

## ФОТОИОНИЗАЦИЯ СИНГЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В РАСТВОРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С.Д.Бабенко, В.А.Бендерский, В.И.Гольданский

Применение гигантских импульсов лазеров позволило исследовать процессы взаимодействия короткоживущих молекулярных состояний с фотонами. В [1, 2] наблюдалась ионизация синглетных экситонов в кристаллах антрацена фотонами рубинового лазера, имеющая сечение  $10^{-21} \text{ см}^2$ , которое удовлетворительно согласуется с сечением перехода в зону проводимости. В случае растворов, наряду с оптическим переходом в зону растворителя, образование ионов может происходить путем оптического перехода с низшего возбужденного синглетного уровня на один из высших с его последующей безызлучательной ионизацией, если уровни высших синглетных возбуждений лежат выше дна зоны проводимости.

В настоящей работе, с целью изучения этого процесса, одновременно исследованы флуоресценция и фотоэффект в растворе пирена в тетрагидроуране под действием гигантских импульсов рубинового лазера. Растворы пирена с концентрацией  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  возбуждались импульсами с длительностью  $30 \text{ нсек}$  и пиковой интенсивностью от  $4 \cdot 10^{24}$  до  $2 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Методика приготовления растворов будет описана в другой статье. Импульсы флуоресценции измерялись с помощью микросекундного накопителя сигналов, описанного в [3]. Импульсы фототока регистрировались обычным осциллографом. Формы импульсов возбуждения, флуоресценции и фототока приведены на рис.1. Напря-

женностю электрического поля выбиралась достаточно высокой, чтобы устраниить рекомбинацию образующихся молекулярных ионов. Интенсивность флуоресценции пропорциональна квадрату интенсивности света ( $I \sim L^2$ ), для фототока  $i_\Phi \sim L^n$ , где  $n = 2,6 \pm 0,3$  (рис.2). Время спада флуоресценции  $300 \pm 50$  нсек хорошо согласуется с временем жизни низшего синглетного возбуждения [4]. Найденная из интенсивности

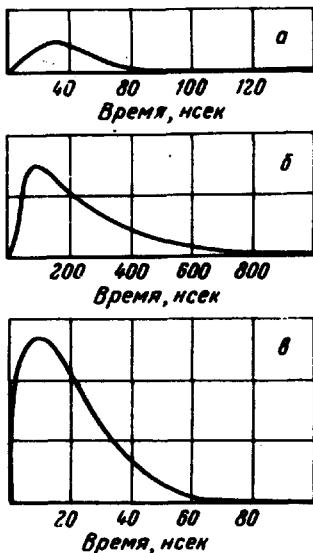


Рис.1 Импульсы возбуждения *a*, флуоресценции *b* и фототока *c*. Время спада фототока отвечает времени пролета

флуоресценции пиковая концентрация синглетных возбуждений составляет  $1 \div 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Их образование, согласно [5], обусловлено двухфотонным поглощением, коэффициент которого, исходя из приведенного значения концентрации, равен  $\delta = 1,5 \div 1,0 \cdot 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^{-1}$ , что согласуется с измерениями  $\delta$  в антрацене [6]. Концентрация носителей тока, найденная из величины  $i_\Phi$  и подвижности ( $\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ), при максимальной интенсивности света равна  $1 \div 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку длительность импульса света ( $t_u$ ) меньше времени жизни синглетных возбуждений, их концентрация равна:

$$n_s = \delta n_0 L^2 t_u, \quad (1)$$

где  $\delta$  – коэффициент двухфотонного поглощения,  $n_0$  – концентрация молекул в растворе. Концентрация носителей тока в предположении, что их образование обусловлено фотоионизацией синглетных возбуждений, равна

$$n = (1/2) \delta \sigma_s n_0 (F^3 / t_u), \quad (2)$$

где  $F$  – полное число фотонов за импульс,  $\sigma_s$  – сечение фотоионизации. Согласно (2), концентрация носителей тока обратно пропорциональна длительности импульса света при одинаковой энергии. Различные значения  $t_u$  получены путем изменения условий генерации (оптической плотности пассивного затвора и длины резонатора). При изменении  $t_u$  от 30 до 80  $\mu\text{сек}$   $n/F^3$  уменьшилось в 1,5–2,5 раза, что удовлетворительно согласуется с предположением о генерации носителей.

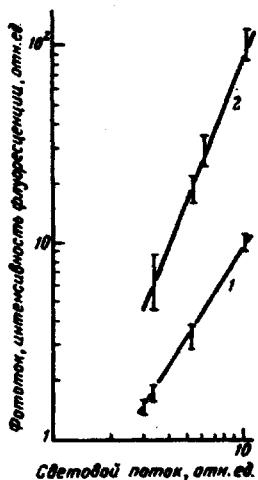


Рис.2. Зависимость интенсивности флуоресценции и максимума фототока от интенсивности света. 1 –  $I$ , 2 –  $i_\Phi$

тока при фотоионизации синглетных возбуждений. При другом механизме генерации – прямой трехфотонной ионизации ( $n \sim (F^3/t_u^2)$ ) – это уменьшение должно быть в 2,5–3 раза больше. При третьем возможном механизме генерации – фотоионизации триплетных возбуждений, образующихся за счет ST-конверсии, –  $n$  не зависит от  $t_u$ :

$$n = (1/6)\phi_T \delta \sigma_T n_0 (F^3/r_s), \quad (3)$$

где  $\phi_T$  – квантовый выход ST-конверсии,  $\sigma_T$  – сечение фотоионизации триплетных возбуждений. При работе лазера в режиме свободной генерации (полная энергия в импульсе в 20 раз больше, чем в режиме модуляции добротности, длительность импульса  $5 \cdot 10^{-4}$  сек), когда  $r_T > t_u > r_s$  (время жизни триплетных возбуждений в этих растворах  $1,2 \cdot 10^{-3}$  сек), для этого механизма

$$n > (1/2)\phi_T \delta \sigma_T n_0 (F^3/t_u). \quad (3')$$

Знак  $>$  обусловлен пичковостью импульса лазера в этом режиме, благодаря которой истинное время освещения короче  $t_u$ . Из (3) и (3'), фототок в режиме свободной генерации должен был увеличиться по сравнению с предыдущим более чем в 15 раз. Экспериментально, однако, на-

блюдалось уменьшение фототока в 5 раз, которое также соответствует фотоионизации синглетных возбуждений.

Сечение ионизации ( $\sigma_s$ ) синглетных возбуждений, найденное из (2), составляет  $0,5 \div 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ , что заметно превышает соответствующее значение в кристаллах антрацена. Согласно расчету уровней молекулы пирена [7], разрешены двухфотонные переходы на уровень  $B_{1g}$ . Время

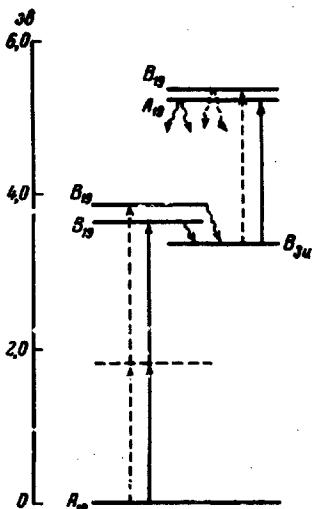


Рис.3. Схема образования носителей тока в растворе пирена под действием импульсов рубинового лазера

жизни на этих уровнях достаточно мало по сравнению с  $A_{1g}$ , и, как следует из спектров флуоресценции [5] и ее времени спада, при двухфотонном поглощении происходит накопление возбуждений на низшем синглетном возбужденном уровне симметрии  $B_{3u}$ . Однофотонные переходы с этого уровня разрешены на уровнях  $A_{1g}$  и  $B_{1g}$ . Энергия кванта рубинового лазера близка к разности энергии  $B_{3u}$  и этих уровней. Поэтому возможны соответствующие переходы с сечениями, близкими к резонансным. Судя по тому, что образование ионов наблюдается при триплет-триплетной аннигиляции (энергия низшего триплетного состояния пирена – 2,1 эВ), энергия образования молекулярных ионов в тетрагидрофуране не превышает 4,2 эВ. Полученные значения сечения ионизации показывают, что вероятность образования молекулярных ионов при безызлучательной дезактивации высших возбужденных состояний пирена с энергией около 5 эВ достаточно высока. Полная схема процесса дана на рис.3. Разрешенность указанных синглетных переходов в сочетании с большой вероятностью последующей ионизации объясняет высокое значение  $\sigma_s$ .

Такие значения  $\sigma_s$ , в принципе, позволяют изменять относительные концентрации молекулярных ионов и возбужденных молекул путем из-

менения интенсивности света. Если эти состояния являются активными центрами, осуществляющими различные каналы химических реакций, то возможно с помощью лазеров осуществление направленных химических превращений.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию

8 июля 1969 г.

После переработки  
7 августа 1969 г.

### Литература

- [1] E.Courtens, A.Bergman, J.Jortner. Phys.Rev., 156, 948, 1967.
- [2] R.G.Keppler. Phys. Rev. Lett., 18, 951, 1967.
- [3] Л.Н.Гальперин, Л.В.Машкинов, В.А.Бендерский, Ю.С.Щербинин, А.Г.Лаврушко. ПТЭ, № 1, 228, 1969.
- [4] N.Mataga, T.Okada, N.Yamamoto. Chem. Phys. Lett., 1, 119, 1967.
- [5] J.B.Birks, H.G.Seifert. Phys. Lett., 18, 127, 1965.
- [6] М.Д.Галанин, З.А.Чижикова. Письма в ЖЭТФ, 4, 41, 1966.
- [7] E.M.Evleth, W.Peticolas. J.Chem. Phys., 41, 1400, 1964.

---

Письма в ЖЭТФ, том 10, стр. 209 - 213

5 сентября 1969г.

### К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ 4f-ЭЛЕКТРОНОВ АТОМОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О.И.Сумбаев, Н.П.Смирнов, Е.В.Петрович, В.С.Зыков,  
А.И.Грушко

Самосогласованные расчеты многоэлектронных атомов, проводимые в рамках методов Хартри-Х [1], Хартри - Фока - Слетера [2], Дирака - Слетера [3], приводят для 4f-электронов области редких земель к эффективным потенциалам (самосогласованный + центробежный) с двумя минимумами (рис.1). Им соответствуют два возможных состояния 4f-электрона с близкими энергиями, но резко (примерно в 20 раз) различными средними радиусами (внешнее и внутреннее "коллаптированное"