

УДК 535.37

Е. С. ВОРОПАЙ, В. А. ГАЙСЕНКО,
В. А. САЕЧНИКОВ, А. М. САРЖЕВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ДИПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В УСЛОВИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Спектрально-люминесцентные свойства активированных растворов во многом определяются процессами межмолекулярной релаксации (ММР), развивающимися вслед за актами возбуждения и дезактивации примесных молекул. Спектроскопические проявления ММР при возбуждении растворов излучением малой интенсивности изучены достаточно полно [1, 2]. Исследования же этих особенностей ММР при взаимодействии с интенсивным лазерным излучением начались лишь в последние годы. В работах [2—6] показано, что, варьируя интенсивность, длительность и спектральный состав воздействующего на вещество излучения, можно управлять процессами ММР, а следовательно, и оптическими свойствами раствора. Это указывает на существование нового круга нелинейных фотофизических явлений. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию теоретического описания этих явлений и их экспериментальному исследованию.

Достаточно строгий и последовательный расчет спектрально-люминесцентных характеристик растворов может быть выполнен с помощью уравнений баланса и осцилляторной модели примесных молекул. При этом необходимо учитывать статистическое распределение молекул активатора по степени взаимодействия с окружением. В общем случае такое распределение связано как с флуктуационными различиями ближайшего окружения молекул, так и с релаксацией окружения после акта возбуждения или дезактивации молекулы. Это приводит к необходимости рассматривать раствор в виде статистического набора «элементарных ячеек» [7, 8]. Каждая ячейка имеет индивидуальную конфигурацию расположения молекул растворителя, определяющую расстояние между уровнями ячейки и вероятности переходов между ними, что и проявляется в неоднородном уширении спектров поглощения и излучения раствора в целом. Для анализа процессов поглощения и излучения света в «элементарной ячейке» воспользуемся четырехуровневой схемой [1, 2],

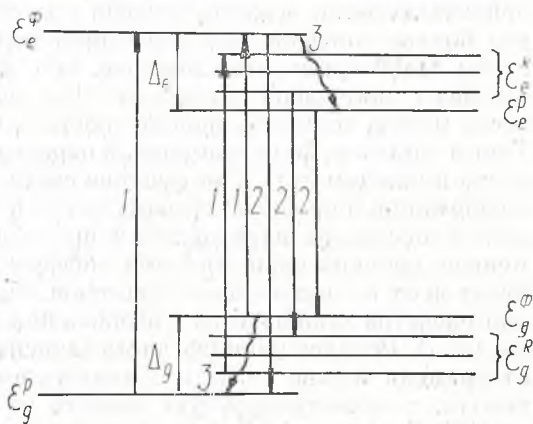


Рис. 1. Четырехуровневая схема. Возможные переходы с поглощением (1) и излучением (2) света. Релаксация окружения (3)

изображенной на рис. 1. Отметим, что каждая «элементарная ячейка» имеет собственные параметры четырехуровневой схемы, т. е. свое значение времени жизни в основном τ_g и возбужденном τ_e состояниях, постоянную времени релаксации τ_R и величину релаксационных сдвигов электронных состояний Δ_g и Δ_e . В зависимости от типа «ячейки» релаксация может сопровождаться как уменьшением (релаксация вниз), так и увеличением (релаксация вверх) [9, 10] частоты 0—0 перехода.

В общем случае переходы между электронными состояниями конкурируют с установлением равновесия в «элементарной ячейке», и за счет ММР для каждого типа ячеек будет возникать определенное распределение молекул по релаксационным подуровням основного и возбужденного состояний. Это распределение может быть описано посредством функций распределения по значениям какой-либо выделенной частоты ν' (например, частоты 0—0 перехода в спектре поглощения или излучения) для невозбужденных $\rho_g(\nu')$ и возбужденных $\rho_e(\nu')$ молекул. Тогда уравнения баланса для данного типа ячеек можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} = & D\Delta n_e - n_e [\tau_e^{-1} + \int \rho_e(\nu', t) d\nu' \int b_{eg}(\Omega, \nu', \nu, t) U_e(\nu) d\nu] + \\ & + n_g \int \rho_g(\nu', t) d\nu' \int b_{ge}(\Omega, \nu', \nu, t) U_g(\nu) d\nu, \quad (1) \\ n_e(\Omega) + n_g(\Omega) = & \frac{1}{8\pi^2}. \end{aligned}$$

Здесь $n_e(\Omega)$ и $n_g(\Omega)$ — плотность населенностей возбужденных и невозбужденных молекул, ориентированных в направлении Ω ; D — коэффициент вращательной диффузии; Δ — угловая часть оператора Лапласа, $b_{eg}(\Omega, \nu', \nu, t)$ и $b_{ge}(\Omega, \nu', \nu, t)$ — спектральные плотности дифференциальных коэффициентов Эйнштейна для вынужденного излучения и поглощения в заданной ячейке. Для общности полагаем, что вынужденные переходы возникают под действием двух потоков радиации, один из которых со спектральной плотностью $U_g(\nu)$ приводит преимущественно к возбуждению молекул, а другой, с плотностью $U_e(\nu)$ — к вынужденному излучению (световому тушению). Зная плотности населенностей состояний ячеек, по известной методике [11], можно рассчитать спектрально-люминесцентные характеристики всех типов центров. Для определения наблюдаемых на опыте величин далее необходимо провести усреднение по начальному состоянию всех «элементарных ячеек».

Временная зависимость входящих в (1) коэффициентов Эйнштейна обусловлена двумя факторами: флуктуациями окружения и ММР. Первый процесс флуктуационный, другой — упорядоченный. Раздельное рассмотрение флуктуаций окружения и ММР является приближенным. Возможность такого приближения обосновывается тем, что энергия ориентационного взаимодействия молекул с окружением в несколько раз больше энергии теплового движения молекул. Следовательно, процессы ММР происходят быстрее, чем флуктуационные нарушения ближайшего окружения молекулы. Для оценок скорости последнего процесса можно положить равной скорости вращательной диффузии, т. е. D . Таким образом, флуктуационной перестройкой ячейки можно пренебречь, когда в каждом акте «поглощение света — дезактивация» не содержится информации о предшествующих актах и характерные масштабы времени для процессов, развивающихся в пределах одной «элементарной ячейки», меньше времени вращательной диффузии D^{-1} . Смысл этих утверждений будет ясен из дальнейших примеров. Основная трудность при выполнении расчетов заключается в вычислении функции распределения $\rho_g(\nu', t)$ и $\rho_e(\nu', t)$. Релаксационную часть зависимости коэффициентов Эйнштейна от времени можно связать с изменением со временем частоты 0—0 перехода, а флуктуационную описать в рамках стохастического подхода [12]. Если скорость флуктуаций окружения намного больше вероятностей переходов с поглощением или излучением света, то в уравнениях баланса соответствующие коэффициенты Эйнштейна можно рассматривать как усредненные по флуктуационному движению молекул.

Спектроскопические проявления ММР определяются соотношениями между вероятностями спонтанных и вынужденных переходов, скоростью релаксации и флуктуационного нарушения окружения молекул. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Полная релаксация в основном и возбужденном состоянии ($\tau_R \ll \tau_e, \tau_g$). Этот случай хорошо изучен в линейной спектроскопии [1, 2] и соответствует маловязким растворам. Независимо от значений $U_g(\nu)$ и $U_e(\nu)$, определяющих время τ_g и τ_e , переходы с поглощением и излучением происходят из равновесных состояний e_g^p и e_e^p (см. рис. 1). При использовании уравнений баланса вероятности переходов здесь можно рассматривать как усредненные по флуктуационному движению окружения, если только не ставится задача изучения поведения системы на временных интервалах порядка D^{-1} .

2. Полная релаксация в основном и частичная в возбужденном состоянии ($\tau_e \sim \tau_R \ll \tau_g$). Излучение в этом случае происходит в совокупности релаксационных уровней возбужденного состояния e_e^R (см. рис. 1). В линейной спектроскопии такая ситуация реализуется для достаточно вязких растворов за счет конкуренции процессов ММР и дезактивации возбуждения. При этом, по сравнению с маловязким раствором, спектр люминесценции сдвигается в коротковолновую область и уширяется, наблюдается зависимость степени поляризации по спектру люминесценции, обусловленная броуновским вращением молекул [1].

В условиях светового тушения люминесценции конкуренция дезактивации возбуждения и ММР может проявляться и для маловязких растворов [5]. По мере увеличения интенсивности тушащего излучения здесь также следует ожидать развития коротковолнового сдвига спектра люминесценции [13] и спектральной зависимости степени поляризации по полосе испускания [5]. Последнее обусловлено наложением развивающегося во времени релаксационного сдвига спектра и деполяризации или реполяризации при световом тушении [14, 15].

При расчетах здесь удобнее пользоваться распределением не по частотам ν' , а по времени t' пребывания молекулы в возбужденном состоянии. Искомая функция $\rho_e(t')$ находится из уравнений

$$\rho_e(t') = \frac{dW_e(t')}{dt'},$$

$$\frac{dW_e(t')}{dt'} = -W_e(t') \{ \tau_0^{-1} + \int b_{eg}(\Omega, \nu, t') U(\nu) d\nu \}, \quad (2)$$

$$W(0) = 1,$$

где τ_0 — время спонтанной дезактивации. Флуктуационными изменениями коэффициента Эйнштейна в этом случае можно пренебречь.

На рис. 2 приведены некоторые результаты численных расчетов спектрально-люминесцентных характеристик модельной системы, близкой по свойствам к спиртовым растворам производных фталимида при различных параметрах светового тушения $S = \tau_e \int B_{eg}(\nu, \infty) U(\nu) d\nu$, где $B_{eg}(\nu, \infty)$ — значение интегрального коэффициента Эйнштейна после завершения релаксации ($t' = \infty$). Экспериментальные спектральные зависимости степени поляризации изображены на рис. 3. Как видно, наблюдается качественное соответствие результатов теории для случая релаксации вниз и эксперимента. Количественного соответствия в данном случае ожидать трудно, так как расчеты (см. рис. 2) проводились для стационарного случая и не учитывали броуновского вращения молекул и флуктуационного уширения уровней спектра излучения. Последний фактор может быть особенно существенным. Известно [9, 10], что центры, ответственные за поглощение в наиболее длинноволновой области спектра, могут испытывать релаксацию «вверх», сопровождающуюся коротковолновым смещением спектра излучения. Как видно из сравнения результатов расчетов, показанных на рис. 2, характер наблюдающихся законо-

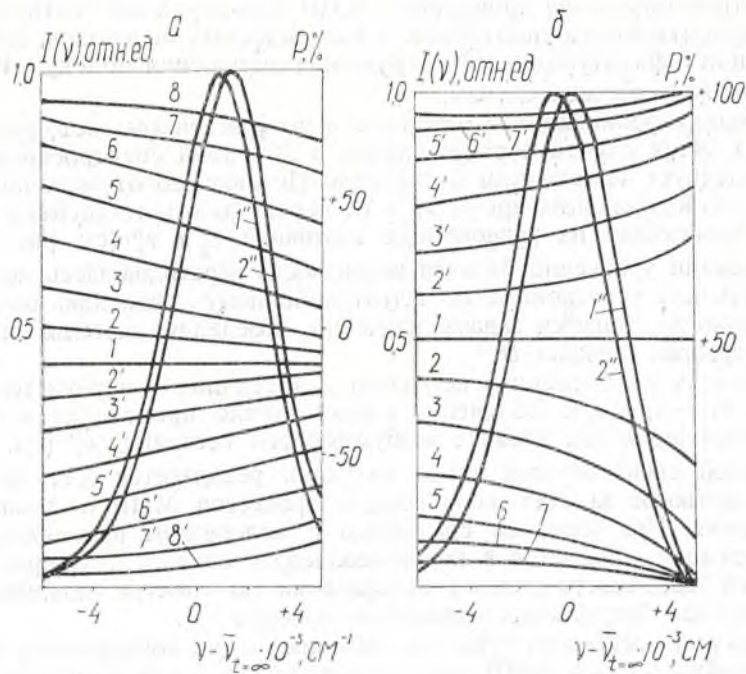


Рис. 2. Зависимости степени поляризации от частоты регистрации люминесценции (1—8, 2'—8') и спектры люминесценции (1'', 2'') при взаимно перпендикулярном (1—8, 1'', 2'') и параллельном (2'—8', 1'') направлении векторов поляризации потоков $U_g(\nu)$ и $U_e(\nu)$, рассчитанные при $\lg S = -\infty$ (1, 1''); 0 (2, 2'); 0,5 (3, 3'); 1 (4, 4'); 1,5 (5, 5'); 2 (6, 6'); 2,5 (7, 7'); 3 (8, 8', 2''); $\Delta_\epsilon = +1500$ (а), -1500 (б) см^{-1}

мерностей при релаксации «вверх» и «вниз» существенно различается. По этой причине возбуждение даже небольшого числа центров, отвечающих за длинноволновое поглощение, может влиять на результаты эксперимента. В этой связи отметим, что, возбуждая люминесценцию в далекой антистоксовой области длинноволновой полосы поглощения и используя интенсивное световое тушение, можно, по-видимому, наблюдать коротковолновое смещение спектра люминесценции даже при использовании возбуждающих импульсов пикосекундной длительности. Для этого нужно настолько уменьшить время жизни в возбужденном состоянии, чтобы исключить флуктуационную перестройку уровней.

3. Полная релаксация в возбужденном и частичная — в основном состоянии ($\tau_g \sim \tau_R \ll \tau_e$). Этот случай можно реализовать только методами нелинейной спектроскопии в маловязких растворах за счет большого значения вероятности поглощения света. Его математическое описание аналогично предыдущему. Увеличение плотности возбуждающей радиации должно приводить к красному смещению спектра поглощения и спектральной зависимости дихроизма поглощения из основного состояния. Экспериментально эти эффекты еще не изучались.

4. Частичная релаксация в основном и возбужденном состоянии ($\tau_g \sim \tau_e \sim \tau_R$). В этом случае большинство переходов с поглощением и излучением происходит с неравновесных уровней ϵ_g^R и ϵ_e^R (см. рис. 1). В работах [3, 4, 6] показано, что при этом может наблюдаться новое фотофизическое явление вынужденной (ступенчатой) релаксации, суть которого заключается в постепенной релаксации окружения в данной ячейке к состоянию равновесия с возбужденной молекулой (рис. 4), развивающейся в течение нескольких последовательных актов «возбужде-

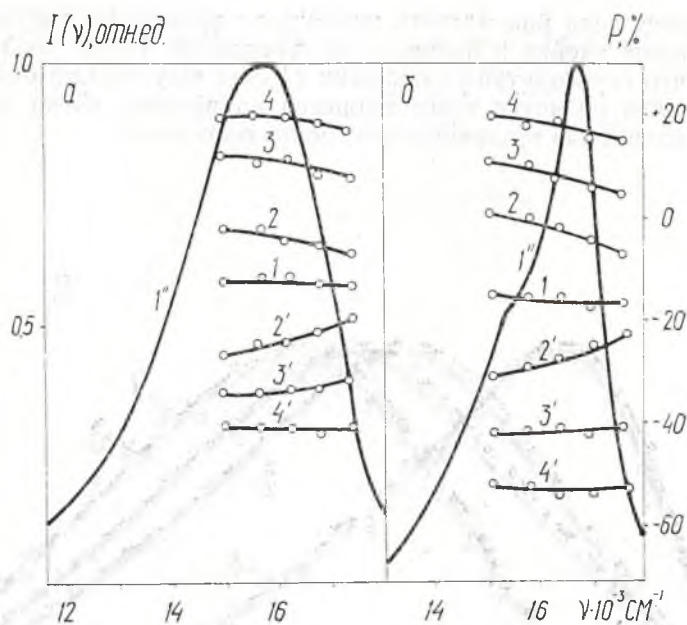


Рис. 3. Зависимости степени поляризации от частоты регистрации люминесценции, измеренные экспериментально для 3,6 ТМДАНМФ (а) при $U=0$ (1, 1'); 1 (2, 2'); 10 (3, 3'); 30 (4, 4') МВт/см², для РС (б) при $U=0$ (1, 1'); 2 (2, 2'); 20 (3, 3'); 60 (4, 4') МВт/см²

ние — дезактивация» молекулы. При этом следует ожидать длинноволновый сдвиг спектров люминесценции и поглощения, спектральную неоднородность дихроизма поглощения и поляризации люминесценции. Подчеркнем, что наведенные светом спектральные особенности должны сохраняться и после выключения возбуждения в течение времени порядка τ^R . Таким образом, можно получить анизотропное распределение определенных типов поглощающих центров даже при отсутствии заметного заселения возбужденных состояний. При теоретическом описании вынужденной ММР нужно учитывать, что вид функций $\rho_g(\nu')$, $\rho_e(\nu')$ определяется не только вероятностями переходов и параметрами релаксации, но и предысторией «элементарной ячейки». Такую «предысторию»

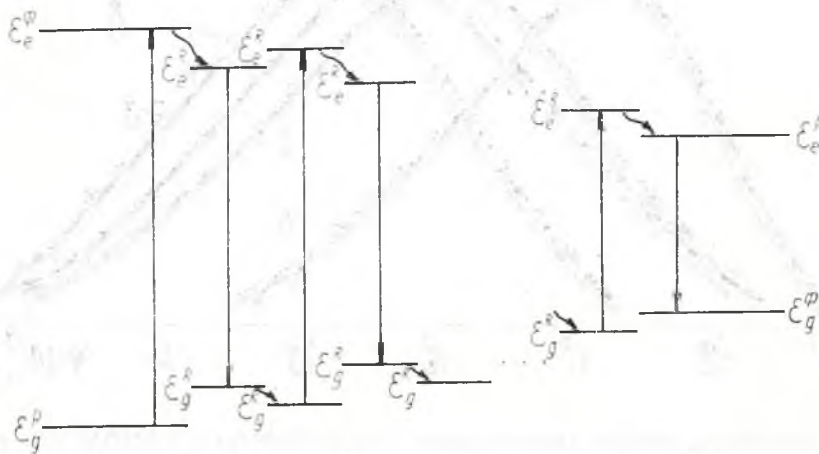


Рис. 4. Развитие во времени процесса ступенчатой релаксации

можно описать, если рассмотреть возможные временные картины поведения отдельной ячейки и провести их усреднение. Кроме того, следует учитывать, что ступенчатая релаксация за счет флуктуаций будет нарушаться, так что развитие этого процесса во времени будет ограничиваться длительностью тепловой перестройки окружения.

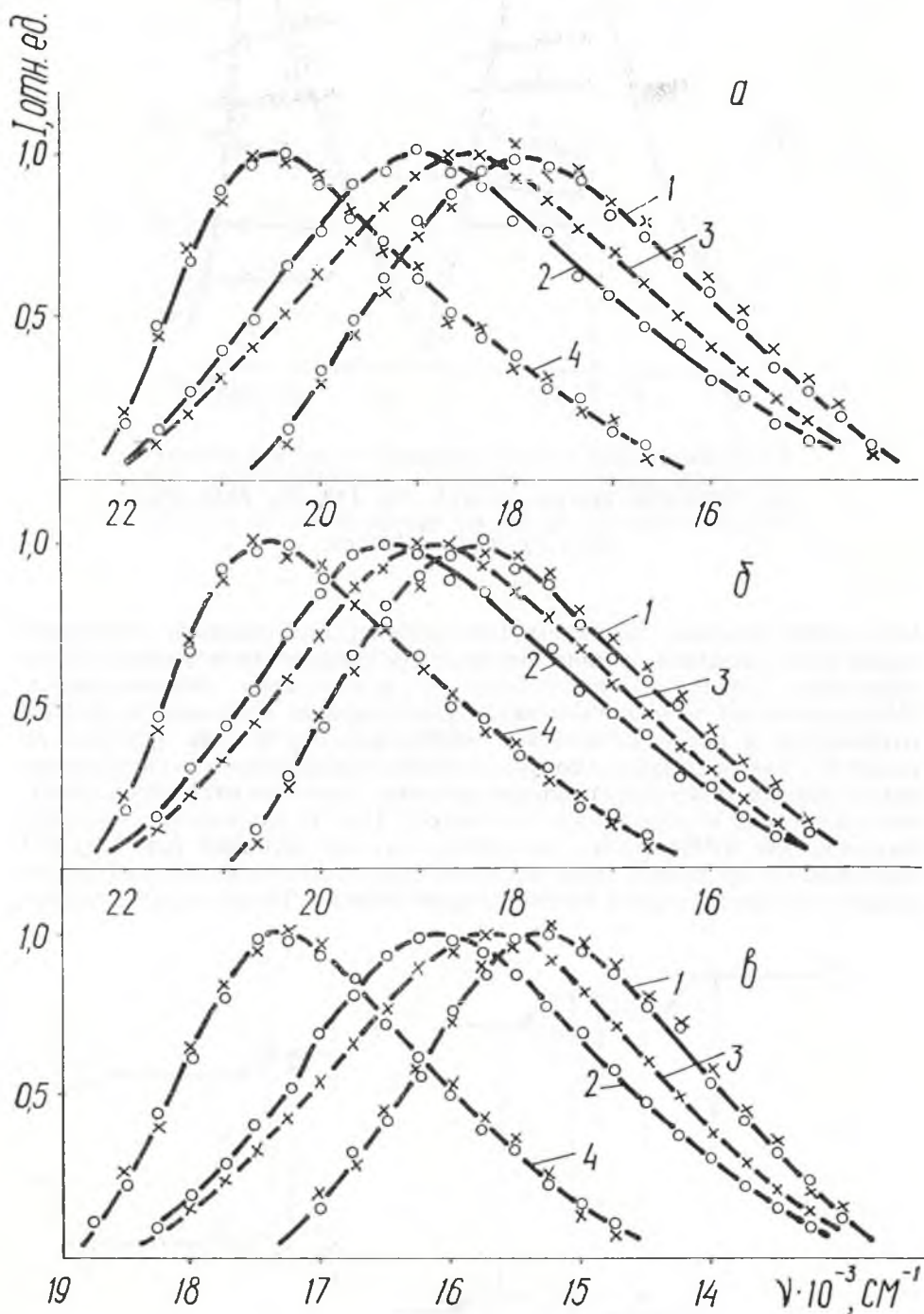


Рис. 5. Зависимость спектров люминесценции для 4АНМФ (а) и 36ТМДАНМФ (а) в глицерине и 4АНМФ в этаноле (б) от плотности мощности $U=3,5 \cdot 10^7$ (х), 10^8 (о) Вт/см² и температуры $t=+20$ (а, 1, б, 1, в, 1); -10 (а, 2, 3; в, 2, 3); -70 (а, 4; б, 2, 3; в, 4); -140 (б, 4) °С

Практическая реализация этого подхода наталкивается пока на значительные трудности. В связи с этим представляет интерес реализация более простых модельных расчетов, позволяющих производить оценки наблюдаемых эффектов. Такие расчеты выполнены в работах [3, 4, 6] на основе осцилляторной модели релаксации. Отметим, что с точки зрения представлений, развиваемых в настоящей работе, они нуждаются в уточнении, связанном с необходимостью учета нарушения ступенчатой релаксации флукуационной перестройкой ячейки.

С целью проверки изложенных представлений о ступенчатой релаксации нами исследованы растворы некоторых производных фталимида. Изучались 4-амино-N-метилфталимид (4АНМФ), 3,6-тетраметилдиаминно-N-метилфталимид (3,6 ТМДАНМФ). Выбор объектов обусловлен большой полярностью этих соединений, а следовательно, и значительной энергией ориентационного взаимодействия с растворителем. В качестве растворителя использовались глицерин, этанол и толуол. Возбуждение осуществлялось второй гармоникой излучения рубинового (для 4АНМФ) и неодимового (для 3,6 ТМДАНМФ) лазеров. Регистрация спектров люминесценции проводилась по фотоэлектрической методике [5]. Максимальная плотность мощности возбуждающего излучения достигала 35 Мвт/см^2 и изменялась с помощью стеклянных светофильтров. Концентрация исследуемых веществ не превышала $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, кроме того, регистрация осуществлялась под углом приблизительно в 45° , поэтому влияние эффектов перепоглощения было незначительно. Время ориентационной релаксации τ_R варьировалось изменением температуры раствора.

Результаты измерений представлены на рис. 5. Видно, что в определенной области температур наблюдается длинноволновый сдвиг спектра флуоресценции по мере увеличения мощности излучения (500 см^{-1} для 4 АНМФ) (см. рис. 5, а, б, в, кривые 2, 3). Эти результаты могут быть объяснены только проявлением вынужденной релаксации. При более высоких ($\tau_R \ll \tau_e, \tau_g$) и низких температурах заметных изменений в спектрах флуоресценции в условиях нашего эксперимента не наблюдалось.

Величина сдвига спектра люминесценции, как следует из рис. 5, существенно зависит от растворителей, что объясняется их различной полярностью. В толуоле (неполярный растворитель) сдвиг спектров по мере увеличения мощности практически не проявляется при любой температуре.

Таким образом, спектроскопические проявления ММР при облучении растворов интенсивным излучением весьма многообразны и открывают новые возможности для изучения поведения молекул и управления их оптическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахшиев Н. Т. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.— Л., 1972.
2. Бахшиев Н. Т.— Труды ГОИ, 1979, т. 45, с. 3.
3. Гигин О. П., Бахшиев Н. Т.— Вестник ЛГУ. Сер. физ.-мат., 1978, № 16, с. 141.
4. Гирин О. П.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, с. 550.
5. Бутько А. И., Воропай Е. С., Желнеревич И. И., Саечников В. А., Саржевский А. М.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, с. 626.
6. Бахшиев Н. Т., Воропай Е. С., Гайсенко В. А. и др. Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение: Тез. 3 Всесоюзной конференции.— Ужгород, 1980, с. 236.
7. Рубинов А. И., Томин В. И.— Оптика и спектр., 1970, т. 29, с. 1082.
8. Рубинов А. И., Томин В. И.— Оптика и спектр., 1972, т. 32, с. 424.
9. Немкович Н. А., Мацейко В. И., Рубинов А. Н., Томин В. И.— Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 780.
10. Коява В. Т., Попечниц В. И. Материалы конференции молодых ученых и специалистов.— Минск, 1980, с. 52.
11. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции.— Минск, 1963, с. 443.
12. Мазуренко Ю. Т.— Оптика и спектр., 1980, т. 48, с. 704.
13. Аристов А. В., Бахшиев Н. Т., Кузин В. А., Питерская И. В.— Оптика и спектр., 1971, т. 30, с. 143.

14. Мазуренко Ю. Т.— Оптика и спектр., 1973, т. 35, с. 234.
15. Буров Л. И., Саржевский А. М., Севченко А. Н.— ЖПС, 1975, т. 23, с. 64.

Кафедра общей физики, лаборатория
спектроскопии НИИ ПФП им. А. Н. Севченко

УДК 546.791.6+535.343

А. П. ЗАЖОГИН, А. И. КОМЯК, Е. Ф. ТИТКОВ

ПРИРОДА «МУЛЬТИПЛЕТНОЙ» СТРУКТУРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА

Спектры люминесценции и поглощения кристаллов ураниловых соединений, полученные при температуре жидкого гелия, характеризуются набором большого числа довольно узких линий $\Delta\nu = (5-10 \text{ см}^{-1})$, отстоящих друг от друга на расстоянии $10-20 \text{ см}^{-1}$. Повторяющиеся в группе линии по своему виду подобны мультиплетам (дублетам, триплетам) в атомных спектрах. Подобная картина наиболее отчетливо прослеживается вблизи чисто электронного перехода и его повторений с частотой полносимметричного колебания иона уранила. Существует несколько подходов к объяснению «мультиплетной» структуры спектров вблизи 0—0 перехода. Наиболее часто появление дублетов и триплетов в спектрах объясняют с точки зрения резонансного взаимодействия неодинаково ориентированных молекул в элементарной ячейке [1, 2] или проявлением активных колебаний кристаллической решетки [3]. Подробный анализ спектров люминесценции и поглощения показывает, что указанная интерпретация не исчерпывает всего многообразия «мультиплетной» структуры. Приходится допустить, что отдельные линии «мультиплетов» могут принадлежать различным пространственно разделенным центрам свечения иона уранила в кристалле, на что указывалось в работах [4—6]. Однако природа центров до настоящего времени оставалась невыясненной.

Для уточнения характерных черт структуры электронно-колебательных спектров рассмотрим в качестве примера начальные участки спектров люминесценции и поглощения кристалла $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ при 4,2 К (рис. 1). Так как спектры поглощения и люминесценции перекрываются, для более наглядного сравнения они размещены друг под другом: сверху спектр люминесценции, внизу — поглощения. Как видно из рисунка, имеется большое число линий, частоты которых совпадают в обоих спектрах, а интенсивности могут существенно различаться.

Если принять, что все резонансно совпадающие линии являются линиями чисто электронных переходов различных центров, можно легко обнаружить в спектрах комбинирующие с ними частоты валентных колебаний уранила (табл. 1). Как показал анализ полученных данных, практически для всех серий, характеризующихся заметной интенсивностью, наблюдаются комбинации почти одинаковых по величине частот симметричного и антисимметричного колебаний иона уранила. Это позволяет предположить, что в кристалле имеются различные поглощающие центры, колебательные частоты которых одинаковы, а энергии возбуждения слегка различаются. В этом случае в спектре люминесценции будут наблюдаться серии линий, сдвинутых друг относительно друга и отвечающих возбуждению таких центров. А так как колебательные частоты иона уранила, определенные из различных серий, почти совпадают друг с другом, приходится допустить, что линии серий принадлежат пространственно разделенным излучающим центрам основного вещества. В таком случае причиной многообразия серий и изменчивости спектра могут быть локальные различия кристаллического поля, в котором находится излучающий центр. Источниками локальных различий кристаллического