятся в



Зависимость оптической плотности раствора родамина 6Ж от мощности возбуждения Φ_n (а) и спектры сечений усиления и наведенного поглощения (б) родамина В (1), 3В (2), 5Ж (3) и 6Ж (4).

Спектры наведенного поглощения показаны штриховой линией.



первом возбужденном состоянии. Действительно, коэффициенты усиления, измеренные в тех спектральных участках, где контур усиления не искажен, с большей степенью точности соответствуют 90%-ой заселенности возбужденного состояния для родаминов 5Ж и 6Ж и $\sim 100\%$ -ой для родаминов В и 3В. Эти значения, определяемые в условиях мощного возбуждения только соотношением сечений поглощения и излучения на частоте возбуждения, являются предельно достижимыми.

Остается предположить, что искажение спектров усиления обусловлено наведенным поглощением из первого возбужденного в вышеизложенные возбужденные состояния. Расчетные спектры сечений усиления и спектры сечений наведенного поглощения растворов родаминов приведены на рисунке, б. Спектры наведенного поглощения при этом определялись как разность между расчетными и измеренными спектрами. Из рисунка видно, что на длинноволновом склоне полосы излучения, где обычно осуществляется стимулированное излучение, сечения наведенного поглощения на порядок меньше сечений усиления (кроме родамина В), и поэтому наведенное поглощение не оказывает существенного влияния на эффективность преобразования возбуждающей радиации в поток стимулированного излучения. Заметим также, что точность измерения сечений наведенного поглощения составляет $(0.1 \div 0.2) \cdot 10^{-16}$ см 2 .

Сравним спектры наведенного поглощения со спектрами перехода из основного S_0 во второе возбужденное состояние S_2 путем переноса спектра наведенного поглощения вправо по шкале частот на величину электронного перехода между уровнем S_0 и первым возбужденным уровнем S_1 [2]. Такое сравнение обнаруживает сильное различие между контурами сравниваемых спектров. Если спектры наведенного поглощения родамина 5Ж и 6Ж обладают явно выраженной структурой с расстоянием между максимумами ~ 1000 см $^{-1}$, то спектр $S_0 \rightarrow S_2$ -поглощения не имеет структуры в пределах сравниваемой области шириной ~ 5000 см $^{-1}$. Такое различие можно объяснить различием в запретах на переходы между электронно-колебательными S_0 -, S_1 - и S_2 -состояниями.

- [1] В. Б. Шилов, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 31, 58, 1971.
 [2] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Изв. АН СССР, сер. физич., 36, 941, 1972.
 [3] В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физич., 36, 1122, 1972.
 [4] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский. Опт. и спектр., 37, 1186, 1974

Поступило в Редакцию 21 июля 1975 г.

УДА 539.194.01

РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МАЛЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ AB INITIO С ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ОЦЕНКОЙ ИНТЕГРАЛОВ

В. И. Перевозчиков и Л. А. Грибов

В сообщениях [1, 2] приводились данные расчетов силовых постоянных ряда двухатомных молекул, выполненных методами ab initio Хартри—Фока—Рутана в однопериодическом приближении с различными дифференцированными оценками всех интегралов [3-5]. Было показано, что подобные расчеты способны обеспечить точность, не уступающую при сопоставимых условиях точности последовательных ab initio расчетов. Дифференцированные оценки интегралов позволяли при этом существенно упростить математическую процедуру и снизить затраты машинного времени настолько, что можно было осуществлять также и вариацию слейтеровских параметров.

Значения силовых постоянных K малых многоатомных молекул, рассчитанных точно и с помощью приближенного метода

Молекула	Эксперимент	Точный расчет	Наш расчет
BeH_2	K_{RR} —	0.354 [13]	0.281
	$K_{RR'}$ —	—	—0.009
	$K_{\varphi\varphi}$ —	—	0.017
H_2O	K_{RR} 0.543	0.602	0.751
	$K_{RR'}$ —0.006	—0.005	—0.008
	$K_{\varphi\varphi}$ 0.049	0.056	0.064
CH_2	K_{RR} —	0.397	0.484
	$K_{RR'}$ —	—	—0.009
	$K_{\varphi\varphi}$ —	0.028	0.037
BH_2^+	K_{RR} —	0.257	0.299
	$K_{RR'}$ —	—	—0.008
	$K_{\varphi\varphi}$ —	0.023	0.030
BH_3	K_{RR} 0.217	0.274 [14]	0.364
	$K_{RR'}$ —	—	—0.007
	$K_{\varphi\varphi}$ —	0.0283 [11] *	0.061
CH_3^+	K_{RR} —	0.354	0.456
	$K_{RR'}$ —	—	0.002
	$K_{\varphi\varphi}$ —	0.045 [11] *	0.051

* Значения силовых постоянных, полученных на основании полуэмпирического метода.

В настоящем сообщении приводятся результаты расчетов (см. таблицу) силовых постоянных малых многоатомных молекул, полученные с помощью описанного в работе [5] приближенного метода. Расчеты проводились в однопериодическом приближении в минимальном слейтеровском базисе. Все одноэлектронные одно- и двух-