

02; 11

© 1991

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНСАМБЛЕ
АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ
КРАСИТЕЛЕЙ В СИЛЬНЫХ СВЕТОВЫХ ПОЛЯХ

В.Н. Б е г е р

В работе исследовано поглощение света ансамблем адсорбированных в пористом стекле молекул органических красителей в зависимости от интенсивности падающего излучения. Впервые обнаружено, что для адсорбированных красителей характер изменения поглощения света \mathcal{D} с ростом плотности мощности излучения P существенно зависит от концентрации молекул красителя N . Рост последней приводит к увеличению плотности мощности излучения, требующейся для уменьшения поглощения до заданного уровня, и к уменьшению изменения поглощения света под воздействием заданной мощности излучения [1]. Аналогичные исследования растворов этих же красителей показали отсутствие подобной зависимости, по крайней мере в том же диапазоне концентраций. На рис. 1 эти закономерности представлены в виде кривых пропускания $T(P)$, где $T = 1 - \mathcal{D}$.

Плотность мощности излучения варьировалась вплоть до величин порядка 30 МВт/см^2 , достигаемых в импульсе длительностью около 7 нс. Исследования проводились в основном на родаминовых красителях вследствие соответствия их полос электронного поглощения длине волны зондирующего излучения (532 нм). Использовались образцы пористого стекла, активированные молекулами красителей [2], имеющие минимальное пропускание на длине волны зондирующего излучения от 0.01 до 0.1. Концентрация молекул красителей в адсорбенте и в растворах варьировалась от $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

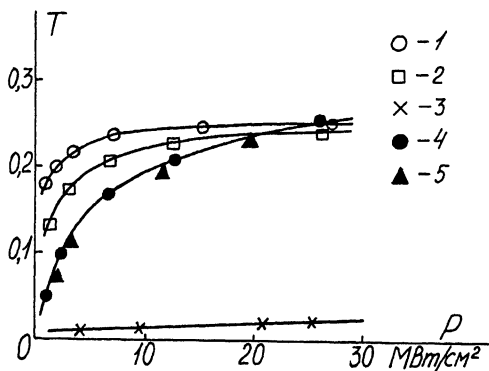


Рис. 1. Экспериментальные зависимости пропускания света T от плотности мощности излучения P для красителя родамин 6Ж в пористом стекле (1, 2, 3) и в этанольном растворе (4, 5). Концентрация молекул красителя $N \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (1, 4); 10^{17} см^{-3} (2); $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (5); $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (3). Длина волны зондирующего излучения 532 нм.

Обнаруженную специфику поведения ансамбля адсорбированных молекул красителей в сильных световых полях, в которых достигается значительная заселенность синглетного электронно возбужденного состояния S_1 , можно объяснить сокращением времени жизни молекул в этом состоянии в результате ускорения дезактивации возбужденного уровня процессами безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (БПЭ), которые для адсорбированных молекул в ряде случаев оказываются значительно более эффективными, чем в растворах [3–5]. В частности, увеличение вероятности БПЭ между адсорбированными молекулами может быть связано с фрактальным характером пространственного распределения молекул адсорбата в адсорбенте [4, 5], при котором среднее расстояние между молекулами $\bar{r}_g \sim N^{-1/\gamma}$ может оказаться (при одинаковой концентрации молекул) значительно меньше среднего расстояния между молекулами красителя в растворах $\bar{r} \sim N^{-1/3}$ – ввиду того, что величина γ в случае молекул, адсорбированных в пористом стекле, оказывается весьма низкой: $1 \leq \gamma < 2$ [4].

Заметим, что при большой относительной заселенности состояния S_1 кинетические уравнения с учетом процессов БПЭ неизбежно должны включать не только члены, отвечающие за перенос энергии с возбужденной молекулы на невозбужденную (что имеет место и при малой интенсивности возбуждающего излучения), но также и члены, отражающие процессы „кумулятивного“ типа с передачей энергии электронного возбуждения с возбужденной молекулы также на возбужденную. При этом происходит дезактивация первой молекулы

и перевод второй в более высокое электронно возбужденное состояние S_n , $n \geq 2$. Такие процессы при высоких интенсивностях возбуждения становятся весьма эффективными каналами деградации энергии электронного возбуждения ввиду того, что более высокие, чем S_1 электронно возбужденные состояния для большинства красителей дезактивируются, как правило, очень быстро в результате безызлучательных процессов с временами на несколько порядков меньшими времени спонтанного излучательного перехода [6].

Для квазистационарного возбуждения, когда длительность импульса возбуждающего излучения τ превышает время жизни молекулы в электронно возбужденном состоянии τ_e и можно положить равными нулю производные по времени в кинетических уравнениях, измеряемые в эксперименте величины T и T_0 пропускание света при плотности мощности излучения P и $P_0 \rightarrow 0$, соответственно могут быть использованы для нахождения безразмерного параметра Z , связанного с характеристиками молекулы красителя:

$$T \cdot \left(\frac{1+kZT}{1+kZ} \right)^{\frac{1+q}{k}-1} = T_0, \quad (1)$$

где $k = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$, $q = \frac{\sigma_3}{\sigma_1}$, σ_1 - сечение поглощения света молекулой на частоте возбуждения в процессах $S_0 \rightarrow S_1$, σ_2 - сечение наведенного синглет-синглетного поглощения в процессах $S_1 \rightarrow S_n$, $n \geq 2$, σ_3 - сечение вынужденных переходов под действием зондирующего излучения в процессах $S_1 - S_0$. Параметры k и q связаны с предельным пропусканием T_∞ , которое легко может быть оценено из эксперимента ввиду асимптотического характера зависимости $T(P)$ при $P \rightarrow \infty$: $\frac{1+q}{k} = \frac{\ln T_0}{\ln T_\infty}$. Указанное обстоятельство позволяет косвенно оценить величину сечения наведенного поглощения σ_3 значительно проще, нежели путем прямых измерений. Заметим, что нами не учитывается заселение триплетных уровней, которым в данном случае можно пренебречь, поскольку характерные времена жизни молекулы в триплетном состоянии τ_T на несколько порядков величин больше, чем длительность импульсов возбуждающего излучения, и на несколько порядков величин меньше, чем период следования импульсов τ_R : $\tau \ll \tau_T \ll \tau_R$. Параметр Z пропорционален плотности мощности излучения P и зависит от характеристик молекулы τ_e и σ_1 :

$$Z = \frac{\tau_e \sigma_1}{\varepsilon} \rho, \quad (2)$$

где ε - энергия кванта возбуждающего излучения, $\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_{e0}} + W$, τ_{e0} - время жизни молекулы в электронно возбужденном состоянии в отсутствие БПЭ, W - вероятность БПЭ, задаваемая спектраль-

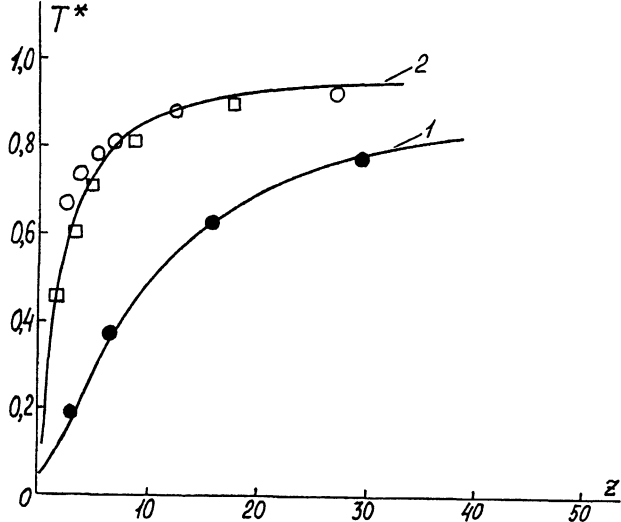


Рис. 2. Расчетные кривые относительного светопропускания $T^* = \frac{T(z)}{T_\infty}$ для молекул родамина 6Ж в этанольном растворе (1) и в адсорбированном состоянии (2). Индексация экспериментальных точек соответствует рис. 1.

ными характеристиками и концентрацией молекул красителя и фрактальной размерностью их пространственного распределения γ [4].

Задаваемая в неявном виде выражением (1) зависимость $T(z)$ вследствие безразмерности величины z позволяет сводить экспериментальные данные для различных образцов к единой форме (рис. 2) и легко получать значения величин z_0 . Хорошее согласие расчетных кривых с результатами экспериментов подтверждает возможность использования выбранной модели. Данные, полученные при варьировании концентрации адсорбированных молекул, позволили оценить фрактальную размерность пространственного распределения молекул адсорбата. Так, для родамина 6Ж оказалось, что $\gamma = 1.2 \pm 0.2$, что соответствует оценкам, полученным ранее при низких уровнях возбуждения на основе спектральных измерений (концентрационное тушение флуоресценции и концентрационная деполаризация) [4].

Выполненные оценки времени жизни молекулы красителя в электронно возбужденном состоянии хорошо коррелируют с величинами, полученными в результате прямых измерений [7]. Оказалось, что в отсутствие БПЭ это время для адсорбированных молекул красителей имеет тот же порядок, что и в этанольных растворах. В частности, для родамина 6Ж получено $\tau_0 \approx 4$ нс. С ростом концентрации адсорбированных молекул наблюдается значительное уменьшение времени жизни молекул в электронно возбужденном состоянии.

Автор выражает глубокую благодарность А.В. Сечкареву за ценные дискуссии и постоянный интерес к работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бегер В.Н. Тез. докл. У1 Всес. конф. „Органич. люминофоры и их применение в народн. хозяйстве“. Харьков. 1990. С. 21.
- [2] Земский В.И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. В. 6. С. 1357-1360.
- [3] Земский В.И., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 13. С. 781-786.
- [4] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120-125.
- [5] Even U., Rademann K., Jortner J., Manor N., Reisfeld R. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 24. P. 2164-2167.
- [6] Галанин М.Д., Чижикова З.А. // Изв. АН СССР. сер. физ. 1972. Т. 36. № 5. С. 941-944.
- [7] Phillion D.W., Kuizenga D.J., Siegman A.E. // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 27. P. 85-88.

Поступило в Редакцию
25 сентября 1991 г.