

УДК 535.341:621.378

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. А. БОРИСЕВИЧ, Л. М. БОЛОТЬКО,
В. А. ТОЛКАЧЕВ

ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ГЕНЕРАЦИЯ ПАРОВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Активной средой первых оптических квантовых генераторов на сложных молекулах в газовой фазе служили пары 1,4-ди-[2(5-фенилоксазолил)]-бензола (ПОПОП) и 1,4-ди-[2-(5-*n*-толилоксазолил)]-бензола (ТОПОТ) (¹⁻⁶). Спектры генерации этих соединений в парах обнаруживают сильную зависимость от давления постороннего газа (^{3, 4}). Полоса генерируемого излучения с увеличением давления постороннего газа смещается и изменяет свою структуру, распадаясь, в ряде случаев, на две полосы (^{3, 4}). Под действием посторонних газов происходят значительные изменения спектров и квантового выхода флуоресценции паров (⁷⁻⁹). Заметное влияние на триплетные спектры поглощения паров посторонние газы оказывают уже при давлениях ниже атмосферы (^{10, 11}); при более высоких давлениях триплетное поглощение вообще не изучалось, хотя оно может оказывать сильное влияние на генерацию паров.

В настоящей работе исследовались спектры триплетного поглощения ПОПОП, ТОПОТ и антрацена в чистых парах, в парах с добавлением различных концентраций посторонних газов и в растворах. Эти данные сопоставлены со спектрами генерации. Установка, с помощью которой измерялись спектры триплетного поглощения, описана в (¹²). Заселение триплетного состояния осуществлялось за счет возбуждения молекул в синглетное состояние излучением второй гармоники лазера на рубине и последующей интеркомбинационной конверсии. Плотность возбуждающего излучения не превышала 10 Мвт/см², длительность импульса равнялась

Таблица 1

Соединение	Спектр	Агрегатное состояние	T, °C	Посторонний газ	Концентрация постороннего газа, Сп, см ⁻³	Давление постороннего газа, P _п , атм.	Генерация	
							λ _{ген} , нм	Δλ _{ген} , нм
ПОПОП	I *	Пары	320	—	0	0	390	16
	I		320	Азот, пентан	7,4·10 ¹⁸	0,58	—	—
	II		260	Гексан	3·10 ²⁰	15	382; 395	4; 14
	III		260	Гексан	7,5·10 ²⁰	30	392	8
	IV		260	Гексан	3·10 ²¹	135	399,5	9
ТОПОТ	V	Раствор в гексане	20	—	—	—	408	4
	I *		330	—	0	0	390; 407	10; 7
	I		330	Пентан	7,4·10 ¹⁸	0,58	—	—
	II		260	Пентан	3,2·10 ²¹	140	404; 412	4; 4
	III		20	—	—	—	414	5
Антрацен	I	Пары	180	Азот, пентан	9,7·10 ¹⁸	0,58	—	—
	II		260	Гексан	3·10 ²⁰	15	—	—
	III		260	Гексан	3·10 ²¹	135	—	—
	IV		20	—	—	—	—	—

* При этих условиях получены спектры триплетного поглощения 3' (рис. 1).

20 нсек, минимальное время задержки момента измерения относительно момента накачки 200 нсек. Длительность импульса зондирующего источника составляла приблизительно 1 мсек, длина оптической части кюветы 40 и 50 мм. Спектры триплетного поглощения чистых паров, паров при различных концентрациях постороннего газа и растворов ПОПОП, ТОПОТ и антрацена, измеренные через 250 нсек после импульса возбуждения, изображены на рис. 1, 3, 3'. Условия получения этих спектров указаны в табл. 1. Спектры генерации паров * взяты из работы (4).

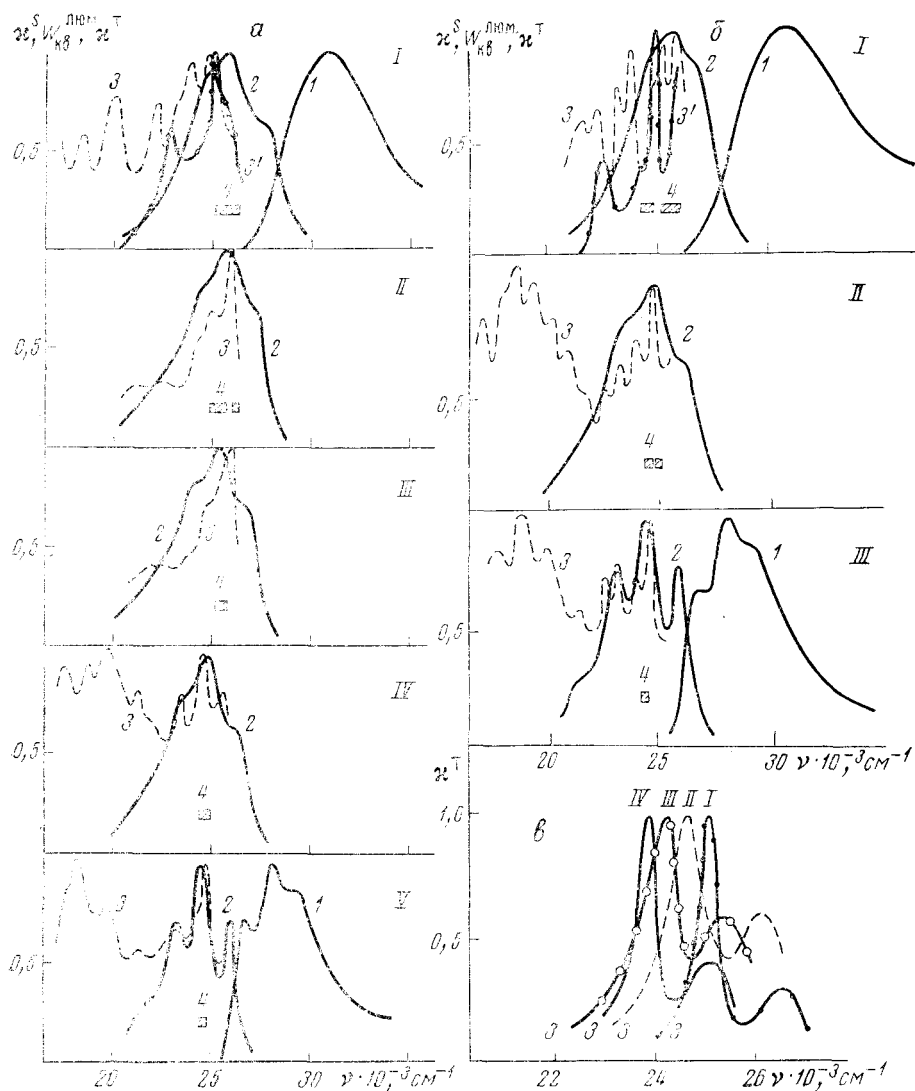


Рис. 1. Спектры синглетного поглощения (1), флуоресценции (2), триплетного поглощения (3, 3') и излучения генерации (4): а — ПОПОП, б — ТОПОТ, в — антрацен

Рассмотрим сначала спектры триплетного поглощения. У ПОПОП и ТОПОТ они значительно сложнее и более сильно подвержены влиянию посторонних газов, чем у антрацена. Это, видимо, связано с подвижностью структурных элементов молекул и наличием триплетных уровней $\pi\pi^*$ и

* Спектры генерации паров ПОПОП, когда посторонним газом служил гексан, были специально измерены И. И. Калашей, за что авторы выражают ему благодарность.

пл-конфигураций у первых двух соединений. При добавлении к разреженным парам ПОПОП и ТОПОТ (собственная упругость паров $P = 0,8$ мм рт. ст.) посторонних газов до давлений P_n порядка атмосферы появляются новые полосы триплетного поглощения (рис. 1а и б, 1 спектры 3) включая и ту область, в которой для разреженных паров триплетное поглощение вовсе не обнаруживалось (см. рис. 1а и б, спектры 3'). Как и в случае антрацена ⁽¹¹⁾ посторонние газы понижают колебательную температуру триплетных молекул и способствуют установлению равновесного распределения в триплетном состоянии. Об этом свидетельствуют данные рис. 2, на котором изображена зависимость оптической плотности D^T триплетного поглощения паров ПОПОП от числа столкновений $z \cdot t_n$ триплетных молекул с молекулами пентана (t_n — временной интервал между моментами возбуждения молекул и измерением триплетного поглощения, z — число столкновений молекул ПОПОП с молекулами пентана в 1 сек.). При числе столкновений около 300 поглощение перестает изменяться и, следовательно, достигается равновесное распределение триплетных молекул.

При повышении давления посторонних газов взаимодействие триплетных молекул с молекулами постороннего газа не ограничивается обменом энергией, начинает сказываться специфическое влияние среды. Оно вызывает дальнейшие изменения триплетных спектров, различные у антрацена, ПОПОП и ТОПОТ. Спектр паров антрацена (рис. 1б) с увеличением давления гексана от 0,58 до 135 атм. равномерно смещается в длинноволновую сторону и несколько уширяется. Переход к раствору сопровождается сужением спектра и дополнительным смещением.

Форма триплетных спектров паров ПОПОП и ТОПОТ, как отмечалось, сильно изменяется уже при введении посторонних газов до давлений порядка атмосферы. Дальнейшее повышение давления посторонних газов приводит к изменению соотношения интенсивностей максимумов полос. Структура триплетных спектров этих соединений при давлениях пентана или гексана 135–140 атм. так же хорошо развита, как и спектров растворов, которые сдвинуты в длинноволновую область относительно спектров разреженных паров. Когда давление гексана составляет 15–30 атм., длина волны наиболее интенсивного максимума в спектре триплетного поглощения меньше, чем в спектре разреженных паров. Спектры флуоресценции всех изученных веществ с увеличением концентрации постороннего газа постепенно смещаются в длинноволновую сторону.

Молярный коэффициент триплетного поглощения паров κ^T определялся по оптической плотности D^T , насыщающейся при больших энергиях возбуждающего излучения ⁽¹²⁾. Вместе с насыщением триплетного поглощения наблюдается просветление кюветы с парами для возбуждающего излучения ($\lambda = 347$ нм). При этом оптическая плотность D_{347} уменьшается приблизительно в 15 раз по сравнению с измеренной в стационарном режиме. Если даже предположить, что нет триплетного поглощения на длине волны $\lambda = 347$ нм, в триплетном состоянии будет находиться в 15 раз больше молекул, чем в основном, и концентрацию молекул в триплетном состоянии можно считать близкой к общей концентрации паров. Зная концентрацию паров и пренебрегая распадом возбужденных молекул, по измеренным значениям D^T можно найти молярный коэффициент триплетного поглощения. У паров ПОПОП при температуре $T = 320^\circ \text{C}$ в максимуме полосы ($\lambda = 400$ нм) $\kappa^T = 1250$ л/моль·см. Молярный коэффициент синглет-

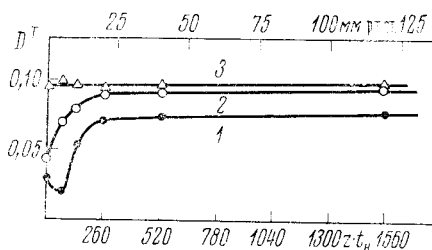


Рис. 2. Зависимость триплетного поглощения паров ПОПОП ($T = 320^\circ \text{C}$, $P = 0,8$ мм рт. ст.) от числа столкновений $z t_n$ с молекулами пентана: 1 — $\lambda = 400$ нм, 2 — $\lambda = 420$ нм, 3 — $\lambda = 450$ нм

ного поглощения κ^S паров ПОПОП в максимуме полосы ($\lambda=325$ нм) равен 49 000 л/моль·см. У ТОПОТ соответственно $\kappa^T=1200$ и $\kappa^S=48\,000$ л/моль·см.

По приближенным оценкам при концентрации гексана $7,5 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ κ^T в максимуме спектра ПОПОП равен 12 000 л/моль·см. Растворы ПОПОП в гексане для $\lambda=378$ нм и ТОПОТ в пентане для $\lambda=385$ нм имеют одинаковые коэффициенты κ^S и κ^T , так как под действием возбуждающего излучения суммарное поглощение не изменяется. Найденные по известным значениям κ^S коэффициенты триплетного поглощения растворов ПОПОП и ТОПОТ для этих длин волн равны соответственно 33 000 и 21 000 л/моль·см.

Низкие значения молярных коэффициентов триплетного поглощения κ^T паров ПОПОП и ТОПОТ являются одной из основных причин, благоприятствовавших наблюдению генерации впервые на парах именно этого класса соединений. Поскольку спектры триплетного поглощения этих соединений в парах и растворах имеют развитую структуру и сильно перекрываются со спектрами флуоресценции, то триплетное поглощение в некоторых участках спектра при концентрациях, достаточных для генерации, становится значительным источником потерь. Как видно из рис. 1а и б полосы генерации появляются в тех областях частот, где интенсивность в спектрах вынужденного испускания достаточно велика, а триплетное поглощение слабое. Если таких областей несколько, то спектр генерации состоит из нескольких полос. Эта закономерность проявляется и для растворов ПОПОП и ТОПОТ в толуоле, спектры генерации которых состоят из 2–3 полос (13 , 14).

Таким образом, наблюдается удовлетворительная корреляция между спектрами генерации, триплетного поглощения и вынужденного излучения изученных соединений. Поскольку эта связь прослеживается без учета синглетного поглощения с высоких возбужденных уровней, то можно сделать вывод, что на спектры генерации изученных соединений оно не оказывает существенного влияния.

Институт физики
Академии наук БССР
Минск

Поступило
10 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Борисевич, И. И. Калоша, В. А. Толкачев, Журн. прикл. спектроскоп., т. 19, в. 6, 1109 (1973). ² B. Steyer, F. Schäfer, Optics Commun., v. 10, № 3, 219 (1974). ³ Н. А. Борисевич, И. И. Калоша, В. А. Толкачев, ДАН, т. 218, № 1, 74 (1974). ⁴ Н. А. Борисевич, И. И. Калоша и др., Журн. прикл. спектроскоп., т. 21, в. 1, 92 (1974). ⁵ Н. Г. Басов, В. С. Зуев и др., Квантовая электроника, т. 1, № 9, 2099 (1974). ⁶ P. W. Smith, P. F. Liao et al., Appl. Phys. Lett., v. 25, № 3, 144 (1974). ⁷ Н. А. Борисевич, Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе, Минск, 1967. ⁸ Б. С. Непорент, В. П. Клочков, О. А. Моговилов, ЖФХ, т. 29, в. 2, 305 (1955). ⁹ Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев и др., Оптика и спектроскопия, т. 13, в. 1, 32 (1962). ¹⁰ S. J. Formosinho, G. Porter, M. A. West, Proc. Roy. Soc. London, v. 333, № 1594, 289 (1973). ¹¹ Н. А. Борисевич, Л. М. Болотько, В. А. Толкачев, ДАН, т. 218, № 2, 320 (1974). ¹² Л. М. Болотько, Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев, Журн. прикл. спектроскоп., т. 18, в. 6, 984 (1973). ¹³ Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский и др., там же, т. 12, в. 2, 328 (1970). ¹⁴ Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, В. А. Толкачев, Изв. АН БССР, сер. физ.-матем. наук, № 5, 79 (1972).