

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница за научних послова

Прим. бр.: 09. VI. 1980.

Орг. јединица:	Физика	Број документа:
03	263/4	

Černai Karolj

ISPITIVANJE UTICAJA KONCENTRACIJE STRANE
SUBSTANCE-GASITELJA NA LUMINESCENTNE I
LASERSKE OSOBINE RASTVORA NEKIH
ORGANSKIH BOJA

- doktorska disertacija -

Novi Sad, marta 1980.

Ova disertacija je radjena u Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Veći deo merenja je obavljen u Institutu za eksperimentalnu fiziku Univerziteta "József Attila" u Segedinu, gde sam boravio zahvaljujući finansijskoj pomoći SIZ-e za naučni rad SAP Vojvodine.

Veliku zahvalnost dugujem dr Ivanu Janiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i mentoru ovog rada, za svestranu i nesebičnu pomoć koju mi je pružio tokom izrade ove teze.

Posebno sam zahvalan dr Istvánu Ketskeméty, koji mi je omogućio da radim u laboratorijama Instituta za eksperimentalnu fiziku u Segedinu, i dr László Kozma, koji je svojim savetima i diskusijama pomogao u uspešnom rešavanju problema na koje sam nailazio u prvoj fazi rada.

Milan Vujošević i tehničko osoblje Instituta za eksperimentalnu fiziku u Segedinu su se izuzetno angažovali na tehničkoj izradi ove teze na čemu im se i ovom prilikom zahvaljujem.

SADRŽAJ

1.	Opisana absorpcija i emisija	
2.	Zavisnost relativnog emitiranog poljosa	
	Uzimajući u obzir koncentraciju sredine	
	UVOD	
	I. TEORIJSKI DEO	
1.	Gašenje fluorescencije	1
1.1.	Statičko gašenje	3
1.2.	Dinamičko gašenje	4
2.	Veza izmedju absorpcionog i fluorescentnog spektra	15
2.1.	Stjepanovljeva formula	16
2.2.	Veza izmedju fluorescentnog i termičkog zračenja rastvora	20
3.	Tečni laser sa organskim bojama	20
	II. SUBSTANCE I EKSPERIMENTALNA METODIKA	
4.	Ispitivana jedinjenja	31
5.	Rastvarači	37
6.	Uredjaji i metodika merenja	38
6.1.	Snimanje spektara absorpcije	38
6.2.	Snimanje spektara i merenje relativnog kvantnog prinosa fluorescencije	38
6.3.	Merenje izlazne energije i snimanje spektara generiranja	40
6.4.	Snimanje vremenskog toka generiranja	41

III. REZULTATI RADA I DISKUSIJA

7.	Spektri absorpcije i fluorescencije	43
8.	Zavisnost relativnog kvantnog prinosa fluorescencije od koncentracije strane substance	51
9.	Temperatura luminescentnih centara	58
10.	Veza izmedju temperaturnog i kvantnog, kontinuelnog fluorescentnog zračenja	61
11.	Uticaj strane substance na energiju generiranja	64
12.	Zavisnost energije generiranja od energije pumpanja	68
13.	Spektri generiranja	74
14.	Oblik impulsa generiranja	78

Usporedbenost rezultata dobijenih pri istraživanju fluorescentne rastvorne boje.

ZAKLJUČAK

LITERATURA

U istraživanju su pokazala da prisutvo strane substance može da izazove promene nekih parametara fluorescencije, pa je logično očekivati da će se to odraziti i na karakteristiku lasiranja. Stoga je čini opravданim da se posmatraju prateći promeni po kojih dolazi u procesu lasiranja i fluorescencije pri promeni koncentracije strane substance. U obziru na to da posmatrani parametri mogu biti izuzetno kvalitativni merašnici procesa energije za aktivaciju - crvenu substancu, a tip promena razlikuje ugašnjom od osobina ove duge, pogodnijim iskorom strane substance učešće ograničiti svoja istraživanja na izužimanje uticaja pojedinih mehanizama procesa učinkujućih akstilacija na fluorescentne i laserske osobine rastvora date boje.

U ovom radu ispitivan je uticaj dijenuškog galena, tj. uticaj strane substance koja nemaju absorpcionu traku u oblasti talasnih dužina pobudjivanja, fluorescencije i lasiranja, na fluorescentne i laserske osobine rastvora organskih boja veoma često korишćenih kao laserski materijali. Među njima su

UVOD

Prošlo je četrnaest godina otkako je pronađen tečni laser, koji je za svoj relativno kratak vek prešao put veoma burnog razvoja. Razradjena su i usavršena razna tehnička rešenja, tako da je danas moguće sa tečnim laserima postići kontinualnu emisiju, rad u impulsima poluširine reda pikosekunde, kontinualnu promenu talasne dužine lasiranja u širokom intervalu, zračenje velike monohromatičnosti, itd. Paralelno sa razvojem eksperimentalne tehnike razradjivana je i teorija tečnih lasera. Jedan od značajnijih teoretskih rezultata je mogućnost predstavljanja laserskih parametara rastvora boje pomoću fluorescentnih karakteristika iste za slučaj stacionarnog i kvazistacionarnog režima rada, čime je omogućeno neposredno korišćenje već postojećeg eksperimentalnog materijala dobijenog pri izučavanju fluorescencije rastvora organskih boja.

Ranija istraživanja su pokazala da prisustvo strane substance može da izazove promenu nekih parametara fluorescencije, pa je logično očekivati da će se to odraziti i na karakteristike lasiranja. Stoga se čini opravdanim da se paralelno prate promene do kojih dolazi u procesu lasiranja i fluorescencije pri promeni koncentracije strane substance. S obzirom na to da pomenute promene mogu biti izazvane različitim mehanizmima prenosa energije sa aktivne na stranu substancu, a tip prenosa zavisi uglavnom od osobina ove druge, pogodnim izborom strane substance možemo ograničiti svoja istraživanja na izučavanje uticaja pojedinih mehanizama prenosa energije ekscitacije na fluorescentne i laserske osobine rastvora date boje.

U ovom radu ispitivan je uticaj dinamičkog gašenja, tj. uticaj strane substance koja nema absorpcionu traku u oblasti talasnih dužina pobudjivanja, fluorescencije i lasiranja, na fluorescentne i laserske osobine rastvora organskih boja veoma često korišćenih kao laserski materijal. Medju njima se

nalazi jedna sa složenim spektrom fluorescencije, sastavljenim iz nekoliko traka. Izmene u laserskim osobinama praćene su u nestacionarnom režimu generiranja pri pobudjivanju impulsima azotnog lasera, a kod sastavljanja programa rada težilo se da se izučavanju podvrgne što je moguće veći broj parametara kako fluorescencije tako i lasiranja.

Prema rezultatima gornjih ispitivanja povećanje koncentracije strane substance praćeno je odgovarajućim promenama kod kvantnog prinosa fluorescencije, lokalne temperature centara fluorescencije, praga pumpanja, energije, spektra i poluširine impulsa generiranja. Promena koncentracije strane substance izaziva merljivo pomeranje spektra generiranja svih ispitivanih boja, iako takvo pomeranje u spektru fluorescencije nije zapanjeno.

I. TEORIJSKI DEO

1. GAŠENJE FLUORESCENCIJE

Reverzibilno opadanje intenziteta fluorescencije u prisustvu strane substance, koje nije posledica ni hemijskih reakcija niti potiče od selektivnog filtarskog dejstva strane substance, naziva se gašenje fluorescencije. Ovaj fenomen može da se javi pre svega u prisustvu jona halogena, teških metala, nekih oksikiselina, kao i nekih aromatičnih jedinjenja.

Gašenjem se smanjuje srednji život ekscitiranog stanja. U većini slučajeva spektar fluorescencije ostaje nepromenjen a povećava se stepen polarizacije fluorescentnog zračenja.

O gašenju fluorescencije u širem smislu može da se govori kada do smanjenja kvantnog prinosa fluorescencije dolazi usled pojave slabe interakcije medju molekulima aktivne substance i gasitelja. U ovom slučaju mogu se očekivati neznatne promene kako u absorpcionom, tako i u emisionom spektru rastvora.

Kriva gašenja predstavlja kvantitativnu vezu izmedju relativnog kvantnog prinosa fluorescencije i koncentracije strane substance - gasitelja. Za uporedjenje efikasnosti dvaju gasitelja koristi se intenzitet fluorescencije pri istoj molarnoj koncentraciji strane substance, ili tzv. polukoncentracija (halbwertskonzentration) tj. ona koncentracija strane substance pri kojoj relativni kvanjni prinos ima vrednost 0.5. Recipročna vrednost polukoncentracije je tzv. konstanta gašenja.

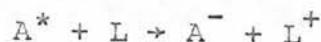
U nekim slučajevima gašenje fluorescencije jedne substance praćeno je pojavom fluorescencije gasitelja, tj. dolazi do pojave senzibilizovane fluorescencije.

U osnovi razlikujemo dva spoljašnja mehanizma koji dovode do dva tipa gašenja: statičkog i dinamičkog.

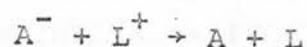
Statičko gašenje nastaje kada deo molekula aktivne substance u prisustvu molekula gasitelja postaje nesposobno za fluorescenciju. Tome može da bude uzrok pojava asocijacija ili drugih, hemijski nedefinisanih, bliskih interakcija. Pošto pri tome spektar absorpcije pogašenih molekula u suštini ostaje nepromjenjen, oni čine jednu vrstu unutrašnjeg filtra koji onemo-gućava da deo energije ekscitacije dopre do molekula sposobnih za fluorescenciju.

Kod dinamičkog gašenja ne dolazi do promene aktivnih molekula u prisustvu gasitelja. Gašenje se ovde ostvaruje u jednom procesu u kojem molekul gasitelja preuzima energiju ekscitacije od pobudjenog molekula aktivne substance. Prema tome, ovde teku paralelno dva procesa: fluorescencija i gašenje, koji medjusobno konkuriraju. Gašenje fluorescencije dovodi do istovremenog skraćenja srednjeg života ekscitiranog stanja, naime, verovatnoća gašenja fluorescencije molekula sa dužim životom je veća. Pri gašenju anorganskim jonima je, u svim ispitivanim slučajevima, konstatovano da se radi o dinamičkom gašenju.

Gašenjem fluorescencije, izuzimajući slučajeve senzibilizovane fluorescencije i ireverzibilnih fotohemijskih reakcija, energija ekscitacije se degradira u toplotu. Ovaj proces se, po eksperimentalnim rezultatima, pretežno odvija posredstvom drugih ekscitiranih stanja ili hemijskih medjuprodukata molekula - učesnika u procesu gašenja [1]. E. Baur [2] je prvi ukazao na to da se tu radi o oksidaciono - redupcionom procesu, a Weiss i Fischgold [3] su proces formulirali kao prelaz pojedinačnih elektrona medju molekulima - učesnicima gašenja fluorescencije, što hemijski odgovara univalentnom redupciono-oksidacionom procesu. Proces se može prikazati kao

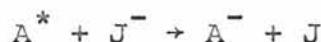


S obzirom na to da su radikali, koji su tako nastali, manje stabilni od molekula u osnovnom stanju, biće



U ovom procesu se energija ekscitacije pretvara u toplotu. Ovaj tip gašenja je karakterističan za fenol i slična jedinjenja koja se lako mogu univalentno redukovati.

Gašenje disosovanim halogenima objašnjava se reducirajućim dejstvom njihovih anjona koji pri gašenju fluorescencije aktivnog molekula prelaze oksidacijom u neutralne atome



Sa stanovišta ovih procesa je irelevantno da li su fluorescencijski materijal i gasilac anjon, katjon ili molekul. Bitna je njihova sposobnost da otpuštaju ili primaju pojedinačne elektrone.

Kiseonik (O_2) gasi u procesu oksidacije, što odgovara prelasku jednog elektrona sa ekskitiranog - fluorescentnog molekula na gasitelj. Stoga je efikasnost kiseonika kao gasitelja manja kod visoko oksidovanih fluorescentnih molekula. Primarni proces gašenja u ovom slučaju, prema Weiss-u ima tok



Nastali produkti, na kraju procesa, dolaze u svoje osnovno stanje pri čemu fluorescentni molekul (A) nije oksidovan.

1.1. STATIČKO GAŠENJE

Kratak osvrt na ovaj tip gašenja biće dat prema [4].

Kao što je već rečeno statičko gašenje fluorescencije nastaje kada se, iz fluorescentnih molekula (A) i molekula gasitelja (B), pomoću slabih medjumolekularnih veza obrazuje jedan nefluorescentni asocijat (AB). U tom slučaju su

$$C_A + C_{AB} = C_{AO} \quad \text{i} \quad C_B + C_{AB} = C_{BO} \quad (1)$$

gde je: C_{AO} - bruto koncentracija aktivne substance

C_{BO} - bruto koncentracija gasitelja

C_{AB} - koncentracija asocijata

C_A - koncentracija aktivne substance

C_B - koncentracija gasitelja

Ako molekul i asocijat imaju isti ekstinkcioni koeficijent a gasitelj ne absorbuje na talasnoj dužini pobudjivanja, absorpcija će biti odredjena jedino bruto koncentracijom molekula C_{AO} , pa je promena intenziteta fluorescencije I , s obzirom na pretpostavku da je kvantni prinos fluorescencije asocijata jednak nuli, jednaka promeni kvantnog prinosa fluorescencije (n). Po definiciji kvantnog prinosa fluorescencije, a na osnovu (1) imamo da je

$$\frac{I}{I_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{C_A}{C_{AO}} = \frac{C_A}{C_A + C_{AB}} = \frac{1}{1 + \frac{C_{AB}}{C_A}} \quad (2)$$

Primenom zakona masa dobija se konačno

$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{1 + KC_B} \quad (3)$$

što za male koncentracije aktivne substance $C_A \ll \frac{1}{K}$ prelazi u hiperboličnu formulu

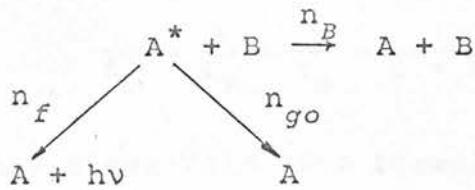
$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{1 + KC_{BO}} \quad (4)$$

gde konstanta K ima ulogu konstante gašenja.

1.2. DINAMIČKO GAŠENJE

Prva teorija dinamičkog gašenja data je za gasno stanje od strane Sterna i Volmerra [5]. Pri izvodjenju te teorije pretpostavljeno je da svaka interakcija ekscitiranog molekula sa molekulom gasioca dovodi do gašenja fluorescencije. Kao rezultat te pretpostavke dolazi se do hiperbolične formule (4).

Formalna teorija koju je dao Baur [2] bazira se na pretpostavci da je gašenje jedna bimolekularna hemijska reakcija između ekscitiranog molekula i molekula gasitelja, te da procesi gašenja i luminescencije, koji se odvijaju po šemi



mogu biti opisani pomoću jednačine

$$-\frac{d\rho^*(t)}{dt} = (n_g + n_f)\rho^*(t) \quad (5)$$

gde su: $\rho^*(t)$ - verovatnoća ekscitiranja

n_g - učestanost gašenja

n_f - učestanost fluorescencije

Učestanost gašenja (n_g) je sastavljena iz unutrašnje dezaktivacije n_{go} i spoljašnjeg gašenja, koje je srazmerno koncentraciji gasitelja (C_B) tako da je

$$n_g = n_{go} + n_B C_B \quad (6)$$

Za kvantni prinos fluorescencije (η) se u tom slučaju dobija izraz

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_e} = \frac{n_f}{n_f + n_{go} + n_B C_B} \quad (7)$$

gde je: τ - vreme trajanja života ekscitiranog stanja

τ_e - prirodno vreme trajanja života ekscitiranog stanja
u odсуству svih procesa gašenja

Pomoću ove formule se za relativni kvantni prinos fluorescencije (η_r) dobija izraz

$$\eta_r = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{n_f + n_{go}}{n_f + n_{go} + n_B C_B} \quad (8)$$

gde je τ_0 vreme trajanja života ekscitiranog stanja negašenog molekula. Zamenom veličine

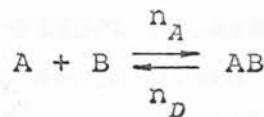
$$k = \frac{n_B}{n_f + n_{go}} = n_B \cdot \tau_0 \quad (9)$$

u gornju formulu, dolazi se do hiperboličke formule gašenja

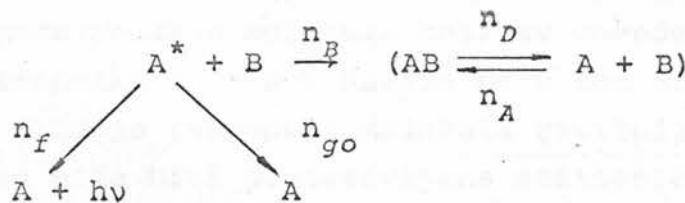
$$\frac{n}{n_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + kC_B} \quad (10)$$

koja i nosi naziv Stern-Volmerova formula.

Treba napomenuti da ukoliko pored reakcija predstavljenih šemom za dinamičko gašenje dolazi do reakcije obrazovanja nefluorescentnog asocijata po šemi



procesi gašenja i fluorescencije mogu biti predstavljeni modifikovanom šemom



gde n_B , n_f , n_{go} i n_D predstavljaju učestanost interakcija. Pod pretpostavkom da substance A i AB imaju isti spektar absorpcije i da je substanca AB nesposobna za fluorescenciju, račun, analogan gornjem, daje sledeće rezultate za relativni intenzitet fluorescencije

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{(1 + \frac{n_A}{n_D} C_B)(1 + n_B \tau_0 C_B)} \quad (11)$$

i vreme života ekscitiranog stanja

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + n_B \tau_0 C_B} \quad (12)$$

što znači da se gubi proporcionalnost izmedju vremena trajanja ekscitiranog stanja i kvantnog prinosa fluorescencije.

Dosadašnja razmatranja su bazirana na pretpostavci da se proces gašenja može tretirati analogno bimolekulskom hemijskom procesu. Mora se, međutim, uzeti u obzir, da se proces

gašenja odigrava za vreme trajanja ekscitiranog stanja tj. mnogo brže nego što je slučaj kod hemijskih reakcija. Zbog toga se mora računati sa opadanjem koncentracije ekscitiranih molekula u okolini molekula gasioca koje samo delimično može biti izjednačeno difuzijom. Drugim rečima, treba očekivati da će brzina gašenja biti odredjena difuzijom.

Vavilov i Ljevšin [6] su prvi razmatrali mehanizam gašenja sa ovog aspekta. Autori polaze od pretpostavke da svaki eksitirani molekul ima svoju sferu dejstva čija je zapremina "v", da se izvan te sfere ne prostiru nikakve sile medjusobnog dejstva medju molekulima, i da gašenje fluorescencije nastaje kada molekul gasitelja udje u sferu dejstva eksitiranog molekula. Posmatrajmo skup molekula koji su dovedeni u eksitirano stanje do trenutka $t_0 = 0$ i nalaze se u tom stanju u nekom trenutku "t". Srednja raspodela molekula gasitelja oko eksitiranog molekula može biti pretstavljena statističkom funkcijom gustine $\sigma(x, y, z, t)$, gde su x, y, z koordinate težišta molekula gasitelja u koordinatnom sistemu vezanom za težište eksitiranog molekula. S obzirom na to da ulaskom težišta molekula gasitelja u sferu dejstva eksitiranog molekula dolazi do gašenja fluorescencije, mora na granici ove sfere funkcija gustine $\sigma(x, y, z)$ da ima vrednost nula. Na velikom rastojanju od eksitiranog molekula (tj. od koordinatnog početka) funkcija gustine ima vrednost

$$\sigma(x, y, z, t) = \frac{N}{V} \quad (13)$$

ako je N - ukupan broj molekula gasitelja u zapremini V . Pod ovim uslovima za funkciju gustine važi da je

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \sigma(x, y, z, t) \quad (14)$$

gde se za koeficijent difuzije "D" uzima zbir koeficijenata difuzije obeju molekula. Rešenje ove jednačine, za slučaj da je poluprečnik sfere dejstva jednak "a", dobija se u obliku hiperbolične formule Stern-Volmera (10) stim da se za "k" ovde

uzima da je

$$k = n_B \cdot \tau_0 = 4\pi a N' D \tau_0 \quad (15)$$

gde je $N' = 6,02 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Gornji rezultati su dobijeni pod pretpostavkom da među molekulima - učesnicima u procesu gašenja ne deluju sile velikog radijusa dejstva što je ispravno u slučaju kada se radi o električki neutralnim molekulima. Prvi je Montroll [7] uzeo u obzir uticaj Kulonovih sila kod rešavanja problema gašenja fluorescencije, i za konstantu gašenja dobio izraz

$$k = 4\pi a N' (A D \tau_0 + B a \sqrt{D \tau_0}) \quad (16)$$

gde je

$$A = \frac{\delta}{e^\delta - 1}; \quad B = e^{-\delta}; \quad \delta = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon a k T} \quad (17)$$

δ - je odnos elektrostatičke i srednje vrednosti termičke energije sfernih molekula ako se oni nalaze na medjusobnom rastojanju "a". U ovom slučaju je dakle brzina gašenja određena difuzijom i nanelektrisanjem jona - učesnika u aktu gašenja.

Prema Debye-Hückel-ovojoj teoriji, kod umerenih koncentracija, oko svakog jona nastaje oblak jona suprotnog znaka. Radijus ovog oblaka je $R = 1/\kappa$ gde je

$$\kappa^2 = \frac{4\pi c^2 N}{\epsilon k T} \cdot \sum c_i \cdot Z_i^2 \quad (18)$$

gde je: c_i - koncentracija i-te vrste jona

Z_i - broj nanelektrisanja i-te vrste jona

S obzirom na to da u zbir ulaze svi joni koji se u rastvoru nalaze, a ne samo joni aktivne substance i gasitelja, odnos elektrostatičke u srednje termičke energije biće određen izrazom

$$\delta' = \frac{1}{2} \left[\frac{\frac{\kappa r_B}{2}}{1 + \frac{1}{2} \kappa r_A} + \frac{\frac{\kappa r_A}{2}}{1 + \frac{1}{2} \kappa r_B} \right] \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon a k T} \quad (19)$$

dok se za A i B dobijaju nove veličine

$$A' = \frac{\delta' e^{\beta\delta}}{e^{\delta} - 1}; \quad B' = e^{-\delta'} e^{-\beta}; \quad \beta = ak \quad (20)$$

To znači da će konstanta gašenja zavisiti ne samo od koncentracije i nanelektrisanja jona učesnika u aktu gašenja, već i onih jona koji u tom procesu sami ne učestvuju.

Bodunov [8] takođe razmatra problem uticaja elektrostatičkog medjusobnog dejstva na bezemisioni prenos energije, pri čemu energiju elektrostatičke interakcije dobija tačnim rešenjem Poasonove jednačine za elektrostatički potencijal. Pod pretpostavkom:

- da je koncentracija donora mala tako da ne dolazi do migracije energije medju donorskim molekulima
- da se substance u potpunosti disosuju u rastvoru
- da se kompleksi ne obrazuju
- da svi joni imaju nanelektrisanja jednaka po apsolutnoj veličini

dolazi do formula iz kojih sledi da se zbog postojanja elektrostatičkog odbijanja ne ostvaruje Stern-Volmerovska zavisnost.

A. Weller [9] polazeći od pretpostavke da su molekuli nanelektrisani, uz ograničenje da su isti sfernog oblika, daje jednu opštu teoriju dinamičkog gašenja u kojoj se za relativni kvantni prinos fluorescencije dobija izraz

$$\frac{n}{n_0} = \frac{W}{1 + \gamma \cdot k_D \cdot \tau \cdot C_B} \quad (21)$$

gde je: τ - srednje trajanje života ekscitiranog fluorescentnog molekula A*

n - kvantni prinos fluorescencije gašenog rastvora

n_0 - kvantni prinos fluorescencije negašenog rastvora

W - onaj deo ekscitiranih molekula koji će biti pogашen dinamički

$$\gamma = \frac{k_R}{k_R + k_{Dr}}$$

k_R - konstanta gašenja

k_{Dr} - konstanta difuzije za razmimoilaženje onih čestica koje nisu stupile u reakciju

Drugi slučaj postojanja interakcije dalekog dejstva imamo pri gašenju fluorescencije substanci čiji je spektar absorpcije pomaknut ka većim talasnim dužinama od spektra absorpcije aktivne substance. Teoriju za ovaj slučaj razradio je Förster [4] polazeći od pretpostavke da uticaj difuzije može da se zanemari i da se proces gašenja odvija prema autorovoј teoriji prenosa energije. Za slučaj statistički neuredjene raspodele molekula dobija se za relativni kvantni prinos fluorescencije formula

$$\frac{I}{I_0} = \frac{n}{n_0} = 1 - \sqrt{\pi} \cdot \frac{c}{c_0} e^{-\left(\frac{c'}{c}\right)^2} \left(1 - \Phi\left(\frac{c}{c_0}\right)\right) \quad (22)$$

gde je: c' - jedna kritična koncentracija odredjena osobinama molekula - učesnika gašenja, a

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_x^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta \quad \text{Gausov integral greške} \quad (23)$$

Jablonski [10] daje svoju teoriju gašenja fotoluminescencije u rastvorima, zasnovanu na sledećim pretpostavkama:

Molekul gasioca u rastvoru vrši haotične oscilacije oko svog ravnotežnog položaja koji se menja s vremenom na vreme. Frekvencija promene položaja ravnoteže zavisi od viskoznosti i temperature rastvora. Rastojanje položaja ravnoteže gasitelja od luminescentnog molekula odgovara izvesna, od vremena zavisna, verovatnoća gašenja fluorescencije. Rastojanje ravnotežnog položaja molekula gasitelja od luminescentnog molekula je diskretna veličina. Situacija može biti opisana uz pomoć modela ljske luminescentnog centra. Prema tom modelu oko luminescentnog molekula se obrazuju monomolekularne ljske sastavljene od molekula rastvarača, a molekul gasitelja može da se nalazi u prvoj,

drugoj, ..., i-toj ljudsci. Smatra se da se dva luminescentna centra medjusobno razlikuju ako se razlikuju ljudske u kojima se nalaze molekuli gasitelja. U čvrstom rastvoru molekuli gasitelja ostaju neograničeno dugo u istoj ljudsci, dok kod tečnih rastvora postoji odredjena verovatnoća, srazmerna vremenu, da će isti preći iz jedne ljudske u drugu. Ova verovatnoća zavisi od viskoznosti i temperature rastvora. Verovatnoća gašenja luminescencije, koja je proporcionalna vremenu, zavisi od toga u kojoj se ljudsci nalazi molekul gasitelja. Najveću verovatnoću gašenja ima molekul koji se nalazi u prvoj (najbližoj) ljudsci, dok sa povećanjem rastojanja izmedju ekskitiranog molekula i molekula gasitelja ova verovatnoća opada. Premda tome, gašenje je uslovljeno ne sudarom već susretom, pri čemu će molekul gasitelja ostati izvesno vreme u određenoj ljudsci u blizini ekskitiranog molekula i vršiti oscilacije oko svog položaja ravnoteže (cage effect). Verovatnoća gašenja, pomenuta gore, odgovara slučaju kada je vreme koje molekul gasitelja provede u jednoj ljudsci dugo u odnosu na period oscilacija istog.

Pretpostavićemo da se u rastvoru nalazi N ekskitiranih luminescentnih centara podeljenih u grupe prema broju molekula gasitelja u pojedinim ljudskama. Tada na osnovu gornje teorije za kvantni prinos fluorescencije kod čvrstih rastvora dobijamo izraz

$$n = Q_0 e^{-v} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{v^i}{i!} \cdot \frac{\gamma}{\gamma + w_0 + w_i} \quad (24)$$

gde je: Q_0 - kvantni prinos fluorescencije u odsustvu gašenja
 n - kvantni prinos fluorescencije u prisustvu gasitelja
 $v = n \cdot v$
 n - koncentracija gasitelja (cm^{-3})
 v - zapremina ljudske (cm^{-3})
 γ - verovatnoća spontane emisije
 w_0 - verovatnoća unutrašnjeg gašenja fluorescencije
 w_i - verovatnoća gašenja molekula gasitelja karakteristična za grupu "i" luminescentnih centara.

Jablonski u svom radu [11] daje uprošćenu verziju svoje teorije. Posmatra se rastvor koji sadrži "n" različitih vrsta centara. Centri su svrstani u grupe prema [10]. Neka je "A" energija absorbovana u jedinici vremena od strane svih grupa zajedno, a

$$A_i = P_i \cdot A \quad (25)$$

energija absorbovana od strane centara i -te grupe, gde P_i označava raspodelu absorbovane energije medju grupama, zbog čega treba da je zadovoljen uslov

$$\sum_{i=1}^n P_i = 1 \quad (26)$$

Ako je luminescentna energija, emitovana u jedinici vremena od strane centra i -te grupe J_i , tada je prinos luminescencije te grupe

$$\eta_i = \frac{J_i}{A_i} \quad (27)$$

a prinos luminescencije rastvora, tj. svih grupa zajedno

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n J_i}{A} \quad (28)$$

Za prinos fluorescencije rastvora, s obzirom na (27) i (28), dobija se izraz

$$\eta = \sum_{i=1}^n \frac{J_i}{A} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i J_i}{P_i A} = \sum_{i=1}^n P_i \frac{J_i}{A_i} = \sum_{i=1}^n P_i \cdot \eta_i \quad (29)$$

Ako je verovatnoća ekskcitacije pojedinih centara u jedinici vremena ista za sve grupe, tada je " P_i " relativna zastupljenost (Abundance) neekscitiranih centara u i -toj grupi.

Za uprošćeni model centra, koji se sastoji iz jednog luminescentnog molekula sa jednom aktivnom sferom, u kojoj može da se nalazi $i=0,1,2,\dots$ molekula gasitelja, može da se primeni Poasonova raspodela

$$P_i = e^{-v} \cdot \frac{v^i}{i!} \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

gde je: $v = n \cdot v$

v - zapremina aktivne sfere (cm^3)

n - koncentracija gasitelja (cm^{-3})

Prema tome, izraz za prinos (29) može biti napisan u obliku

$$\eta = e^{-v} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{v^i}{i!} \eta_i \quad (31)$$

Za slučaj optičke ekscitacije rastvora u kojem je molarni ekstinkcioni koeficijent isti za sve centre svih grupa, pod pretpostavkom da se uticaj difuzije može zanemariti, za prinos luminescencije centara i -te grupe (η_i) može da se da izraz

$$\eta_i = \frac{Q_o \cdot \gamma}{\gamma + w_o + w_i} = \frac{\eta_o}{1 + w_i \cdot \tau_o} \quad (32)$$

gde je:

$$\tau_o = \frac{1}{\gamma + w_o}$$

$$\eta_o = Q_o \cdot \frac{\gamma}{\gamma + w_o}$$

pa za prinos fluorescencije dobijamo, konačno, izraz identičan sa (24).

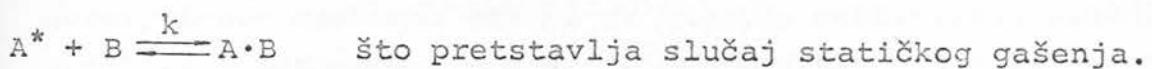
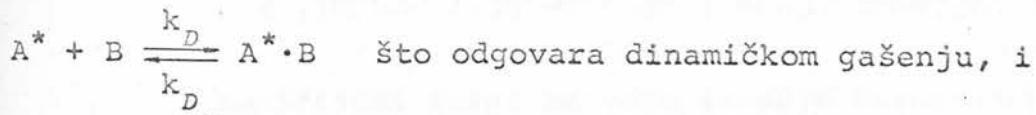
U ovom uprošćenom modelu centara zapremina aktivne sfere je do izvesne mere proizvoljna, pošto zavisi od usvojene vrednosti za w_i . Pretpostavimo da je verovatnoća gašenja sa jednim gasiteljem u aktivnoj sferi $w_1 = 1/\tau_o$ i da je verovatnoća spoljašnjeg gašenja w_i srazmerna broju molekula gasitelja u centru luminescencije tj. u aktivnoj sferi $w_i = i \cdot w_1$. Tada jednačina (31) postaje

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = e^{-v} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{v^i}{(i+1)!} = \frac{1 - e^{-v}}{v} \quad (33)$$

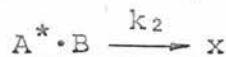
Unatoč proizvoljnosti gornjih pretpostavki jednačina (33) se dobro slaže sa eksperimentalnim rezultatima publikovanim od strane raznih autora.

Szöllösi [12] u analizi Jablonskijeve teorije iznosi mišljenje da se čini neosnovanim ograničenje da se formula za η_i može primeniti samo u slučaju kada se uticaj difuzije može zanemariti pošto prinos fluorescencije η_i dat izrazom (32) ne zavisi od mehanizma gašenja. Međutim (31) i (32) daju izraz identičan izrazu za prinos luminescencije kod čvrstih rastvora u [10], što govori u prilog ispravnosti pretpostavke Jablonskog.

Weller [13] polazi od pretpostavke da je za gašenje fluorescencije u rastvoru potrebno postojanje dva reaktanta, ekskitirani molekul A^* i molekul gasitelja B. Ovi će formirati kompleks kada se približe na medjusobno rastojanje na koje već može da dodje do hemijske reakcije. Za reakciju postoje dve mogućnosti koje se mogu prikazati šematski



Ako se uzme u obzir mogućnost stvaranja medjuprodukata ili fotoprodukata (x), što se može pretstaviti šemom



tada, pod pretpostavkom da je gašenje pretežno dinamičko, za relativni prinos fluorescencije u stacionarnom režimu, dobija se izraz

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \gamma k_D \tau_0 c_B} \quad (34)$$

tj. formula tipa Stern-Volmera.

Ako se uzme u obzir da je kod reakcija kontroliranih difuzijom vreme potrebno za postizanje stacionarnog stanja upoređivo sa vremenom trajanja reakcije, dolazimo do zaključka, da se samo deo (W) ekskitiranih molekula pokorava Stern-Volmer-

ovoj formuli, što za relativni kvantni prinos fluorescencije (n_r) dovodi do izraza (21). Za preostali deo ekscitiranih molekula možemo da pretpostavimo da su stupili u interakciju odmah posle ekscitiranja.

Budo i sar. u svom radu [14] uzimaju u obzir uticaj sekundarne fluorescencije na gašenje isto i ukazuju na mogućnost pretstavljanja fluorescentnog spektra smeše u vidu linearne kombinacije spektara fluorescencije komponenata.

Bojarski [15] ispituje uticaj migracije energije ekscitacije medju molekulima donora na proces gašenja, dok Th. Förster [16] daje kvantnomehaničko rešenje prenosa energije ekscitacije medju odvojenim hromoforima kao interne konverzije kombinovanog sistema, i za slučaj čisto elektronske interakcije dobija izraz za Hamiltonian u poznatom obliku zbira termova dipol-dipolne interakcije i interakcije viših multipola.

2. VEZA IZMEDJU ABSORPCIONOG I FLUORESCENTNOG SPEKTRA

Empirijski izraz za vezu izmedju dugotalasne trake absorpcionog spektra, vezane za najniže ekscitirano stanje, i spektara fluorescencije prvi je dao Ljevšin [17 - 19] u obliku

$$f_q(v) = \text{const} \cdot \epsilon(v) \quad (35)$$

gde su: $f_q(v)$ - kvantni spektar fluorescencije

$\epsilon(v)$ - spektar absorbacije izražen preko molarnog ekstinkcionog koeficijenta

Ovaj izraz se bazira na ogledalskoj simetriji spektara koju su zapazili Nikols i Merrit još 1910. god. i koja se najčešće javlja u približnom obliku.

Kako je za višeatomski molekul skup mogućih absorbovanih frekvencija, pri prelasku izmedju osnovnog i prvog eksitiranog stanja, dat izrazom [4]

$$v = v_o + \sum_{k=1}^f \left[(v_k'' + \frac{1}{2}) v_k'' - (v_k' + \frac{1}{2}) v_k' \right] \quad (36)$$

gde su: v_0 - frekvencija čisto elektronskog prelaza
 v_k' - oscilatorni kvantni broj u osnovnom stanju
 v_k'' - oscilatorna frekvencija u osnovnom stanju
 v_k''' - oscilatorni kvantni broj u ekscitiranom stanju
 v_k'''' - oscilatorna frekvencija u ekscitiranom stanju
 f - broj stepeni slobode oscilacija molekula

uslov za postojanje gornje simetrije je da frekvencije inverznih prelaza, dobijenih međusobnom zamenom oscilatornih kvantnih brojeva u osnovnom i ekscitiranom stanju, leže u odnosu na v_0 približno simetrično. Za približno zadovoljenje uslova simetrije dovoljno je kada se frekvencije visokih oscilatornih stanja približno poklapaju. Ovo je dobro ostvareno kod molekula kod kojih se energija eksitacije deli na veći broj veza kao što je to slučaj kod aromatičnih i nezasićenih ugljovodonika. U tom slučaju se, naime, osobine pojedinih veza relativno malo razlikuju među sobom.

Förster, oslanjajući se na rad Blohinceva, u svojoj knjizi navodi sledeći izraz za vezu izmedju kvantnog spektra fluorescencije $f_g(v)$ i absorpcionog spektra pretstavljenog ekstinkcionim koeficijentom $\epsilon(v)$

$$\frac{f_g(v_e)}{v_e^3} = \frac{8\pi^2 n^2 \ln 10 \cdot \tau_e \cdot \epsilon(v_a)}{N \cdot c^2 \cdot v_a} \quad (37)$$

Prema ovom izrazu simetrija treba da postoji ne izmedju samih spektara, već među količnicima $f_g(v_e)/v_e^3$ i $\epsilon(v_a)/v_a$. Ovaj izraz važi samo u slučaju kada su sopstvene funkcije oscilacija u osnovnom i ekscitiranom stanju jednake.

2.1. STJEPANOVLJEVA FORMULA

Univerzalna relacija kojom su međusobno povezane dugo-talasna absorpciona traka i spektar fluorescencije, pod uslovom da je postignuta termodinamička ravnoteža ekscitovanih molekula po oscilatornim nivoima pre akta spontane emisije, za rastvore

organskih boja izvedena je B.I. Stjepanovim [20]. Do ove relacije može se doći polazeći od izraza za energetski spektar fluorescencije (pri izvodjenju su korištene oznake sa Sl.2, str.22)

$$f_e(v) = A_{31}(v) h v \cdot n_3 \quad (38)$$

i poznatih veza medju Einsteinovim koeficijentima

$$\frac{A_{31}(v)}{B_{31}(v)} = \frac{8\pi h v^3}{v^3} \quad (39)$$

i

$$\frac{B_{31}(v)}{B_{13}(v)} = \frac{C_1(T)}{C_3(T)} e^{-h(v-v_0)/kT} \quad (40)$$

Naime, zamenom (39) i (40) u (38) dobijamo da je

$$f_e(v) = \frac{8\pi h^2 v^4 n_3}{v^3} \cdot \frac{C_1(T)}{C_3(T)} \cdot e^{-h(v-v_0)/kT} \cdot B_{13}(v) \quad (41)$$

S obzirom na vezu izmedju graničnog koeficijenta absorpcije $\kappa_{13}(v)$, koji je definisan kao koeficijent absorpcije za slučaj kada su svi molekuli u osnovnom stanju, i Einsteinovog koeficijenta za absorpciju

$$\kappa_{13}(v) = \frac{nhv}{v} \cdot B_{13}(v) \quad (42)$$

izraz (41) može da se napiše u konačnom obliku

$$f_e(v) = D(T) v^3 e^{-hv/kT} \cdot \kappa_{13}(v) \quad (43)$$

što i pretstavlja Stjepanovljevu formulu. U ovom izrazu je

$$D(T) = \frac{8\pi h}{v^2} \cdot \frac{n_3}{n} \cdot \frac{C_1(T)}{C_3(T)} \cdot e^{hv_0/kT} \quad (44)$$

dok se $\kappa_{13}(v)$ obično zamenjuje koeficijentom absorpcije $k(v)$.

Izraz (43) ne zadovoljava u antistoksovoj oblasti spektra [21]. Ketskeméty i sar. [22] su dali modifikovanu formulu Stjepanova

$$\frac{f_e(v)}{k(v)} = D(T) \eta^*(v) n^2(v) v^3 \cdot e^{-hv/kT} \quad (45)$$

koja zadovoljava i u antistoksovoj oblasti spektra. U ovom izrazu su:

$f_e(v)$ - energetski spektar fluorescencije

$k(v)$ - spektar absorpcije izražen preko koeficijenta absorpcije

$D(T)$ - konstanta koja zavisi od temperature

$\eta^*(v)$ - kvantni prinos fluorescencije

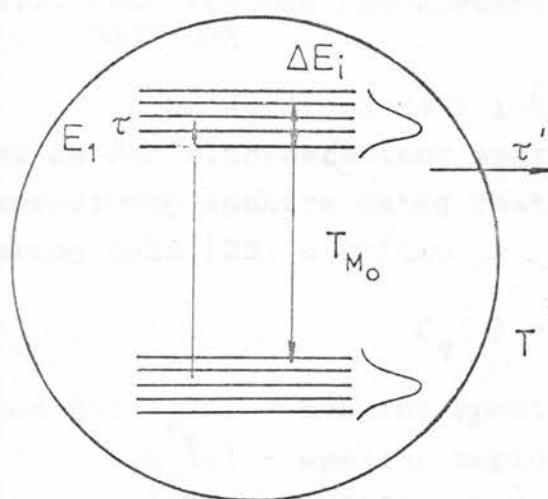
$n(v)$ - indeks prelamanja sredine

Radi eksperimentalne provere podesno je Stjepanovljevu formulu pretstaviti u logaritamskom obliku

$$\ln k(v) = \ln f_e(v) + \ln D(T) + 3\ln v = \frac{hv}{kT} = F(v) \quad (46)$$

Prema tome, $F(v)$ je linear funkcija od frekvencije. Zato iz nagiba pravih $F(v)$ može da se odredi temperatura luminescentnog centra. Prva izračunavanja te vrste vršio je Aljencev, no računski dobijene vrednosti temperature T^* nisu se uvek slale sa merenom temperaturom T rastvora, što je potvrđeno i strane drugih autora [23 - 34]. Prema ispitivanjima [35] nejednakost izmedju T^* i T postoji ukoliko se u rastvoru nalaze različiti luminescentni centri (neutralan molekul, jednom-dvaput jonizovan molekul itd.), dok za rastvor sa jednom vrstom luminescentnih centara lokalna temperatura T^* praktički je jednaka temperaturi rastvora.

Na osnovu rezultata ispitivanja zavisnosti lokalne temperature T^* od prirode rastvarača, temperature rastvora, vremena života ekscitovanog stanja i talasne dužine zračenja ekscitacije, razradjen je model elementarne ćelije centra fluorescencije koji je u kvantitativnoj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima [21]. Prema ovom modelu elementarnu ćeliju sačinjavaju fluorescentni molekul i skup svih onih molekula rastvarača (solventni omotač) koji imaju bilo kakvu vezu sa rastvorenim molekulom.



Sl.1. Model elementarne čelijske centra fluorescencije je tesno vezani, uspostavlja se termička ravnoteža u elementarnoj čeliji zbog čega će temperatura porasti na T_{MO} . Kako je temperatura T rastvora manja od T_{MO} dolazi do razmene topline izmedju elementarne čelije i okoline, što dovodi do opadanja temperature čelije. Razmena topline se vrši provodjenjem pa je proces zantno sporiji od oscilatorne relaksacije. Kada posle vremena τ dolazi do emisije fotona, u aktu fluorescencije, od strane ekscitiranog molekula, temperatura elementarne čelije T_{MT} mora da bude niža od T_{MO} . Ukoliko je vreme relaksacije τ' razmene topline sa okolinom manje od vremena srednjeg života ekscitovanog stanja aktivnog molekula τ , imamo da je $T_{MT} = T$, znači strogo važi Stjepanovljeva univerzalna formula (43) i iz nagiba $F(v)$ dobijamo da je $T^* = T$. U slučajevima kada je $\tau' > \tau$ imaćemo i $T_{MT} > T$ pa ćemo i za vrednost T^* dobiti veće vrednosti od temperature rastvora. Kako pri gašenju luminescencije stranom substanci τ zavisi od koncentracije iste (opada sa koncentracijom) model može kvalitativno pravilno da objasni zavisnost T^* od koncentracije strane substance tj. od stepena gašenja luminescencije. Matematički model razradjen od strane istih autora podesan je i za kvantitativno rešavanje ovog problema.

Na Sl.1 elementarna čelija predstavljena je energetskom šemom. Pri absorpciji kvanta svetlosti energija molekula poraste na vrednost E_i . Absorpciju prati brza preraspodela po oscilatornim podnivoima ekscitiranog molekula pri čemu se energija molekula smanji za ΔE_i . Ova energija ΔE_i se pretvara u toplotu. Pošto su molekuli u elementarnoj čeliji tesno vezani, uspostavlja se termička ravnoteža u elementarnoj čeliji za vrijeme τ .

2.2. VEZA IZMEDJU FLUORESCENTNOG I TERMIČKOG ZRAČENJA RASTVORA

Polazeći od (43) i Kirhofljevog zakona lako je pokazati da deo fluorescentnog spektra može biti izražen pomoću absorpcionog spektra datog rastvora i spektra zračenja absolutno crnog tela [23] u obliku

$$f_q(v) = D(T) \cdot W_q^T(v) \quad (47)$$

gde je: $f_q(v)$ - kvantni spektar fluorescencije rastvora

$W_q^T(v)$ - spektar topotnog zračenja rastvora

$D(T)$ - veličina koja ne zavisi od frekvencije zračenja.

U slučaju kada su lokalna temperatura T^* i temperatura rastvora T medjusobno jednake, može se za konstantu D naći vrednost pri kojoj će se poklapati spektar fluorescencije i spektar termičkog zračenja dat izrazom

$$W_q^T(\lambda) = D \cdot \epsilon(\lambda) \cdot \lambda^{-4} \cdot e^{-hc/kT\lambda} \quad (48)$$

pod uslovom da važi nemodifikovana Stjepanovljeva formula. Ukoliko treba primeniti modifikovanu formulu Stjepanova, onda je

$$\frac{f_q(\lambda)}{W_q^T(\lambda)} = k \cdot n \quad (49)$$

tj. količnik gornjih spektara srazmeran je absolutnom kvantnom prinosu fluorescencije.

3. TEČNI LASER SA ORGANSKIM BOJAMA

Kada je substanca izložena zračenju spektralne gustine $u_{ij}(v)$ verovatnoća absorpcije kvanta hv pri prelasku molekula iz j -tog nižeg u i -to više energetsko stanje odredjena je proizvodom [37]

$$B_{ji}(v) \cdot u_{ij}(v) \quad (50)$$

gde je $B_{ji}(v)$ Ajnštajnov koeficijent za dati prelaz. Snaga absorbovana u jedinici zapremine pri gornjem prelazu data je sa

$$B_{ji}(v) \cdot u_{ij}(v) \cdot h\nu \cdot n_j \quad (51).$$

gde je n_j gustina molekula u nižem energetskom stanju.

S obzirom na to, da je sa absorpcijom nerazdvojno povezana i pojava indukovane emisije, u praksi se uvek dobija nešto manja vrednost za absorbovanu snagu od one date u (51). Verovatnoća indukovane emisije je

$$B_{ij}(v) \cdot u_{ij}(v) \quad (52)$$

pa je gustina radijacije nastale indukovanim emisijom

$$B_{ij}(v) \cdot u_{ij}(v) \cdot h\nu \cdot n_i \quad (53)$$

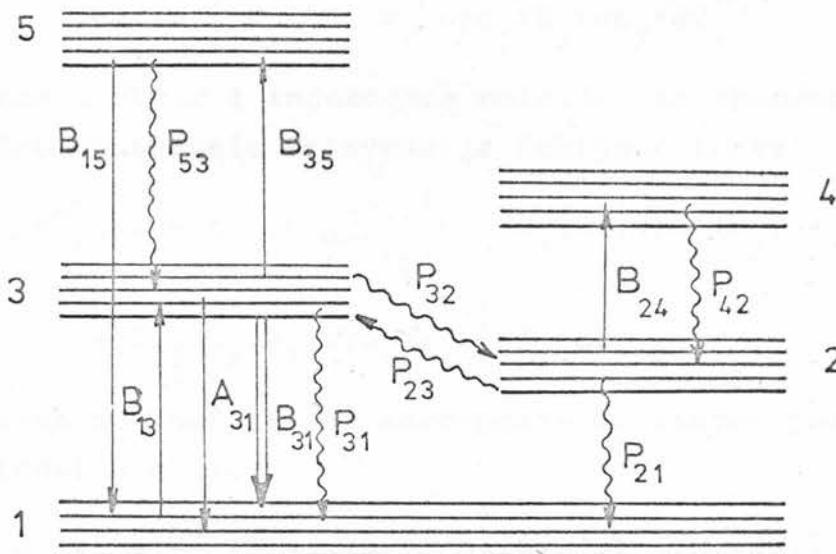
gde je n_i gustina molekula u i-tom, ekscitiranom, stanju. Prema tome, absorbovana snaga u jedinici zapremine za posmatrani prelaz biće data razlikom (51) i (53)

$$W_{ji}^a(v) = u_{ij}(v)h\nu \left[B_{ji}(v)n_j - B_{ij}(v)n_i \right] \quad (54)$$

dok je koeficijent absorpcije dat sa

$$k_{ji}(v) = \frac{h\nu}{v} \left[B_{ji}(v)n_j - B_{ij}(v)n_i \right] \quad (55)$$

Kod rastvora organskih boja veliki broj energetskih nivoa je zbijen u energetsku zonu [38]. Ukoliko je potrebno uzeti u obzir absorpciju u ekscitovanom stanju kao i interkombinacioni prelaz ($S_1 \rightarrow T$) korisno je energetsku šemu molekula prikazati sa pet elektronskih nivoa prema Sl.2, na kojoj su naznačeni i važniji prelazi. Emisioni prelazi su predstavljeni jednostrukim strelicama, indukovani emisioni prelaz dvostrukom strelicom, a neemisioni prelazi talasastim strelicama. Neparnim brojevima označene su energetske zone singletnog, a parnim brojevima tripletnog stanja.



S1.2. Energetska šema molekula organskih boja

Kada su energetska stanja pretstavljena energetskim zonama sastavljenim iz kontinualnog spektra oscilatornih podnivoa, ukupna absorbovana snaga se dobija kao integral absorbovane snage za sve prelaze medju svim podnivoima [39]. Ako je $n_j(E_j) \cdot dE_j$ koncentracija čestica sa energijom u intervalu izmedju E_j i $E_j + dE_j$, onda je broj protona čija je frekvencija

$$\nu = \nu_0 + \frac{E_i - E_j}{h} \quad (56)$$

a koji su absorbovani pri prelazu $E_j \rightarrow E_i + dE_i$ dat proizvodom

$$n_j(E_j) \cdot B_{ji}(E_j, E_i, \nu) \cdot u_{ij}(\nu) \cdot d\nu \cdot dE_j \cdot dE_i \quad (57)$$

gde je $B_{ji}(E_j, E_i, \nu)$ spektralni koeficijent Einsteina za absorpciju na frekvenciji ν pri prelazu iz energetskog intervala dE_j nižeg u energetski interval dE_i višeg stanja [37].

Ukupna absorbovana snaga za prelaz sa svih podnivoa j -tog na sve podnivoe i -tog stanja dobija se kao proizvod veličine $h\nu$ i integrala izraza (57) po svim podnivoima polaznog i konačnog stanja izmedju kojih je moguć prelaz sa frekvencijom ν .

$$u_{ij}(v) h v \cdot dv \iint B_{ji}(E_j, E_i, v) n_j(E_j) dE_j \cdot dE_i \quad (58)$$

Ako se uzme u obzir i indukovana emisija, za absorbovanu snagu u jediničnom intervalu frekvencije dobijamo izraz

$$W_{ji}^a(v) = u_{ij}(v) h v \iint [B_{ji}(E_j, E_i, v) n_j(E_j) - B_{ij}(E_i, E_j, v) n_i(E_i)] dE_j \cdot dE_i \dots \quad (59)$$

dok se izraz za koeficijent absorpcije za sistem prema Sl.2 može napisati u obliku

$$K_a(v) = \frac{hv}{v} \{ B_{13}(v) n_1 + n_3 [B_{35}(v) - B_{31}(v)] + n_2 B_{24}(v) - n_4 B_{42}(v) - n_5 B_{53}(v) \} \quad (60)$$

Za snagu emitovanu spontano u vidu fluorescencije imamo

$$f_e(v) = A_{ij}(v) h \cdot v \cdot n_i \quad (61)$$

gde je $A_{ij}(v)$ srednja vrednost koeficijenta Ajnštajna za spontanu emisiju

$$A_{ij}(v) = \iint A_{ij}(E_i, E_j, v) \rho_i(E_i) dE_i \cdot dE_j \quad (62)$$

a funkcija raspodele po energetskim podnivoima

$$\rho_i(E_i) = \frac{n_i(E_i)}{\int n_i(E_i) dE_i} = \frac{n_i(E_i)}{n_i} \quad (63)$$

Kako se iz (60) vidi, predznak koeficijenta absorpcije zavisi od predznaka zbiru u velikoj zagradi. U slučaju da ovaj zbir postaje negativan dolazi do negativne absorpcije što odgovara pojačanju snopa svetlosti bez obzira na intenzitet istog. Zato se i definiše koeficijent pojačanja za sistem prema Sl.2 kao

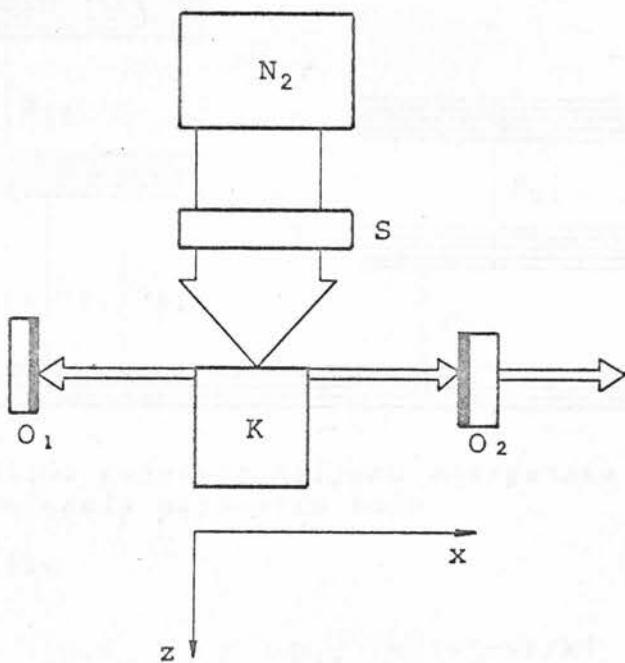
$$k_{31}(v) = \frac{hv}{v} | n_3 B_{31}(v) - n_1 B_{13}(v) - n_3 B_{35}(v) + \\ + n_5 B_{53}(v) - n_2 B_{24}(v) + n_4 B_{42}(v) | \quad (64)$$

Koncentracija čestica u pojedinim energetskim stanjima određena je sistemom jednačina

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j \neq i} n_j p_{ji} - n_i \sum_{j \neq i} p_{ij} \quad (65)$$

$$\sum_{j=i}^N n_j = n$$

gde su: p_{ji} i p_{ij} - odgovarajuće verovatnoće prelaza
 n - koncentracija molekula
 n_j - koncentracija molekula u j-tom energetskom stanju



Sl.3. Šematski prikaz pobudjivanja tečnog lasera azotnim (K-kiveta, N_2 -azotni laser, O-ogledala, S-cilindrično sočivo)

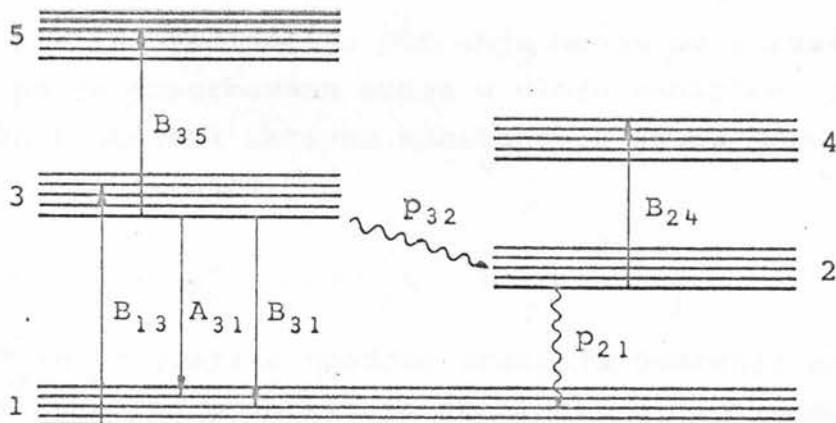
Na Sl.3 je Šematski pretstavljen raspored uredjaja za poprečno pobudjivanje rastvora laserskim zračenjem. Prema [37] koeficijent gubitaka rezonatora K_g sastavljenog iz ogledala O_1 i O_2 odredjen je dužinom aktivnog sloja ℓ , koeficijentom refleksije ogledala r_1 i r_2 i štetnim gubicima ρ u rezonatoru

$$K_g = \rho + \frac{1}{2\ell} \cdot \ell n \frac{1}{r_1 \cdot r_2} \quad (66)$$

Stacionarni režim generiranja se ostvaruje pod uslovom da je koeficijent pojačanja $K_p(v)$ jednak koeficijentu gubitaka $K_g(v)$

$$K_p(v) = K_g(v) \quad (67)$$

Izraz za koeficijent pojačanja za pojednostavljeni energetski sistem, pretstavljen na Sl.4, prema [37]



Sl.4. Pojednostavljena energetska šema molekula organskih boja

dobija se u obliku

$$K_p(v) = \kappa_g(v) \left\{ \frac{n_3}{n} \left[1 + \left(1 + \frac{P_{32}}{P_{21}} e^{-h(v^*_0 - v)/kT} - \Theta_g(v) \right) - e^{-h(v^*_0 - v)/kT} \right] \right\} \quad (68)$$

gde je

$$\theta_g(v) = \frac{B_{35}(v) + B_{24}(v) \cdot P_{32}/P_{21}}{B_{31}(v)} \quad (69)$$

$$v_0^* = v_0 - \frac{kT}{h} \cdot \ln \frac{g_1}{g_2} \quad (70)$$

$$\kappa_g(v) = \kappa_p(v_g) = \frac{B_{13}(v) nhv}{v} \quad (71)$$

Zamenom (68) u (67) dobija se izraz za naseljenost energetskog nivoa 3

$$\frac{n_3}{n} = \frac{\delta + e^{-h(v_0^*-v)/kT}}{1 + (1 + \frac{P_{32}}{P_{21}})e^{-h(v_0^*-v)/kT} - \theta_g(v)} \quad (72)$$

gde je

$$\delta = \frac{k_g}{\kappa_p(v_g)} \quad (73)$$

Gustina radijacije pumpanja menja se u rastvoru duž z ose, pa je absorbovana snaga u sloju debljine z i površine poprečnog preseka aktivne substance u snopu pobudnog zračenja S data izrazom

$$W_a^O = S \cdot v \cdot U_p(0) \left[1 - e^{-K_a \cdot z} \right] \quad (74)$$

gde je: $U_p(0)$ - gustina upadnog zračenja pumpanja za $z = 0$

v - brzina prostiranja svetlosti u dатој sredini

S obzirom na to da se samo deo upadnog zračenja absorbuje u kanalu $1 \rightarrow 3$, korisna absorbovana snaga se dobija iz

$$W_a^{13} = W_a^O \cdot \Phi_p \quad (75)$$

gde je

$$\Phi_p = 1 - \frac{\theta_p(e^{-h(v_0^*-v_g)/kT} + \delta) \kappa_p}{\left[1 + (1 + \frac{P_{32}}{P_{21}})e^{-h(v_0^*-v_g)/kT} - \theta_g \right] K_a} \quad (76)$$

Snaga (75) absorbovana u kanalu $1 \rightarrow 3$ troši se delom na luminescenciju, delom se pretvara u toplotu a delom se vraća u vidu indukovane emisije u kanalu $3 \rightarrow 1$.

Uslov za pojavu generiranja, prema [38], dat je u obliku

$$X = \frac{U_p(0)\eta B_{13}(v_p) \left[1 - e^{-(a+b)} - \theta_g \right]}{A_{31}(e^{-a} + \delta)} - \frac{U_p(0)\eta B_{13}(v_p) [\delta(1 + e^{-b} + p_{32}/p_{21})]}{A_{31}(e^{-a} + \delta)} > 1 \quad (77)$$

gde je

$$a = \frac{h(v_o^* - v_g)}{kT} \quad b = \frac{h(v_p - v_o^*)}{kT} \quad (78)$$

te za prag gustine energije pumpanja $U_p(0)$ dobijamo

$$U_p^p(0) = \frac{A_{31}(e^{-a} + \delta)}{B_{13}(v_p)\eta \left[1 - \theta_g - \delta(1 + e^{-b} + p_{32}/p_{21}) - e^{-(a+b)} \right]} \quad (79)$$

Na osnovu (77) i (79) imamo da je

$$X \cdot U_p^p(0) = U_p(0) \quad (80)$$

Znači, veličina X pokazuje koliko je puta gustina energije pumpanja veća od gustine energije praga, te može da se koristi kao jedinica za energiju pumpanja, i kao takva biće korišćena i u ovom radu.

Ketskeméty i Kozma [40], koristeći se energetskom řemom pretstavljenom na Sl.4, došli su do formule za prag gustine energije pumpanja u stacionarnom režimu u kojoj se umesto Ajnštajnovih koeficijenata koriste spektri absorpcije $k(v)$ i fluorescencije $f_q(v)$, tj. veličine koje mogu biti neposredno izmerene

$$U_p^p(v) = \frac{\left[k(v) + \rho \right] \frac{1}{n_M \cdot \tau_0}}{\frac{n \cdot v^2}{8\pi \tau_0} f_g(v) - \frac{\rho + [1 - \eta^*(v)k(v)]}{P}} \quad (81)$$

gde su: n_M - maksimum kvantnog prinosa fluorescencije
 τ_0 - prirodno vreme života ekscitiranog stanja
 $f_g(v)$ - kvantni spektar fluorescencije
 $\eta^*(v)$ - spektar kvantnog prinosa fluorescencije
 $k(v)$ - spektar koeficijenta absorpcije

$$\frac{1}{P} = 1 + \frac{P_{32}}{P_{21}}$$

Koeficijent pretvaranja radijacije pumpanja (frekvencije v_p) u radijaciju generiranja na frekvenciji v_g dat je količnikom

$$\gamma = \frac{W_k}{S \cdot v \cdot U_p(0)} \quad (82)$$

gde je: W_k - korisna snaga generiranja, tj. snaga koja izlazi van rezonatora u vidu zračenja.

Snaga generiranja, tj. ukupna energija indukovane emisije koja se izdvaja u radnom telu za 1s, je prema [39] linearna funkcija energije pumpanja samo ako je ova energija veća od praga energije pumpanja. Nagib prave $W_g = f(E_p)$ je

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{W_g}{E_p - E_p^{prag}} \quad (83)$$

S obzirom na to da iz rezonatora izlazi samo deo energije generiranja, odredjen odnosom koeficijenata (k_r) korisnih prema koeficijentu $k = \rho + k_r$ ukupnih gubitaka, imamo da je korisna snaga generiranja

$$W_k = W_g \cdot \frac{k_r}{\rho + k_r} \quad (84)$$

Porast štetnih gubitaka ρ dôvodî do opadanja strmine pravih $W_K = f(E_p)$ no na visinu praga nema neposrednog uticaja.

Gustina energije generiranja unutar radnog tela je

$$u_g = \frac{\chi g \phi (E_p - E_p^{prag})}{l \cdot s \cdot v \cdot k_r} \quad (85)$$

gde je gustina izlazne energije generiranja data izrazom

$$u_{gk} = \frac{W_K}{l \cdot s \cdot v \cdot k_r} \quad (86)$$

gde je $k_r = \frac{1}{2\ell} \cdot \ln \frac{1}{r_1 \cdot r_2}$

Izrazi (85) i (86) omogućavaju da se eksperimentalno odredi gustina energije generiranja unutar radnog tela.

U specijalnom slučaju kada se pumpanje vrši azotnim laserom, tj. nanosekundnim impulsima, prema [37] mogu se zanemariti prelazi singlet - triplet. Ako se pored toga zanemari i absorpcija u ekscitiranom stanju, onda se na osnovu (65) može napisati sledeći sistem dinamičkih jednačina za gašeni rastvor

$$\frac{dn_3}{dt} = n_1(t) U_p(t) - n_3 [A_{31} + P_{31} + P_{q3} + U_q(t)] \quad (87)$$

$$n_1(t) + n_3(t) = n$$

gde su uvedene sledeće oznake:

$$U_p(t) = \int U_p(v, t) B_{13}(v) dv$$
$$U_g(t) = \int U_p(v, t) B_{31}(v) dv \quad (88)$$

i P_{q3} - verovatnoća gašenja ekscitiranog stanja.

Rešenje ovog sistema, pod uslovom da je u $t = 0$ $n_3 = 0$ dobija se lako u obliku

$$\frac{n_3}{n} = \frac{\int_{U_p(t)} e^{\left[A_{31} + P_{31} + P_{q3} + U_p(t) + U_g(t) \right] dt} \cdot dt}{\int [A_{31} + P_{31} + P_{q3} + U_p(t) + U_g(t)] dt} \quad (89)$$

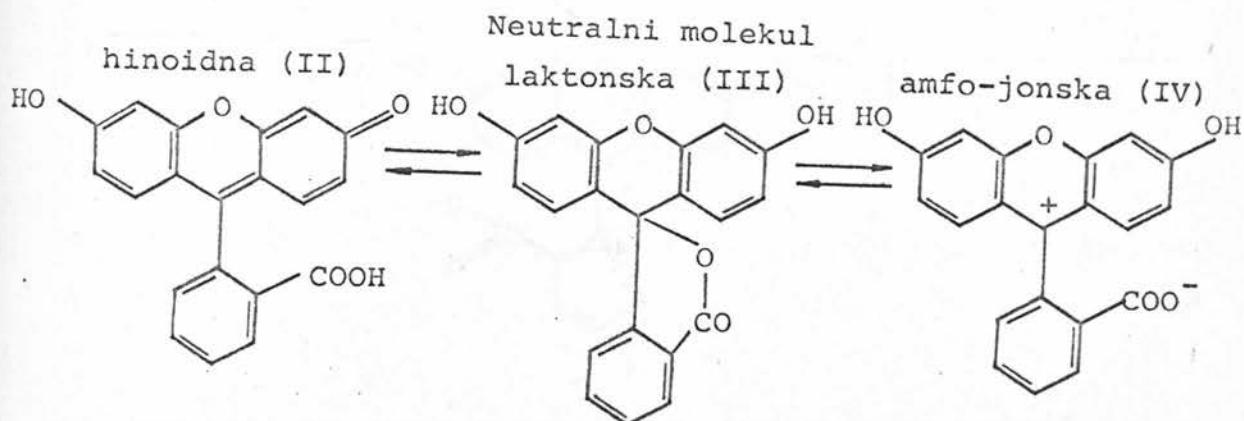
Ukoliko izračunavanje vršimo u funkciji gornje granice integrala, količnik n_3/n će nam predstavljati vremensku zavisnost stepena naseljenosti pobudjenog singletnog stanja.

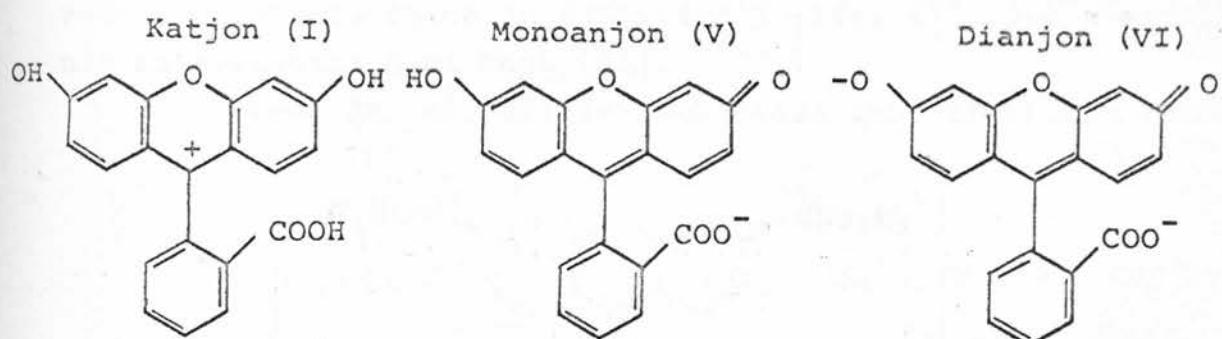
II. SUBSTANCE I EKSPERIMENTALNA METODIKA

4. ISPITIVANA JEDINJENJA

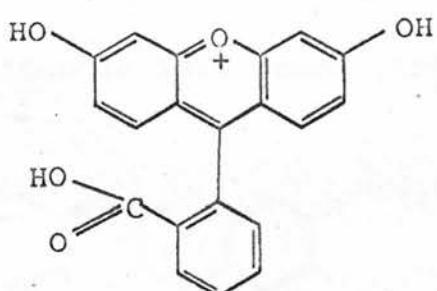
Za proučavanje su odabrane organske boje koje su relativno često korišćene kao radna substanca u tečnim laserima: rodamin 6G, fluorescein i 7-hidroksi-4metil-umbeliferon (4MU). Prve dve su nabavljene od firme "Merck" a treća od firme "Fucks". Sve tri substance su podvrgnute naknadnom prečišćavanju u laboratoriji Instituta za eksperimentalnu fiziku u Segedinu. Kao strana substanca za dinamičko gašenje fluorescencije i generiranja korišćen je kalijumjodid firme "Merck".

Fluorescein. Rastvara se u vodi, etanolu, etru, sirćetnoj kiselini i dr. Ispitivanja [4, 41 - 44] su pokazala da ova substanca može da egzistira kao anjon, katjon i neutralan molekul. Detaljan pregled jonskih formi fluoresceina dat je u [44] po kojem mogu da postoje, u zavisnosti od pH vrednosti sredine, sledeće jonske forme

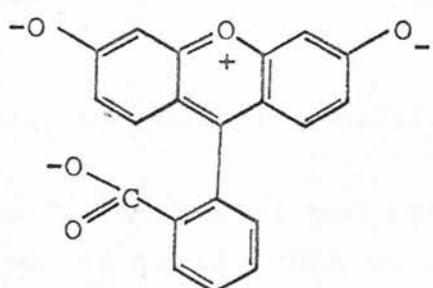




dok je prema |45| kategorijom dat strukturnom formulom



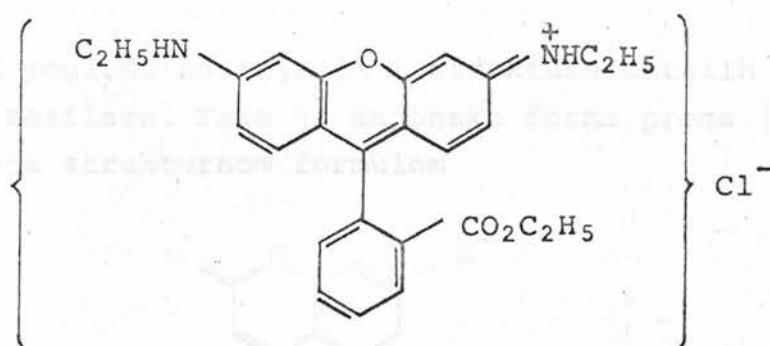
a dianjon formulom



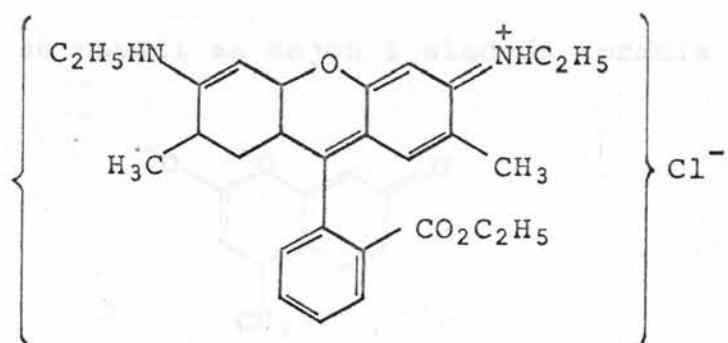
pK vrednosti su prema merenjima M. Marlin i sar.	[44]	za
katjon (I)	2,2	..
neutralni molekul (II, III, IV)	4,4	
monoanjon (V)	6,7	
dianjon (VI)		

Rhodamine 6G. Rastvara se u mnogim rastvaračima (voda, etilalkohol, metilalkohol, glicerin, aceton, itd), međutim, u vodenom rastvoru sklon je dimerizaciji [46, 47], dok u nepolarnim rastvaračima gubi boju [45].

Prema [39, 46, 48] ova substanca ima strukturu formulu



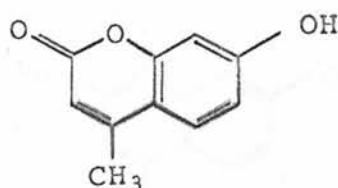
dok je struktura formula iste prema [45] i [47]



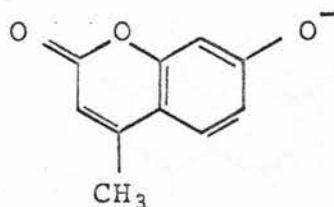
stim da molekul može da postoji u različitim rezonantnim meozernim formama.

Ponekad se u literaturi pod rodaminom 6G podrazumeva jedinjenje kod kojeg je metil grupa odsutna, međutim, oba navedena jedinjenja imaju praktički iste optičke osobine, pa zbog toga njihovo razlikovanje nije od većeg značaja [45].

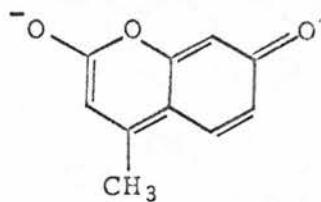
4-methyl-7-hydroxicoumarin (4MU). Javlja se u više disocijacionih formi u zavisnosti od sredine [45, 49 - 57]. Dok se svi ovi autori slažu u tome da je struktura formula neutralnog molekula u osnovnom stanju



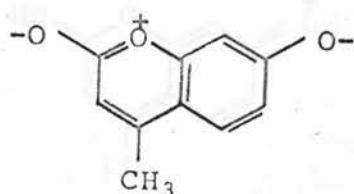
dotle se u pogledu nastajanja i strukture ostalih jonskih formi mišljenja razilaze. Tako je anjonska forma prema [45, 49, 50, 52, 54] data strukturnom formulom



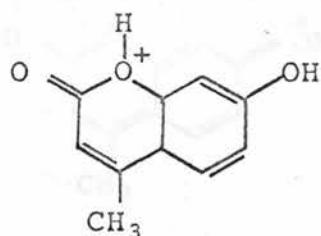
Istovremeno se navodi za anjon i sledeća formula [45, 50, 52]



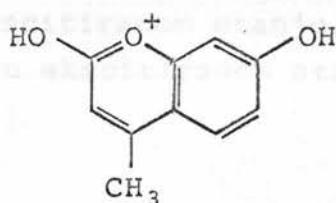
Ove strukturne formule odgovaraju, prema [45, 50] dvema mogućim formama anjona u ekscitovanom stanju, dok je u [52] za anjon naveden i sledeći, kao mogući, oblik sa strukturnom formulom



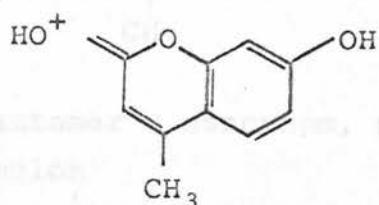
Za protoniranje postoje dve mogućnosti: jedna je kod kiseonika ugradjenog u prsten [51, 52] pa bi struktura formula u tom slučaju bila



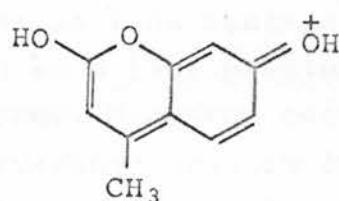
a druga u hidroksilnoj grupi [51, 52]



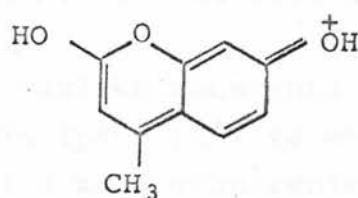
no moguća je i sledeća rezonantna mezomerna forma [51, 52]



koja prema [45] predstavlja katjon u osnovnom stanju u jako kiseloj sredini. Prema istom autoru ova jonska forma u ekscitiranom stanju ima sledeću strukturu formulu

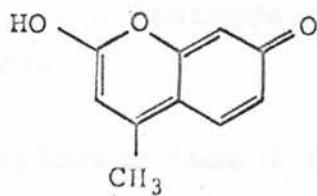


Protoniranje u karbonilnoj grupi, prema [51] može biti opisano i sledećom mezomernom formulom

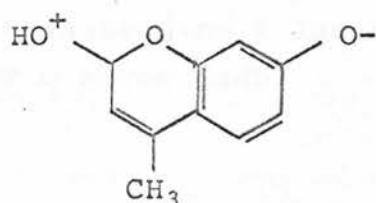


Ovom formulom je predstavljen jedan od tri moguća mezomerna oblika predloženih u [51], međutim, prema [45] istom formulom je opisan katjon u ekscitiranom stanju.

Za tautomer u ekscitiranom stanju predložena je strukturna formula [45, 50]



dok je prema [45] tautomer u osnovnom, nestabilnom, stanju opisan strukturnom formulom



Ova struktura je međutim identična sa onom koju su Yakatan i sar. nazvali zwitterion [58]. Autori [45,58] se slažu u tome da je ova forma nestabilna i da nastaje iz ekscitiranog anjona protoniranjem, mada su u [58] predloženi i drugi putevi nastajanja ove jonske forme. Nasuprot ovima, Beddard i sar. [59] su mišljenja da pri stvaranju jonskih formi koje emituju na 480 i 510nm (ovi autori ih nazivaju uslovno formama X i Y) ne dolazi do prenosa protona, te da su ovi oblici ustvari eksitirano stanje jonskih parova obrazovanih od molekula i odvojeni od drugih rastvaračem. Prema mišljenju ovih autora, nadalje, eksitirano stanje anjona ne može da bude preteča ekscitiranog stanja formi "X" i "Y".

Prema [53] razlika konstanti disocijacije u osnovnom i eksitovanom stanju ($pK - pK^*$) za ovu substancu iznosi: za deprotoniranje - 7,1 a za protoniranje - 11, dok je prema [58] pK vrednost za protoniranje - 5.

Kao što ćemo kasnije videti, ove različite forme ispitivanih substanci igraju značajnu ulogu pri razumevanju njihovih luminescentnih i laserskih osobina.

5. RASTVARAČI

Za pripravljanje rastvora korišćena su tri rastvarača:

1. destilovana voda
2. etanol (96%)
3. smeša 15% destilovane vode i 85% etanola

Potrebna alkalnost rastvarača postizana je dodavanjem određene količine natrijum hidroksida (NaOH).

Rastvori su pravljeni uglavnom u hemijskoj laboratoriji Instituta za eksperimentalnu fiziku u Segedinu a manjim delom u Laboratoriji za luminescentnu i lasersku spektroskopiju instituta za fiziku PMF u Novom Sadu.

Urednjaj je hemijski predstavljen sa sljedeći: 5. Rastvarač svetlosti se dobavlja uključujući slijedeće sastojke: 1. Krst u sijenu

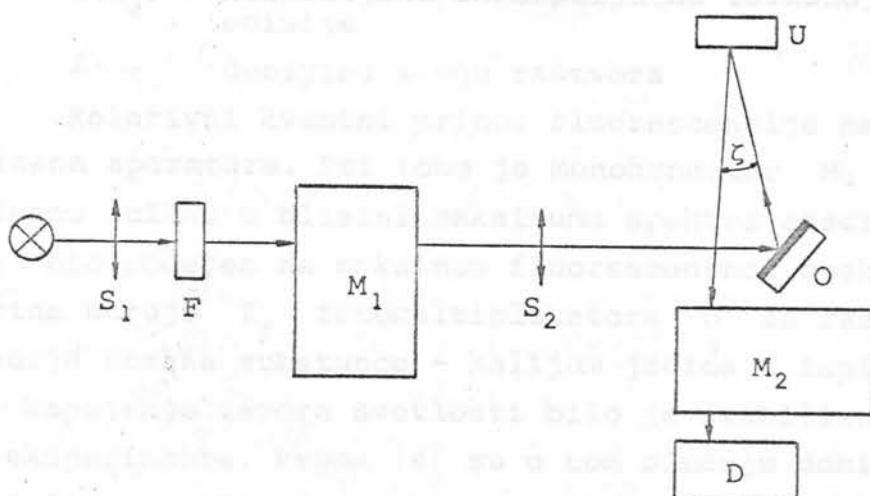
6. UREDJAJI I METODIKA MERENJA

6.1. SNIMANJE SPEKTARA ABSORPCIJE

Za snimanje ovih spektara korišćen je komercijalni spektrofotometar "OPTON". S obzirom na veliku koncentraciju rastvora, umesto originalnih, upotrebljavane su mikrokivete. Merenje je vršeno tačka po tačka u intervalima od 5nm u vidljivom i bliskom ultraljubičastom delu spektra. Uticaj rastvarača uziman je u obzir time što je u probnu (referentnu) kivetu stavljan rastvarač kojim je ispitivani rastvor bio pravljen.

6.2. SNIMANJE SPEKTARA I MERENJE RELATIVNOG KVANTNOG PRINOSA FLUORESCENCIJE

Tu su, ustvari, korišćena dva uređaja: jedan koji je pravljen u Institutu za fiziku u Segedinu i jedan fabrički, Aminco-Bowman spektrofotofluorimetar sa elipsoidalnim ogledalskim kondenzorskim sistemom, u Institutu za fiziku u Novom Sadu, pa ćemo dati samo kratak opis onog u Segedinskom Institutu za fiziku.



Sl.5. Uredjaj za snimanje spektara i relativnog kvantnog prinosa fluorescencije

Uredjaj je šematski predstavljen na slici 5. Kao izvor svetlosti za pobudjivanje služi ksenonska lampa Osram XBO 501 čija je svetlost usmerena sočivom S₁ kroz UV filter F,

na ulaznu pukotinu monohromatora M_1 (Zeiss SPM-2). Izlazna pukotina monohromatora preslikana je pomoću sočiva S_2 i ogledala O na uzorak U . Uzorak i ogledalo postavljeni su tako da upadni ugao ζ svetlosnog snopa ne bude veći od 20° , naime, za taj slučaj ekscitiranja su poznate relativno jednostavne formule za korekciju rezultata merenja na reapsorbciju u samom uzorku [4, 60].

Fluorescentno zračenje se analizira monohromatorom M_2 (Zeiss SPM-2), dok je kao detektor na izlaznu pukotinu postavljen fotomultiplikator čija se struja $I_f(\lambda)$ meri. Takozvani spoljašnji kvantni spektar fluorescencije dobija se množenjem merenih vrednosti struje fotomultiplikatora $I_f(\lambda)$ i spektralne osetljivosti $q(\lambda)$ uređaja, dok se unutrašnji ili pravi kvantni spektar $f_q(\lambda)$ dobija iz izraza

$$f_q(\lambda) = I_f(\lambda)q(\lambda) \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha+\beta)}} \quad (90)$$

gde su: $\alpha = k(\lambda_p)\ell$; $\beta = k(\lambda_e)\ell$,

$k(\lambda_p)$ - koeficijent absorpcije na talasnoj dužini podjivanja

$k(\lambda_e)$ - koeficijent absorpcije na talasnoj dužini emisije

ℓ - debljina sloja rastvora

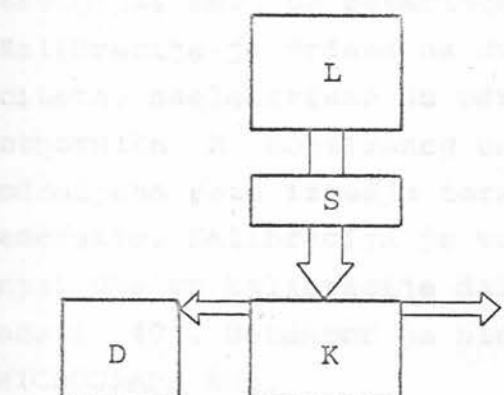
Relativni kvantni prinos fluorescencije meren je pomoću opisane aparature. Pri tome je monohromator M_1 bio podešen na talasnu dužinu u blizini maksimuma spektra absorpcije, dok je M_2 bio podešen na maksimum fluorescentnog spektra. Merena je jačina struje I_f fotomultiplikatora D za različite koncentracije strane substance - kalijum jodida u ispitivanom rastvoru. Napajanje izvora svetlosti bilo je stabilizovano za sve vreme eksperimenta. Prema [4] su u tom slučaju dobijene vrednosti za jačinu struje I_f srazmerne kvantnom prinosu fluorescencije, pa će količnik jačine struje I_f za dati uzorak i I_{fo} za uzorak bez dodatka kalijum jodida dati relativni kvantni prinos fluorescencije

$$\eta_r = \frac{I_f}{I_{fo}} \quad (91)$$

Pri merenju ovim uredjajem korišćene su mikrokivete u kojima je debljina sloja posmatrane substance bila manja od 0,01mm, dok je kod snimanja spektara na spektrofotofluorometru Aminco-Bowman korišćena mikrokiveta cilindričnog oblika, koja pripada tom uredjaju.

6.3. MERENJE IZLAZNE ENERGIJE I SNIMANJE SPEKTARA GENERIRANJA

Uredjaj na kome je određivana energija lasiranja dat je šematski na Sl.6. Geometrija je uobičajena i sličan uredjaj opisan je u [61]: rastvor smešten u kvarcnu kivetu K oblika

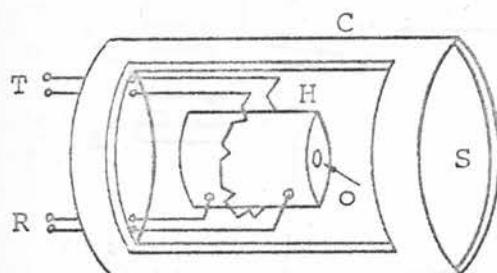


Sl.6. Uredjaj za merenje izlazne snage generiranja rastvora spektrom pojačanja posmatranog uzorka.

pravougaune prizme osnove $1 \times 1\text{cm}^2$ pobudjivan je impulsima azotnog lasera L. Da bi se postigla što veća gustina energije pobudjivanja snop UV zračenja iz azotnog lasera fokusira se pomoću cilindričnog sočiva S na ispitivani rastvor. Zračenje uzorka pada na detektor D. Kao što se vidi, rezonator čine zidovi kvarcne kivete K, dok odsustvo selektivnog elementa u rezonatoru omogućava generiranje odredjeno, u osnovi,

Kao izvor za pobudjivanje u jednom delu rada služio je azotni laser konstruisan i izradjen u Institutu u Segedinu čiji je opis dat u [62] dok je u drugom delu ispitivanja korišćen komercijalni azotni laser NRG 0,5-5-150 sa maksimalnom izlaznom snagom od 0,5MW.

Zračenje uzorka je detektovano termoelementom E 21 osetljivosti cca $0,16\text{mV/mW}$, ili mikrokalorimetrom izradjenim u Institutu za fiziku u Segedinu, čiji ćemo opis dati u nastavku.



Sl.7. Mikrokalorimetar energiji, meri se baterijom termoelemenata Kalibracija je vršena na dva načina: kondenzator poznatog kapaciteta, nanelektrisan do određenog napona, ispraznjen je preko otpornika R montiranog unutar cilindra H i na taj način je određena veza između termoelektromotorne sile i oslobođene energije. Kalibracija je vršena i pomoću poznatog fluksa zračenja. Obe su kalibracije dale rezultate koji su u dobroj saglasnosti [40]. Detektor je bio vezan na ulaz pisača KIPP&ZONEN, MICROGRAPH BD5.

Za snimanje spektra generiranja detektor D je zamjenjen spektrografom tipa KSA-1, odnosno DSF-8.

Merenje izlazne energije, odnosno snimanje spektra generiranja vršeno je za različite koncentracije gasitelja pri različitim energijama pumpanja. Energiju pumpanja smo smanjivali od pune snage pomoću kalibrisane serije staklenih ploča koje smo satvljali pod pravim uglom u snop azotnog lasera.

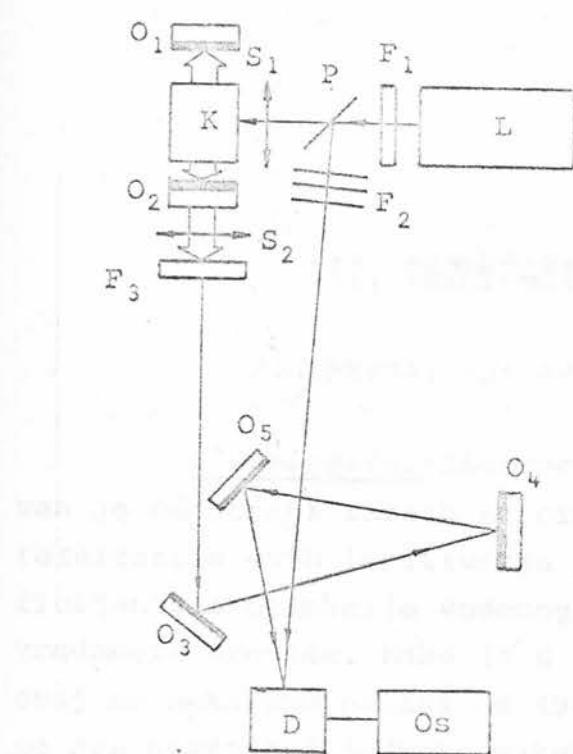
6.4. SNIMANJE VREMENSKOG TOKA GENERIRANJA

Impulsi azotnog lasera i generiranja ispitivanog uzorka snimani su pomaknuti jedan u odnosu na drugi duž vremenske ose ekrana stroboskopskog osciloskopa C₇₋₈. Ovo je postignuto stvaranjem odgovarajuće putne razlike za pojedina zračenja (Sl.8).

Ispitivana substanca smeštena je u kvarcnu kivetu K (odeljak 6.3), dok je rezonator obrazovan po potrebi pomoću

Unutar cilindra C (Sl.7) gde se održava pritisak vazduha od 10mmHg, smešten je šupljji cilindar H, mase 1-2g izradjen od zlata, tako da se otvor o (prečnika 2mm) na osnovi cilindra nalazi u žizi sočiva S. Zračenje koje sočivo fokusira na otvor o biva u cilindru potpuno apsorbovano, a porast temperature, koji je srazmeran apsorbovanoj

energiji, meri se baterijom termoelemenata T vezanim na red.



Sl.8. Uredjaj za merenje vremenskog toka impulsa

sistem ogledala O_3-O_5 , te na detektor D . Na taj način je obezbedjena dovoljno velika putna razlika između zračenja azotnog lasera i njime indukovane emisije rastvora, što omogućava odvojeno snimanje oba ova impulsa na ekranu stroboskopskog osciloskopa Os .

ogledala O_1 i O_2 . Intenzitet zračenja azotnog lasera reguliše se pomoću filtra F_1 , dok se jedan deo ovoga zračenja odvaja pomoću staklene ploče P i preko sivog filtra F_2 , sastavljenog iz međusobno paralelnih staklenih ploča, usmerava na ulaz detektora D (diode HSD-1). Snop azotnog lasera se pomoću cilindričnog sočiva S_1 fokusira na rastvor u kiveti K kako bi se obezbedila dovoljna gustina energije pumpanja.

Zračenje iz uzorka po prolasku kroz sočivo S_2 i sivi filter F_3 dolazi na

III. REZULTATI RADA I DISKUSIJA

7. SPEKTRI ABSORPCIJE I FLUORESCENCIJE

Fluorescein. Absorpcioni spektar ove substance ispitivan je od strane raznih autora [23, 44, 63, 66-68, 90]. Prema rezultatima ovih ispitivanja položaj i veličina maksimuma koefficijenta ekstinkcije vodenog rastvora menja se sa promenom pH vrednosti sredine. Kako je u [44] pokazano za vrednost pH = 12 ovaj se maksimum nalazi na 490nm, za pH vrednost 5,5 zapažaju se dva praktično jednaka maksimuma na 455 i 480nm, dok u rastvaraču koji sadrži 1M/l sumporne kiseline maksimum je na 435nm.

Spektar fluorescencije se takođe menja sa promenom pH vrednosti sredine [23, 44, 63, 66-68, 90]. Prema [44] maksimum u spektru fluorescencije rastvora koji sadrži 1M/l sumporne kiseline nalazi se na 480nm. Pri pH vrednosti sredine 1,2 ovaj maksimum je na 515nm i javljaju se dva nova maksimuma na oko 560 i 595nm koja sa porastom pH vrednosti opadaju.

Kvantni prinos fluorescencije dianjona je $\eta = 0.9$ prema [39], dok je prema [64 i 68] njegova vrednost $\eta = 0,85$ a prema merenjima [84] iznosi $\eta = 0,93$ (u [65] publikovana je čak vrednost $\eta = 1$).

Vreme života ekscitiranog stanja vodenog rastvora na osnovu fazno-fluorometrijskih merenja [85] je $\tau = 4,02 \cdot 10^{-9}$ s, dok se drugim metodama [86] dobija vrednost $\tau = 4,37 \cdot 10^{-9}$ s,

Rodamin 6G. On je jedna od veoma često upotrebljavanih laserskih substanci i stoga je svestrano ispitana. Absorpcioni spektar ove substance dat je npr. u [39, 45, 66, 71-78]. Prema ovim izvorima dugotalasna absorpciona traka etanolnog rastvora leži kod 530nm, no zapaža se izrazita zavisnost položaja maksimuma od prirode rastvarača [57].

Spektar fluorescencije dat je: za voden rastvor u [60], za etanolni u [45, 66, 79], za acetonski u [39] a za glicerinski rastvor u [71, 74, 87]. U ovom poslednjem rastvaraču snimljen i vremenski razložen spektar u ps dijapazonu [88].

Kvantni prirod fluorescencije prema [39] je $n = 0,98$.

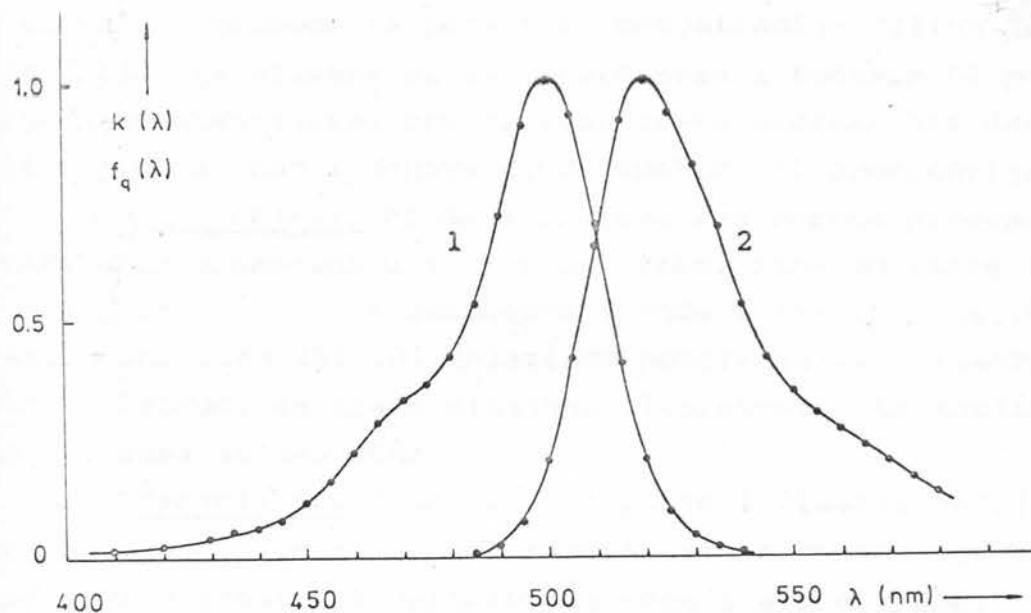
Spektar fluorescencije rastvora 4MU. Absorpcioni spektri ove substance za različite rastvarače i različite pH vrednosti dati su u [49, 51-53, 80-83]. Sva tri oblika disocijacije, obradjena u odeljku 4., imaju svoje specifične absorpcione spektre koji se medjusobno znatno razlikuju. Dugotalasne absorpcione trake imaju maksimum za molekul na 325nm, anjon na 373nm, a katjon na 345nm.

Spektar fluorescencije rastvora 4MU je obično složen pošto pojedinim oblicima disocijacije pripadaju različite fluorescentne trake. Tako molekul ima traku fluorescencije sa maksimumom na 390nm, anjon na 450nm i katjon na 425nm [49]. Osim toga javljaju se i dve trake na 480 i 530nm od kojih prva pripada zwitterionu [58] dok za drugu nije sa sigurnošću utvrđena disocijaciona forma, no postoje diskusije [49, 52, 59, 91] za tumačenje nastajanja iste.

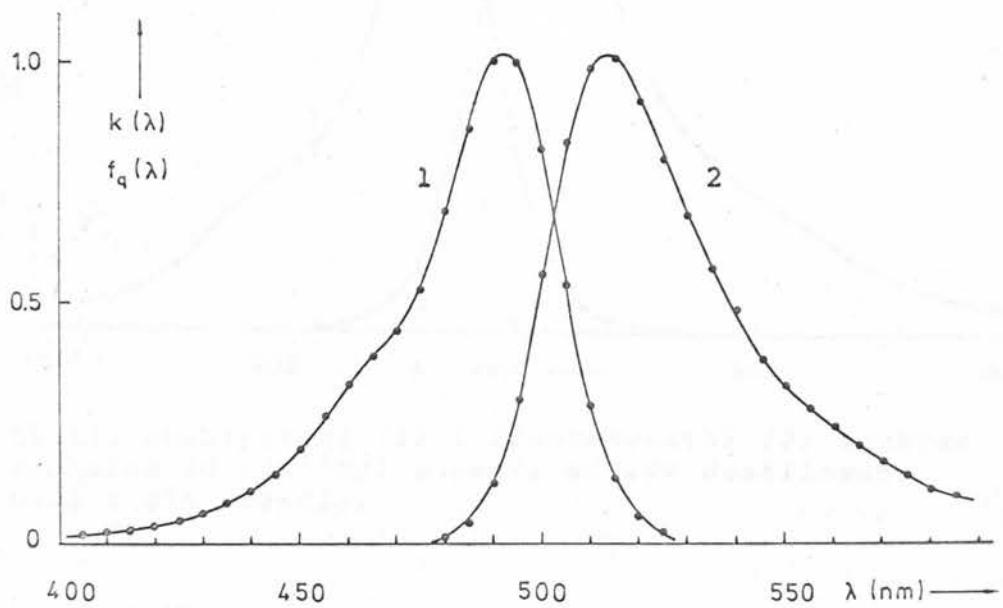
Izučavanju spektara fluorescencije ove substance posvećen je znatan broj radova. Ispitivane su izmene u spektru fluorescencije nastale usled promene: koncentracije vode u rastvaraču [49, 52, 54, 81, 89], pH vrednosti [49-53, 83], talasne dužine pobudjivanja, temperature rastvora, kao i vremenske promene spektra [59].

Prema ovim ispitivanjima, neutralni etanolni rastvor 4MU veoma je osetljiv na količinu vode u rastvaraču. Sa porastom koncentracije vode od 0 do 10% povećava se intenzitet fluorescencije anjonske i zwitterionske forme uz istovremeno opadanje intenziteta fluorescencije molekula. Osim toga, postaje primetna i traka fluorescencije na 530nm [54]. Daljnji porast koncentracije vode izaziva povećanje intenziteta fluorescencije anjona (450nm) uz slabljenje intenziteta fluorescencije molekula.

Da bi smo se uverili da u pripravljenim rastvorima nije došlo do hemijskih reakcija snimljen je spektar absorpcije



Sl.9. Absorpcioni (1) i fluorescentni (2) spektar dianjona fluoresceina ($2 \cdot 10^{-3} M/l$) u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola



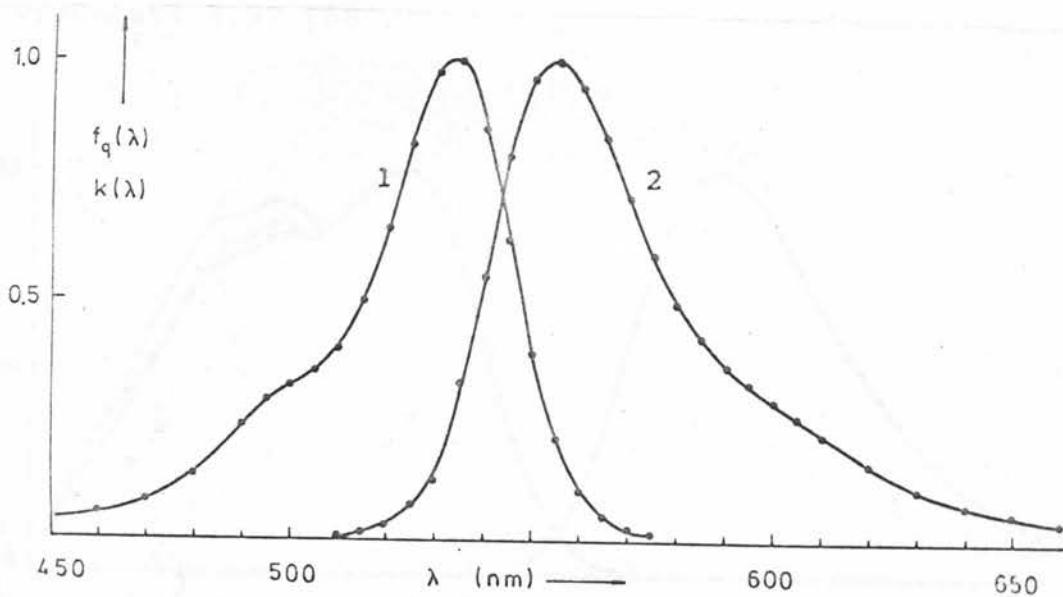
Sl.10. Absorpcioni (1) i fluorescentni (2) spektar dianjona fluoresceina ($2 \cdot 10^{-3} M/l$) u destilovanoj vodi

istih. Svi su spektri normirani u maksimumu.

U našem radu su snimljeni spektri apsorpcije u vidljivom i bliskom ultravioletnom području za sve uzorke, no kako do znatnijih promena sa porastom koncentracije kalijum jodida nije došlo, na slikama su za fluorescein i rodamin 6G predstavljene samo dugotalasne absorpcione trake uzoraka bez dodatka kalijum jodida, kao i odgovarajući spektri fluorescencije.

Fluorescein. Promena sastava rastvarača praćena je odgovarajućim promenama u spektrima. Tako, zamenom smeše rastvarača sastavljene od 15% destilovane vode i 85% etanola (Sl.9) na destilovanu vodu (Sl.10) dolazi do pomeranja kako fluorescentne tako i absorpcione trake dianjona fluoresceina ka manjim talasnim dužinama za oko 10nm.

Rodamin 6G. Spektri absorpcije i fluorescencije (Sl.11) ove substance snimani su pri različitim koncentracijama iste u etanolu i u smeši 15% destilovane vode i 85% etanola.



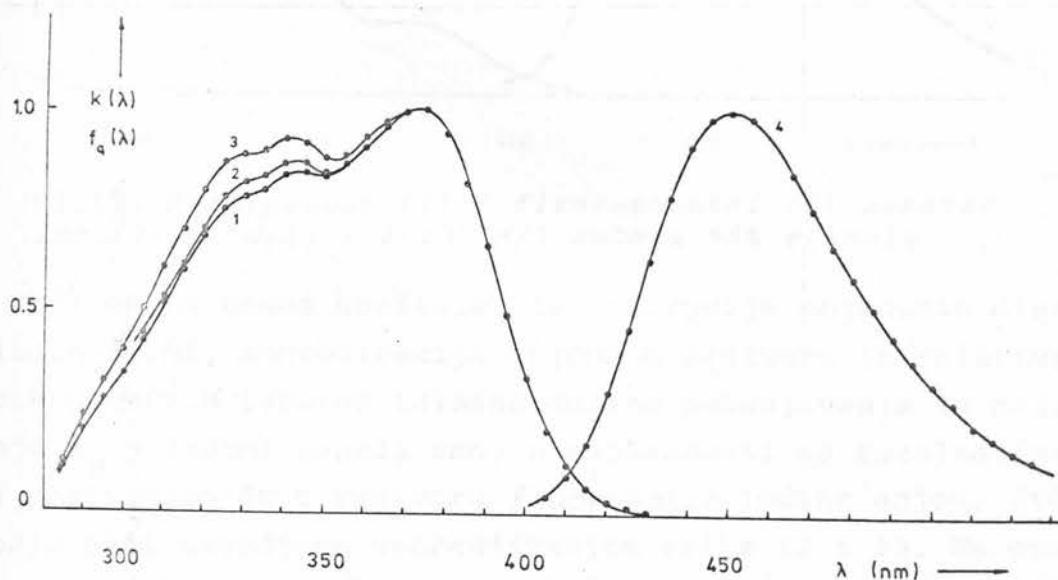
Sl.11. Absorpcioni (1) i fluorescentni (2) spektar rodamina 6G ($10^{-4} M/l$) u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola.

Ni promena u sastavu rastvarača, ni porast koncentracije od 10^{-4} na $2 \cdot 10^{-3} M/l$ nisu izazvali nikakve izraženije promene u spektrima.

7-hidroksi-4-metilumbeliferon (4MU). U našim eksperimentima ispitivan je isključivo u alkalnoj sredini s obzirom na hemijske osobine gasitelja - kalijum jodida. Ispitivana su tri uzorka:

1. $2 \cdot 10^{-3} M/l$ 4MU + $8 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH u etanolu
2. $2 \cdot 10^{-3} M/l$ 4MU + $2 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH u etanolu
3. $5 \cdot 10^{-3} M/l$ 4MU + $2 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH u 15% dest.vode i 85% etanola

Na absorpcionom spektru uzorka 1. mogu se razlikovati tri lokalna maksimuma (Sl.12), koji se uporedjenjem sa rezultatima drugih autora, mogu biti identifikovani. Tako, kratkotalasni maksimum odgovara absorpcionoj traci molekula, dugotalasni predstavlja absorpcionu traku anjona [49], dok maksimum na $\approx 340 nm$ se poklapa sa dugotalasnom absorpcionom trakom 4MU pri pH vrednosti 8,92 [58].

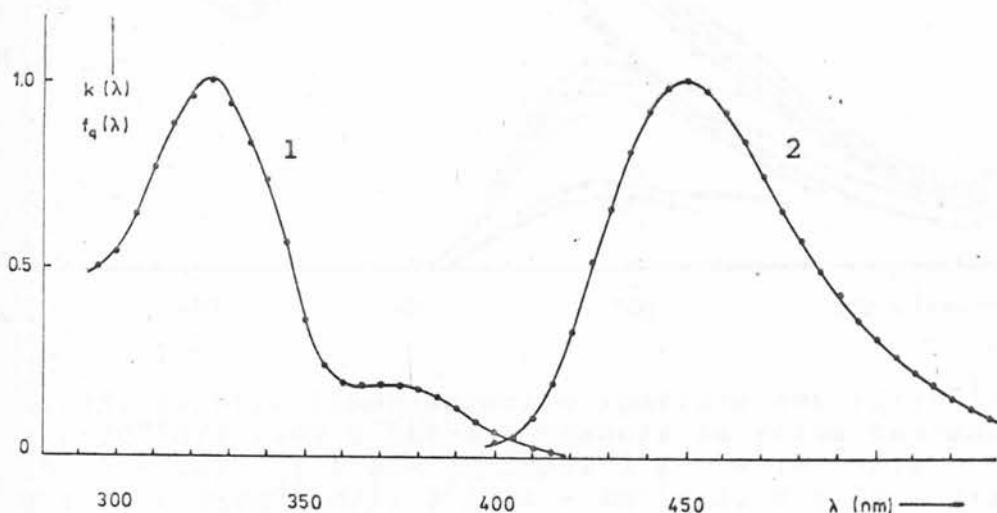


Sl.12. Absorpcioni (1,2,3) i fluorescentni (4) spektar 4-MU ($2 \cdot 10^{-3} M/l$) + $8 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH u etanolu sa različitim koncentracijama kalijum jodida: 1. - 0 M/l; 2. - $10^{-2} M/l$; 3. - $10^{-1} M/l$.

Sa porastom koncentracije KJ povećava se i absorpcija molekula, što bi se moglo protumačiti pomeranjem dinamičke ravnoteže koncentracije gornjih disocijacionih formi ka većim koncentracijama molekula.

Ovaj uzorak, bez obzira na svoj složeni sastav, ima svega jednu traku fluorescencije koja, prema [49], odgovara fluorescenciji anjona.

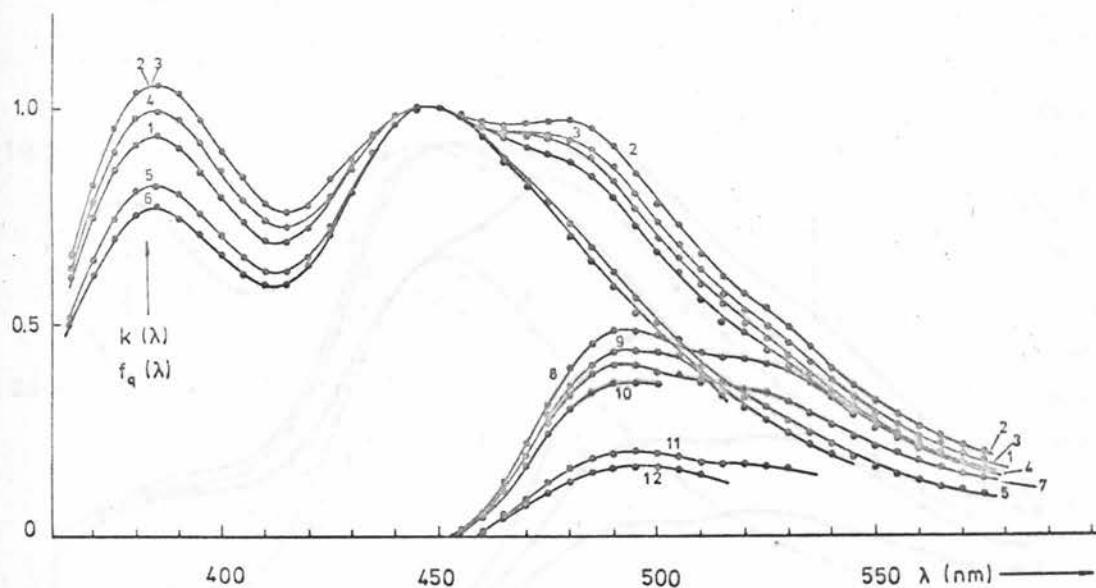
Dugotalasni deo spektra absorpcije uzorka 2, sastoji se iz absorpcione trake molekula i anjona (Sl.13).



Sl.13. Absorpcioni (1) i fluorescentni (2) spektar
4MU ($2 \cdot 10^{-3}$ M/l) + $2 \cdot 10^{-4}$ M/l NaOH u 96% etanolu

S obzirom na odnos koeficijenata absorpcije pojedinih disocijacionih formi, koncentracija anjona u rastvoru je relativno mala. Ipak pogodnim izborom talasne dužine pobudjivanja (u našem slučaju $\lambda_p = 383\text{nm}$) uspeli smo, u saglasnosti sa rezultatima [59], da postignemo da u rastvoru fluorescira jedino anjon, što je moglo biti utvrđeno uporedjivanjem slika 12 i 13. Na ovaj način smo dobili mogućnost, da složeni spektar (Sl.14) istog ovog uzorka, dobijen pri pobudjivanju svetlošću na talasnoj dužini $\lambda_p = 340\text{nm}$, razložimo na komponente.

Prikazano je da se smanjuje je porast koncentracije KJ, a ne smanjuje drugih metoda (10, 50, 59, 91), povoljnije istražujuće fluorescencije emisije.

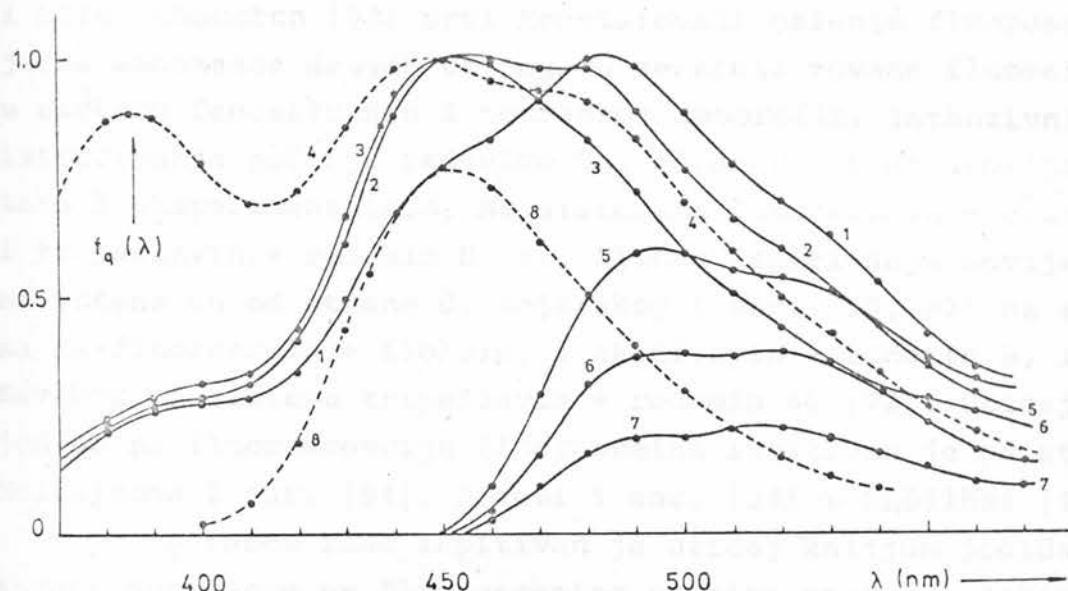


Sl.14. Spektri fluorescencije rastvora 4MU ($2 \cdot 10^{-3} M/l$) +
+ $2 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH u 96%-nom etanolu za razne koncentracije KJ:
1 i 7 - $0 M/l$; 2 i 8 - $10^{-3} M/l$; 3 i 9 - $10^{-2} M/l$;
4 i 10 - $3 \cdot 10^{-2} M/l$; 5 i 11 - $10^{-1} M/l$; 6 i 12 - $2 \cdot 10^{-1} M/l$

Krive od broja 7 do 12 predstavljaju spektre fluorescencije onih disocijacionih formi koje se formiraju u ekscitiranom stanju. Ovi spektri imaju maksimum oko 490nm i 530nm. Interesantno je napomenuti da se zwitterion javlja u blago alkalnoj sredini (u 96% etanolnom rastvoru) o čemu, koliko je nema poznato, ne postoje literaturni podaci.

Intenzitet fluorescencije molekula (385nm) sa porastom koncentracije kalijum jodida u početku raste (krive od 1 - 3) a posle opada (krive od 4 - 6). Ove promene mogu biti objašnjene porastom koncentracije molekula (Sl.12) s jedne strane, i gašenjem fluorescencije sa porastom koncentracije KJ s druge strane. Slične promene mogu da se zapaze i u spektru zwitteriona što je u potpunom skladu sa pretpostavkom o načinu nastajanja zračenja na 480nm, iznetom u [50, 59, 91].

Povećanje koncentracije vode u rastvaraču, u skladu sa rezultatima drugih autora [49, 52, 54, 81, 89], dovodi do povećanja intenziteta fluorescencije zwitteriona (Sl.15)



Sl.15. Spektar fluorescencije rastvora 4MU ($5 \cdot 10^{-3} \text{M/l}$) + $+ 2 \cdot 10^{-4} \text{M/l NaOH}$ u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola za različite koncentracije KJ: 1 i 5 - 0 M/l ; 2 i 6 - 10^{-1}M/l ; 3 i 7 - $0,25 \text{M/l}$; 4 - spektar etanolnog rastvora (bez KJ); 8 - spektar anjona ($\lambda_g = 382 \text{nm}$)

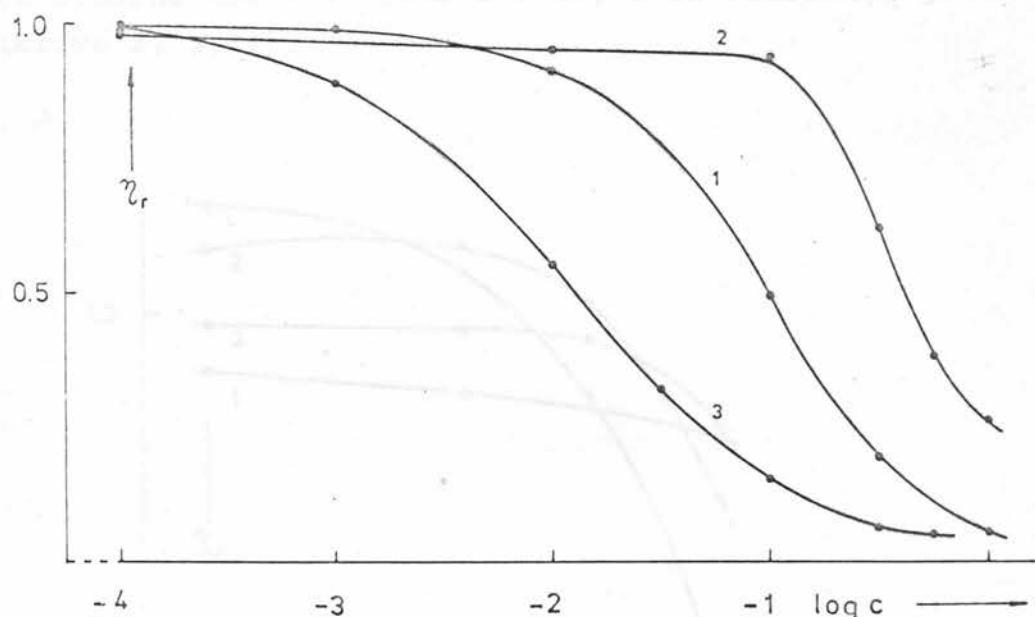
Porastom koncentracije kalijum jodida intenzitet fluorescencije zwitteriona (krive 5 - 7) opada mnogo jače nego kod ostalih disocijacionih formi, što izaziva pomjeranje maksimuma spektra fluorescencije rastvora sa 485nm (kriva 1) na oko 450nm (kriva 3).

8. ZAVISNOST RELATIVNOG KVANTNOG PRINOSA FLUORESCENCIJE OD KONCENTRACIJE STRANE SUBSTANCE

Izučavanje uticaja jedne substance na fluorescentne osobine druge počelo je pre pedesetak godina kada su J. Perrin i Mlle. Choucron [92] prvi konstatovali gašenje fluorescencije jedne substance drugom uz pojavu senzibilizovane fluorescencije u sistemu fenosafranin i tetrabrom resorufin. Intenzivnija istraživanja počinju radovima Th. Förstera, kako teorijskim, tako i eksperimentalnim, na sistemima fluorescein + eritrozin, i tripaflavin + rodamin B [4]. Slična ispitivanja novijeg datuma vršena su od strane Č. Bojarskog i sar. [15, 93] na sistemi ma Na-fluorescein + floksin, i akriflavin + rodamin B, i A. Kavskog na sistemu tripaflavin + rodamin 6G [72]. Uticaj kalijum jodida na fluorescenciju fluoresceina ispitivan je od strane Rollefsona i sar. [94], Neveši i sar. [34] i Szöllösi [12].

U našem radu ispitivan je uticaj kalijum jodida kao strane substance na fluorescentne osobine rastvora nekih organskih boja. S obzirom na to da kalijum jodid ne absorbuje znatnije u području talasnih dužina koje obuhvataju spektri fluorescencije ispitivanih organskih boja, ovakvim izborom strane substance - gasitelja smo iz ispitivanja automatski isključili trivijalni prenos energije ekscitacije zračenjem, kao i dipol-dipolni prenos čije je teorijske osnove dao Förster [4]. Kako, prema istom autoru, gašenje fluorescencije anorganskim jonima ima karakter dinamičkog gašenja, gornjim izborom je isključen iz ispitivanja i statičko gašenje fluorescencije.

Prema našim merenjima gašenje fluorescencije fluoresceina umnogome zavisi od rastvarača (Sl.16). Vodeni rastvor fluoresceina (kriva 1) mnogo je osetljiviji na prisustvo kalijum jodida nego rastvor pripravljen pomoću rastvarača sastavljenog iz 15% destilovane vode i 85% etanola (kriva 2).



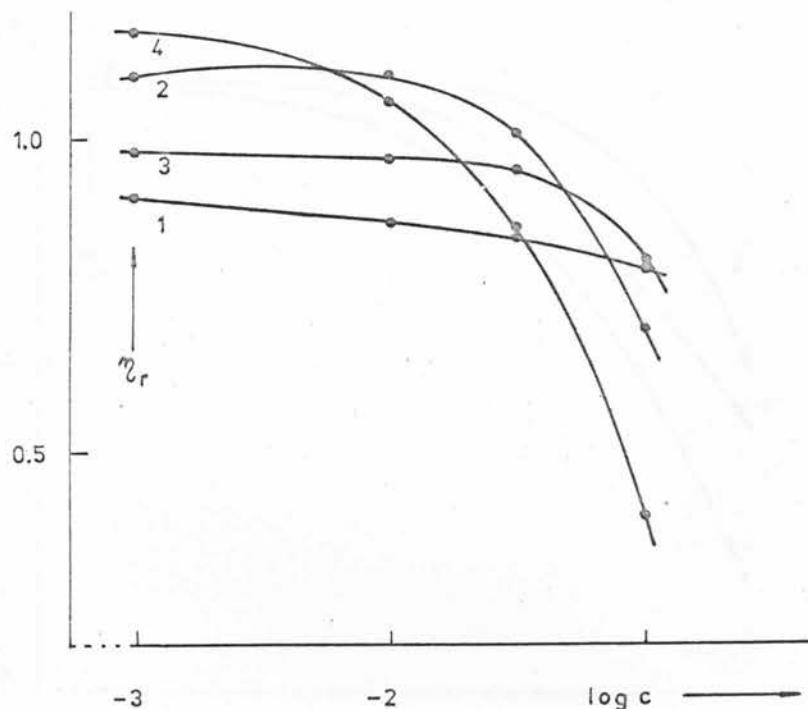
Sl.16. Krive gašenja fluorescencije fluoresceina i rodamina 6G
1) fluorescein ($2 \cdot 10^{-3} M/l$) + $10^{-2} M/l$ NaOH u destilovanoj vodi
2) fluorescein ($2 \cdot 10^{-3} M/l$) + $10^{-2} M/l$ NaOH u smeši 15% destilovane vode i 85% etanola
3) rodamin 6G ($2 \cdot 10^{-3} M/l$)

Što se tiče gašenja fluorescencije rodamina 6G relativni kvantni prinos fluorescencije opada sa porastom koncentracije kalijum jodida podjednako, bez obzira na sastav rastvarača (kriva 3). O osetljivosti ovog uzorka na prisustvo kalijum jodida govori podatak da je polukoncentracija za red veličine manja nego kod vodenog rastvora fluoresceina (kriva 1).

Interesantno je primetiti da se kod gašenja fluorescencije zapaža analogna zavisnost od sastava rastvarača kao i kod spektra absorpcije i fluorescencije. Naime, kod fluoresceina se menja položaj spektara i relativni kvantni prinos sa promenom rastvarača, dok se takve promene kod rodamina 6G ne mogu zapaziti.

Zavisnost relativnog kvantnog prinosa fluorescencije rastvora 4MU od koncentracije KJ različita je za razne pH vred-

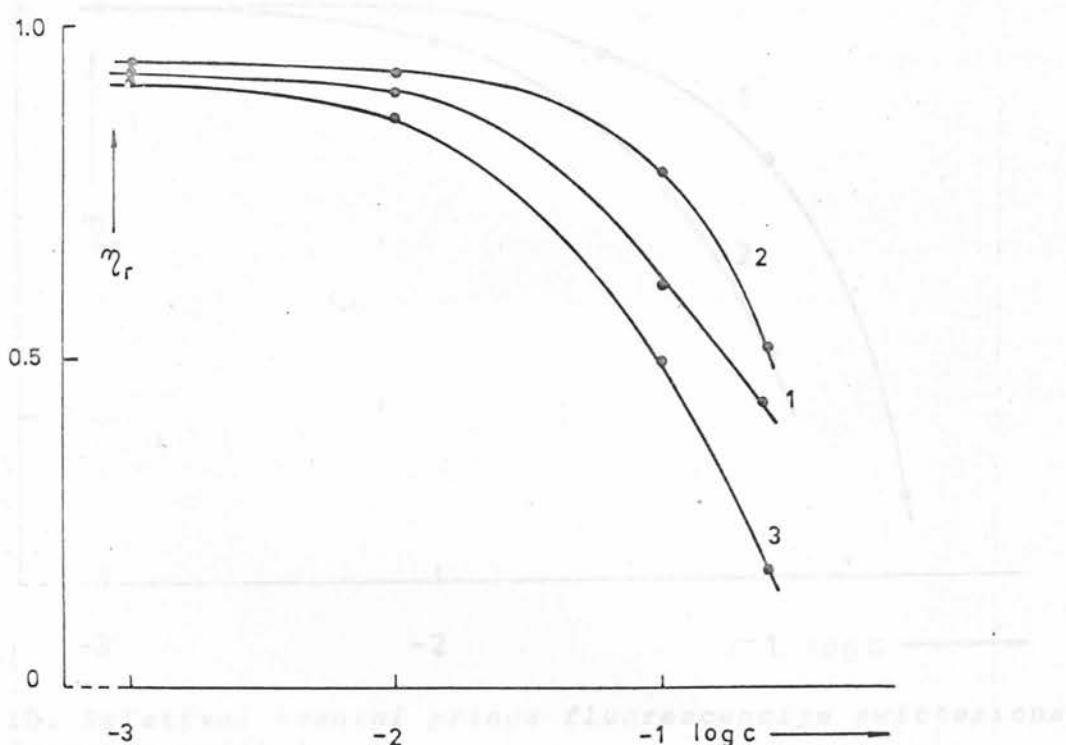
nosti sredine (Sl.17, krive 1 i 3), i za različite jonske forme (krive 2, 3, 4).



Sl.17. Krive gašenja fluorescencije 4MU. 1. - $2 \cdot 10^{-3} M/l$ 4MU + $8 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH u 96%-nom etanolu; 2. - molekula (385nm), 3. - anjona (445nm) i 4. - zwitteriona (495nm).

Polukoncentracije gasitelja za pojedine disocijacione forme nisu mogle biti odredjene s obzirom na malu rastvorljivost kalijum jodida u etanolu, no vidi se i ovako da gašenju najjače podleže zwitterion (kriva 4) i da tok krive gašenja ove jonske forme uglavnom prati gašenje fluorescencije molekula (kriva 2).

Uticaj promene koncentracije kalijum jodida na relativni kvantni prinos fluorescencije, kod rastvora 4MU u smeši 15% destilovane vode i 85% etanola (Sl.18) je analogan onom kod etanolnog rastvora (Sl.17).

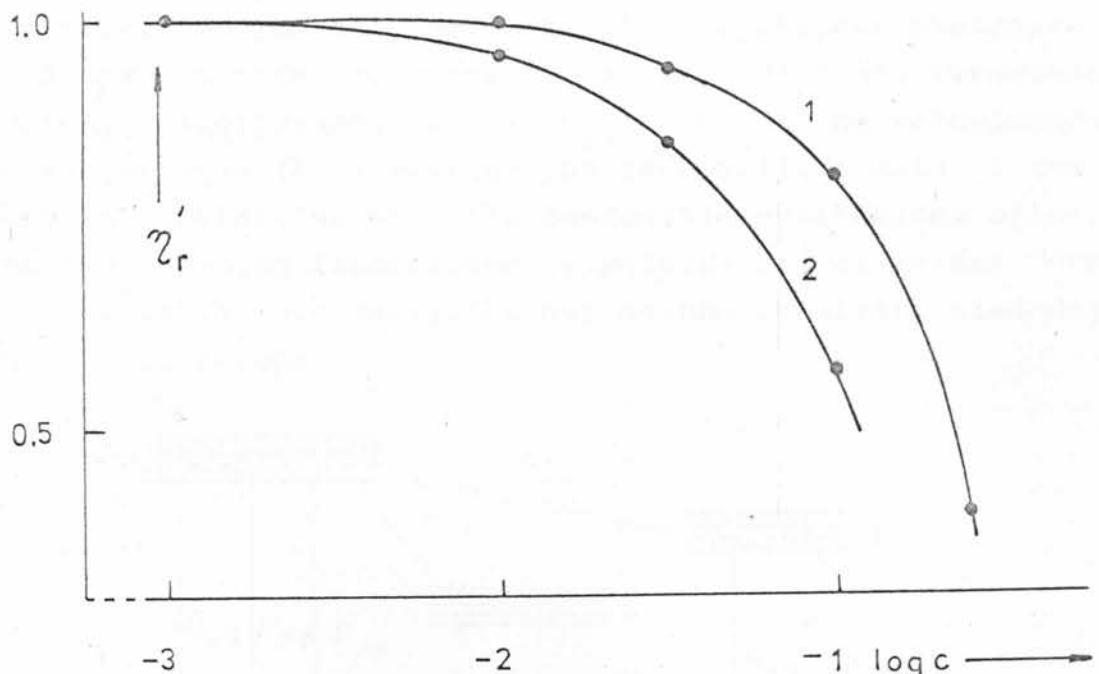


Sl.18. Krive gašenja fluorescencije 4MU,
 $5 \cdot 10^{-3} M/l$ 4MU + $2 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH u smeši 15% destilovane
vode i 85% etanola. 1) neutralni molekul; 2) anjon;
3) zwitterion.

Gašenju je najmanje podložna fluorescencija anjona a najviše fluorescencija zwitteriona čija promena uglavnom prati promenu fluorescencije molekula.

Da bi promene u kvantnom prinosu zwitteriona i molekula pri promeni koncentracije kalijum jodida mogle biti lakše uporedjene, izračunat je količnik relativnog kvantnog prinosa zwitteriona i molekula za oba uzorka i za različite koncentracije gasitelja (Sl.19).

Relativni kvantni prinos fluorescencije kalijum jodid utiče direktno, gaseći okcitiranih čestica pre skra fluorescencije, ali



S1.19. Relativni kvantni prinos fluorescencije zwitteriona u odnosu na molekul

$$\eta_r' = \frac{\eta_r(495\text{nm})}{\eta_r(390\text{nm})}$$

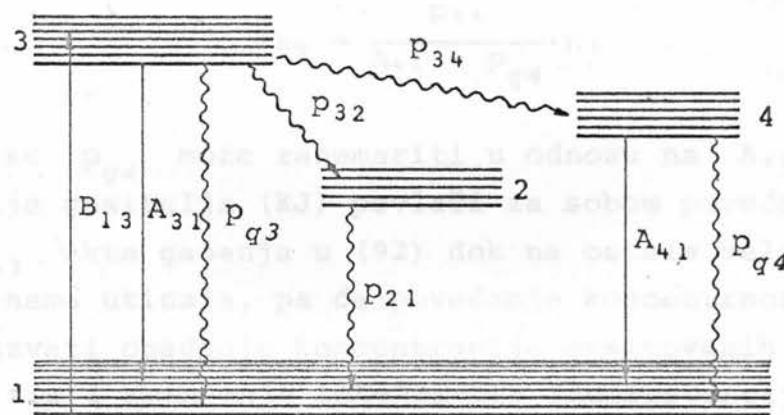
- 1) rastvor 4MU u smeši 15% destilovane vode i 85% etanola
- 2) rastvor 4MU u 96%-nom etanolu.

Fluorescencija zwitteriona u oblasti koncentracija kalijum jodida iznad 10^{-3}M/l sa porastom koncentracije KJ gasi se brže od fluorescencije molekula a s druge strane etanolni rastvor (kriva 2) je osetljiviji na gašenje od rastvora pripravljenog sa rastvaračem sastavljenim od 15% destilovane vode i 85% etanola.

Ovakvo ponašanje je potpuno u skladu sa predloženim mehanizmom nastajanja ovog zračenja kao fluorescencije produkata nastalih reakcijom ekscitovanih molekula [50, 59, 91]. Na njihov kvantni prinos fluorescencije kalijum jodid utiče direktno, gašenjem ekscitiranih stanja pre akta fluorescencije, ali

i indirektno, gašenjem pobudjenih stanja molekula smanjujući time učestalost prelaza ekscitovanih molekula u zwitterion.

Činjenica da su, pri koncentracijama gasitelja ne većim od $10^{-3} M/l$, relativni kvantni prinosi molekula i zwitteriona praktički jednaki, mogla bi biti objašnjena pretpostavkom, da je pri ovim koncentracijama kalium jodida, verovatnoća gašenja ekscitovanog stanja (p_{q4}) u odnosu na verovatnoću spontane emisije (A_{41}) zwitteriona zanemarljivo mala. U tom slučaju bi, naime, gašenje fluorescencije zwitteriona bilo određeno gašenjem fluorescencije polazne disocijacione forme tj. molekula. Na ove zaključke nas navode rezultati sledećeg jednostavnog računa.



Sl.20. Energetska šema gašenja u sistemu sa prenosom energije ekscitacije između dva fluorescentna jonska oblika.

- A_{31} - Einsteinov koeficijent spontane emisije donora
- B_{13} - Einsteinov koeficijent absorpcije
- A_{41} - Einsteinov koeficijent spontane emisije akceptora
- P_{21} - Verovatnoća fosforescencije
- P_{32} - Verovatnoća interkombinacionog prelaza
- P_{34} - Verovatnoća prenosa energije ekscitacije sa donora na akceptor
- P_{q3} - Verovatnoća gašenja ekscitiranog stanja donora
- P_{q4} - Verovatnoća gašenja ekscitiranog stanja akceptora

Polazeći od energetskog dijagrama (Sl.20) gde je indeksom 1 označeno osnovno, brojem 2 najniže tripletno a brojem 3 najniže pobudjeno singletno stanje molekula (donora) a brojem 4 najniže ekscitaciono stanje zwitteriona (akceptora),

veličine A_{ij} i B_{ij} označavaju odgovarajuće koeficijente Ajnštajna za absorpciju odnosno spontanu emisiju, veličina p_{ij} je verovatnoća prelaza, dok je sa p_{qj} označena verovatnoća gašenja eksitiranog stanja "j", možemo na osnovu (65) napisati dinamički sistem jednačina čijim rešenjem za stacionarni režim dobijamo sledeće izraze za koncentraciju molekula u eksitiranom stanju (n_3)

$$n_3 = \frac{n_U p}{\frac{p_{32}}{p_{21}} + \frac{p_{34}}{p_{q4} + A_{41}} \cdot U_p + A_{31} + p_{32} + p_{34} + p_{q3}} \quad (92)$$

a za koncentraciju zwitteriona u pobudjenom stanju (n_4)

$$n_4 = \frac{p_{34}}{A_{41} + p_{q4}} \cdot n_3 \quad (93)$$

Ukoliko se p_{q4} može zanemariti u odnosu na A_{41} porast koncentracije gasitelja (KJ) povlači za sobom povećanje verovatnoće p_{q3} akta gašenja u (92) dok na ostale veličine u toj formuli nema uticaja, pa će povećanje koncentracije kalijum jodida izazvati opadanje koncentracije eksitovanih molekula (n_3) a samim tim i smanjenje intenziteta fluorescencije donora

$$f_{q3} = A_{31} \cdot n_3 \quad (94)$$

Zbog gašenja pobudjenih stanja molekula n_3 opada, te pod gore pomenutim uslovom da se verovatnoća gašenja fluorescencije (p_{q4}) zwitteriona može zanemariti u odnosu na verovatnoću spontane emisije (A_{41}), za intenzitet fluorescencije ove jonske forme na osnovu (93) imamo da je

$$f_{q4} = p_{34} \cdot n_3 \quad (95)$$

U ovom slučaju intenziteti fluorescencije donora i akceptora su proporcionalni, naime, iz (94) i (95) sledi da je

$$f_{q4} = \frac{p_{34}}{A_{31}} \cdot f_{q3} \quad (96)$$

pa će i relativni kvantni prinosi fluorescencije biti jednaki.

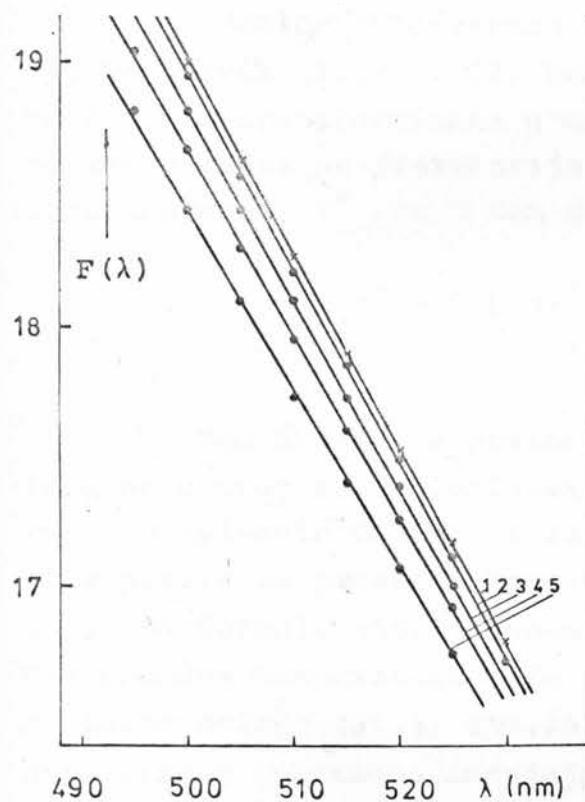
U oblasti koncentracije gasitelja u kojoj se p_{q4} ne može zanemariti u odnosu na A_{41} , za intenzitet fluorescencije zwitteriona, na osnovu (93), dobijamo sledeći izraz

$$f_{q4} = A_{41} \cdot \frac{p_{34}}{A_{41} + p_{q4}} \cdot n_3 \quad (97)$$

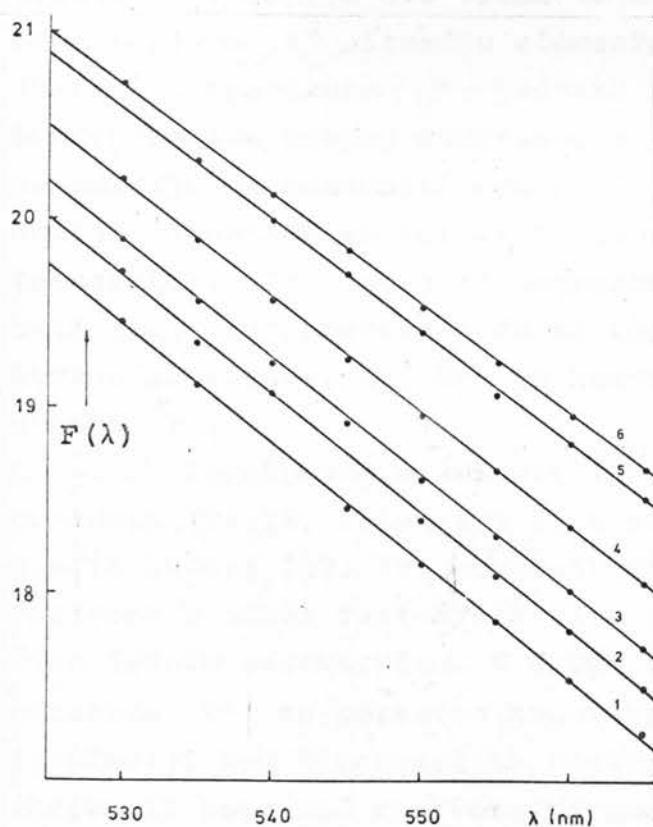
što znači da će gašenje fluorescencije zwitteriona biti pojačano u odnosu na (95) zbog direktnog gašenja ekskitiranih stanja ove jonske forme.

9. TEMPERATURA LUMINESCENTNIH CENTARA

Radi provere Stjepanovljeve formule (43) izvršena su precizna merenja spektara absorpcije i fluorescencije fluoresceina [63]. Ova su merenja pokazala da je funkcija $F(v)$ linearna u ispitivanoj oblasti, i da temperatura T^* , izračunata iz naklona prave $F(v)$ odgovara temperaturi rastvora. Slična ispitivanja vršena su i na drugim jedinjenjima [36, 95-99]. Rezultati ovih ispitivanja su takođe potvrdjivali ispravnost formule Stjepanova. Međutim, u nizu radova [23-35, 67, 70, 100, 101-106] nadjeno je da je temperatura T^* , izračunata iz naklona pravih $F(v)$, u većini slučajeva viša od temperature T rastvora. Kod viskoznih rastvora fluoresceina zapaženo je da je pri porastu koncentracije strane substance (KJ) porast lokalne temperature T^* izrazit u oblasti intenzivnog opadanja relativnog kvantnog prinosa fluorescencije. Osim toga, lokalna temperatura T^* je za gašene rastvore viša od temperature T rastvora, dok su te dve temperature praktično jednake kod negašenih rastvora [34]. S druge strane, ispitivanja vršena na drugim, negašenim, jedinjenjima [67, 70] pokazala su da je lokalna temperatura T^* viša od temperature sredine T ako se za pravljenje rastvora upotrebi smeša rastvarača, dok su te dve temperature, u granicama greške merenja, jednake kod rastvora pravljenih pomoću jednokomponentnih rastvarača.



Sl.21. Prave $F(\lambda)$ po formuli Stjepanova za vodenim rastvorom $2 \cdot 10^{-3} M/l$ dianjona fluoresceina pri različitim koncentracijama kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-3} ; 3. - 10^{-2} ; 4. - 10^{-1} ; 5. - 1.



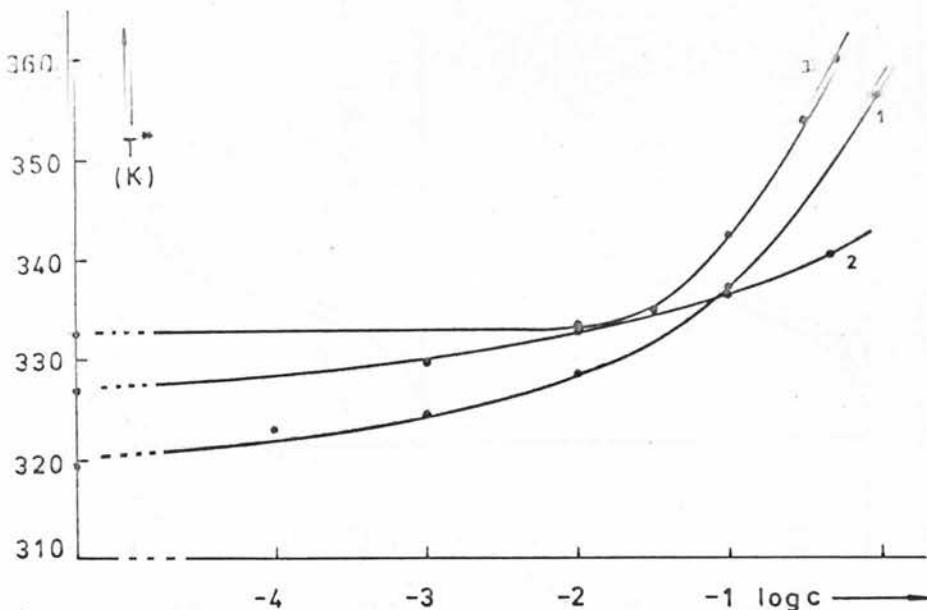
Sl.22. Prave $F(\lambda)$ po formuli Stjepanova za rodamin 6G u smesi 15% destilovane vode i 85% etanola pri različitim koncentracijama kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-2} ; 3. - $3 \cdot 10^{-2}$; 4. - 10^{-1} ; 5. - $3 \cdot 10^{-1}$; 6. - $6 \cdot 10^{-1}$.

Lokalne temperature su u našem radu određivane iz nagiba pravih (Sl.21 i 22) konstruisanih pomoću Stjepanovljeve formule transformisane u oblik u kojem je za nezavisno promenljivu uzeta ne frekvencija, već talasna dužina. Formula za izračunavanje T^* je u tom slučaju

$$T^* = 0,0144 \left[\frac{\Delta F(\lambda)}{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}} \right]^{-1} \quad (98)$$

Kao što se sa prethodnih slika vidi vrednosti $F(\lambda)$ leže na pravoj sa zadovoljavajućom tačnošću u posmatranom intervalu talasnih dužina, i zapaža se sistematsko smanjenje nagiba pravih sa porastom koncentracije kalijum jodida što, s obzirom na formulu (98), odgovara porastu lokalne temperature T^* . Ova promena temperature može biti objašnjena pomoću modela elementarne ćelije (Sl.1, str.19). Naime, povećanjem koncentracije strane substance smanjuje se srednji život ekscitiranog stanja τ . Dok je ovo vreme veće od vremena relaksacije razmene topote τ' izmedju elementarne ćelije i okoline biće lokalna temperatura T^* jednaka temperaturi rastvora T . Za koncentracije strane substance za koje je $\tau < \tau'$ akt spontane emisije će nastupiti pre no što se temperatura elementarne ćelije izjednači sa temperaturom rastvora, tj. pri lokalnoj temperaturi T^* većoj od temperaturu rastvora T . Razlika ovih dveju temperatura biće to veća što je veća koncentracija strane substance, tj. što je kraći srednji život ekscitiranog stanja τ .

Izračunate vrednosti lokalne temperature T^* za fluorescein (Sl.23, krive 1 i 2), u saglasnosti sa rezultatima drugih autora [67, 70], pokazuju da je lokalna temperatura rastvora u smeši rastvarača viša nego kod rastvora koji je pravljen jednim rastvaračem. S druge strane je porast lokalne temperature T^* sa porastom koncentracije kalijum jodida mnogo izraženiji kod fluoresceina rastvorenog u destilovanoj vodi (kriva 1) nego kod rastvora sa smešom rastvarača (kriva 2).



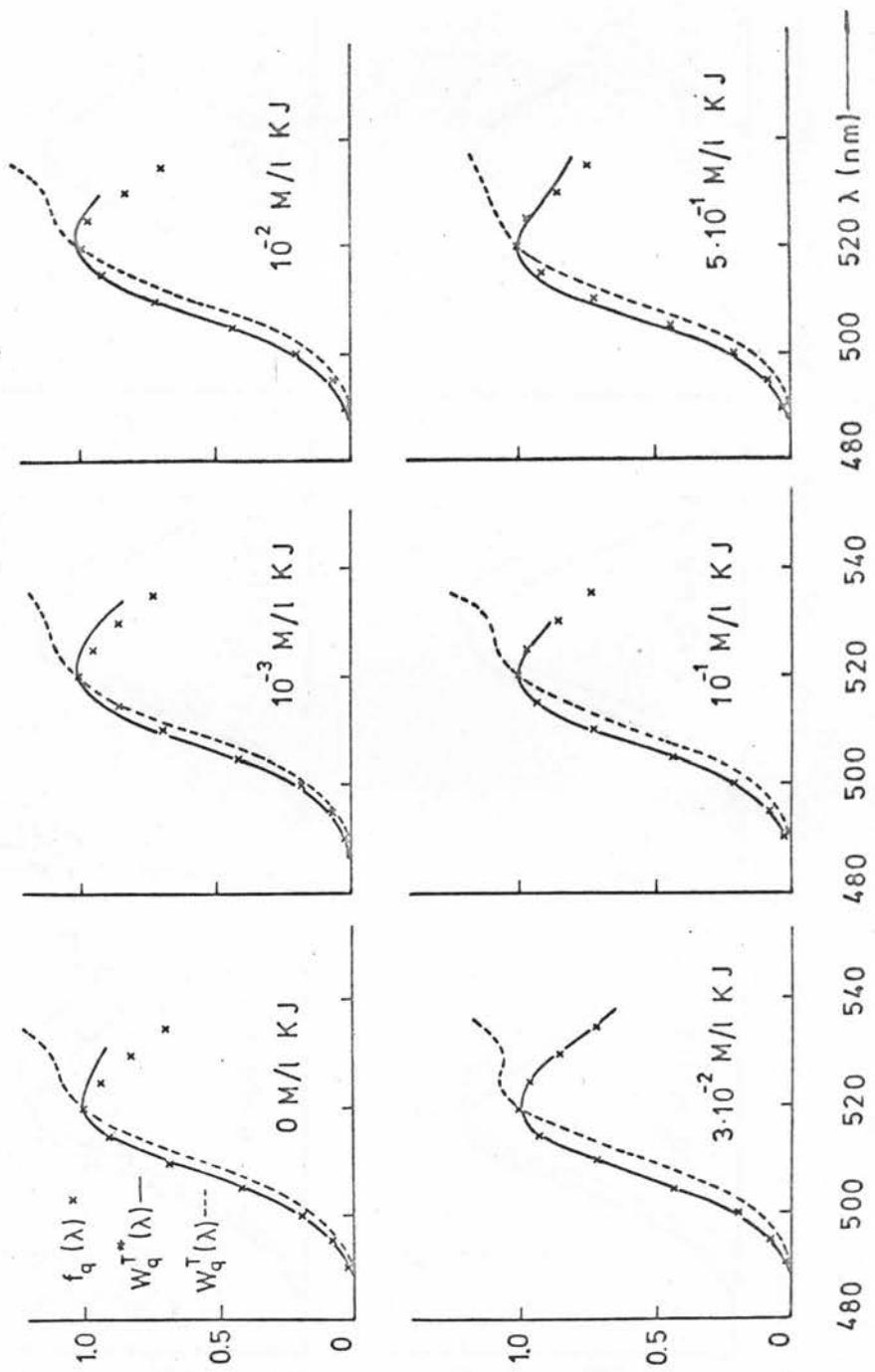
Sl.23. Lokalne temperature T^* u funkciji koncentracije kalijum jodida za 1. - dianjon fluoresceina u destilovanoj vodi; 2. - dianjon fluoresceina u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola i $10^{-2} M/l NaOH$; 3. - rodamina 6G u rastvaraču sastavljenom iz 15% destilovane vode i 85% etanola.

Kod rastvora rodamina 6G (kriva 3) temperatura T^* ostaje praktički nepromenjena u oblasti koncentracija kalijum jodida ispod $3 \cdot 10^{-2} M/l$, dok iznad ove vrednosti naglo se povećava.

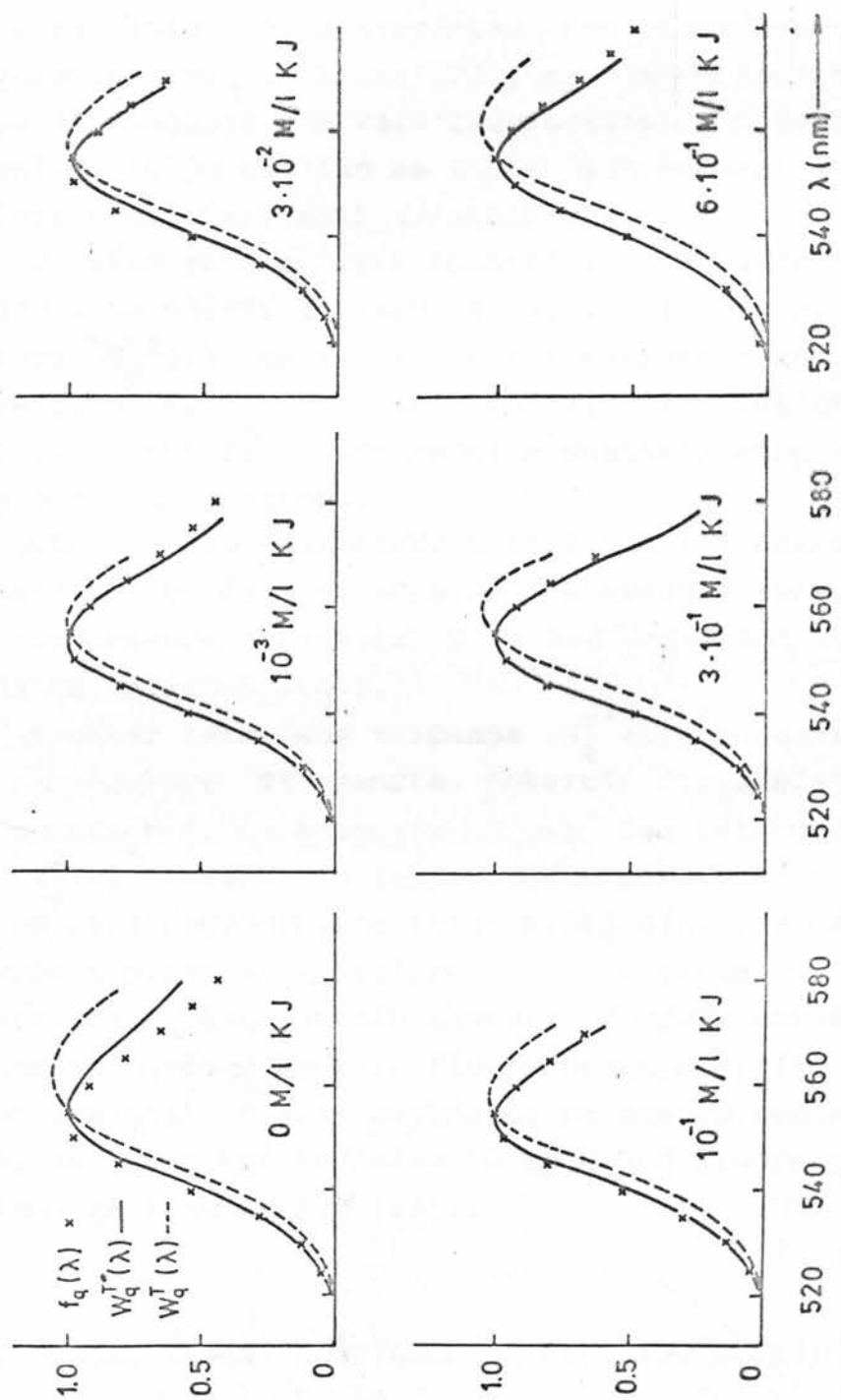
10. VEZA IZMEDJU TEMPERATURNOG I FLUORESCENTNOG ZRAČENJA

Ispitivana je veza ova dva zračenja od strane nekoliko autora uglavnom za rastvore boja bez dodatka strane substance [23, 36, 107].

Prema rezultatima Ketskeméty i sar. [36] spektri termičkog i fluorescentnog zračenja ispitivanih rastvora se poklapaju u oblasti talasnih dužina izmedju maksimalne absorpcije i fluorescencije, dok se u oblasti većih talasnih dužina



S1.24. Spektri termičkog zračenja računatog pomoću temperature rastvarača $W_g^T(\lambda)$, pomoću lokalne temperature $W_g^{T*}(\lambda)$, i kvantni spektar fluorescencije $f_q(\lambda)$ dianjona fluorescina u rastvaraču sastavljenom iz 15% destilovane vode, 85% etanola i $10^{-2} M/l$ NaOH.



Sl.25. Spektri termičkog zračenja računatog pomoću temperature rastvora $W_q^T(\lambda)$, pomoću lokalne temperature $W_q^{T*}(\lambda)$, i kvantni spektar fluorescencije $f_q(\lambda)$ rastvora rôdamina 6G u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola.

znatno razlikuju, no njihov količnik je u celom posmatranom intervalu talasnih dužina srazmeran absolutnom kvantnom pri-nosu fluorescencije. L. Kozma [23], na osnovu svojih rezultata smatra da je slaganje spektara fluorescentnog i termičkog zra-čenja utoliko bolje ukoliko se traka fluorescencije datog rast-vora nalazi u oblasti većih talasnih gužina.

U našem radu su dati spektri termičkog zračenja raču-nati kako za temperaturu rastvora $W_q^T(\lambda)$, tako i za lokalnu temperaturu $W_q^{T*}(\lambda)$, za različite koncentracije kalium jodida, za fluorescein (Sl.24) i rodamin 6G (Sl.25). Radi uporedjenja nacrtani su i spektri fluorescencije dobijeni eksperimentalnim putem za pojedine rastvore.

Obe boje su rastvorene u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola, zbog čega je lokalna temperatura rastvora T^* veća od temperature rastvora T i kod negašenog rastvora (bez dodatka kalium jodida).

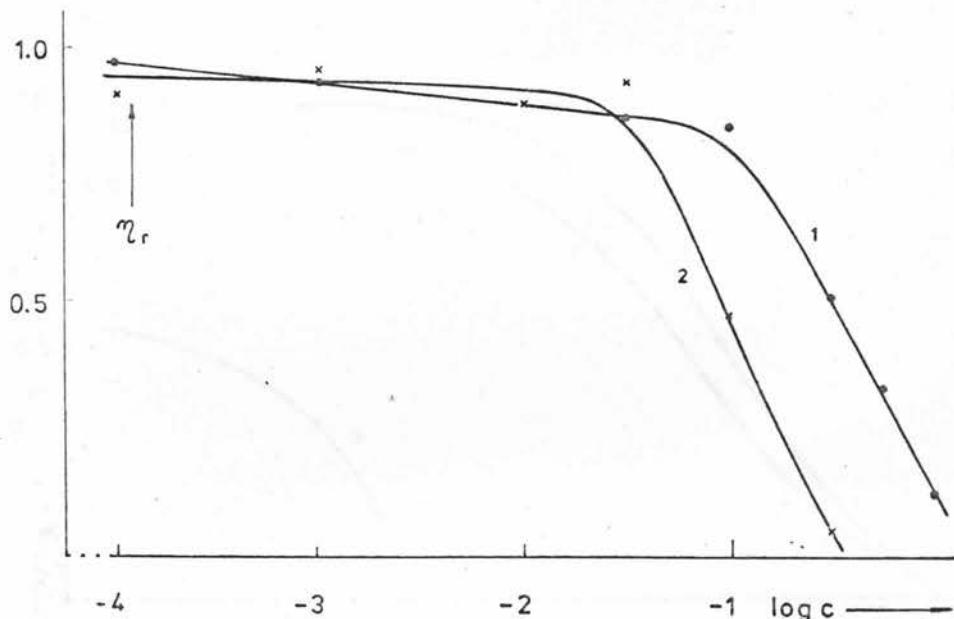
Spektar termičkog zračenja $W_q^{T*}(\lambda)$, računat na osnovu lokalne temperature T^* centra, pokazuje dobro slaganje sa merenim spektrom fluorescencije $f_q(\lambda)$ kod svih uzoraka, dok spektar $W_q^T(\lambda)$ računat sa temperaturom rastvora T znatno odstupa od stvarnog. Ovo, po našem mišljenju, može da posluži kao potvrda ispravnosti interpretacije veličine T^* kao lokal-ne temperature luminescentnih centara. S druge strane, odstu-panja izmedju merenog spektra fluorescencije $f_q(\lambda)$ i spektra termičkog zračenja $W_q^T(\lambda)$, računatog na osnovu temperature rastvora, su manja kod rodamina 6G nego kod fluoresceina što je u skladu sa rezultatima [23].

II. UTICAJ STRANE SUBSTANCE NA ENERGIJU GENERIRANJA

Ispitivanje uticaja strane substance na energiju gene-riranja fluoresceina (Sl.26) pokazuje:

- da porast koncentracije kalium jodida izaziva znatnije ope-danje izlazne energije generiranja tek iznad odredjene svoje vrednosti

- da koncentracija kalijum jodida iznad koje energija generiranja naglo opada, kao i polukoncentracija, zavisi od sastava rastvarača
- da su strmne krivih na odgovarajućim delovima praktički paralelne tj. brzina promene izlazne energije ne zavisi od sastava rastvarača.

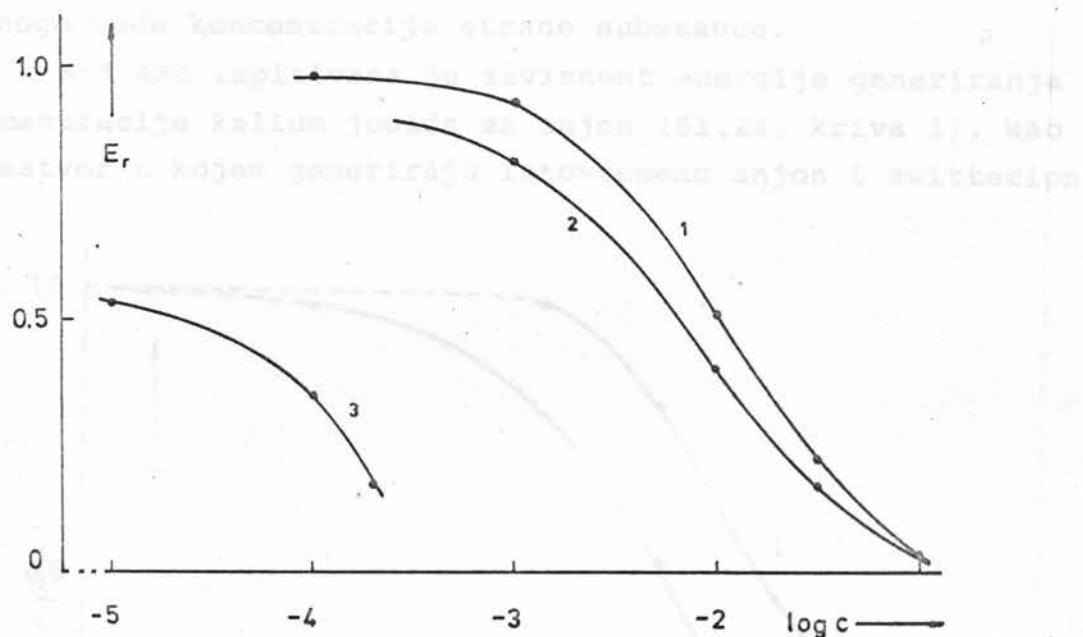


Sl.26. Gašenje generiranja dianjona fluoresceina,
1. - u smeši od 15% destilovane vode, 85% etanola i $10^{-2} M/l$ $NaOH$; 2. - u destilovanoj vodi + $10^{-2} M/l$ $NaOH$, pri pobudjivanju impulsima azotnog lasera.

Uporedjenjem odgovarajućih krivih na slikama 16 i 26 može se konstatovati da pri porastu koncentracije kalijum jodida relativna izlazna energija generiranja opada nešto brže od relativnog kvantnog prinosa fluorescencije i da je polukoncentracija kod generiranja ($95 \cdot 10^{-3} M/l$ za vodeni rastvor i $32 \cdot 10^{-2} M/l$ za rastvor u smeši 15% destilovane vode i 85% etanola) niža od polukoncentracije kod fluorescencije ($10^{-1} M/l$ i $41 \cdot 10^{-2} M/l$ respektivno).

Kod rodamina 6G (Sl.27) relativna izlazna energija etanolnog rastvora (kriva 2) je nešto manja od energije rastvora u smeši (kriva 1) mada je relativni kvantni prinos za oba rastvora jednak (Sl.16, kriva 3). Polukoncentracija generiranja je nešto manja od polukoncentracije fluorescencije, za oba rastvora, i iznosi oko 10^{-2}M/l .

Vrijed izlazne energije pri koncentraciji sastojaka rastvora na 10^{-2}M/l moguća je postići kroz izvođenje polupulsirajućeg pumpanja azotnim laserom, da će uči-pumpanjem azotnih laserom može biti pobudjeno generiranje u rastvoru sredine slobodne sastojake.

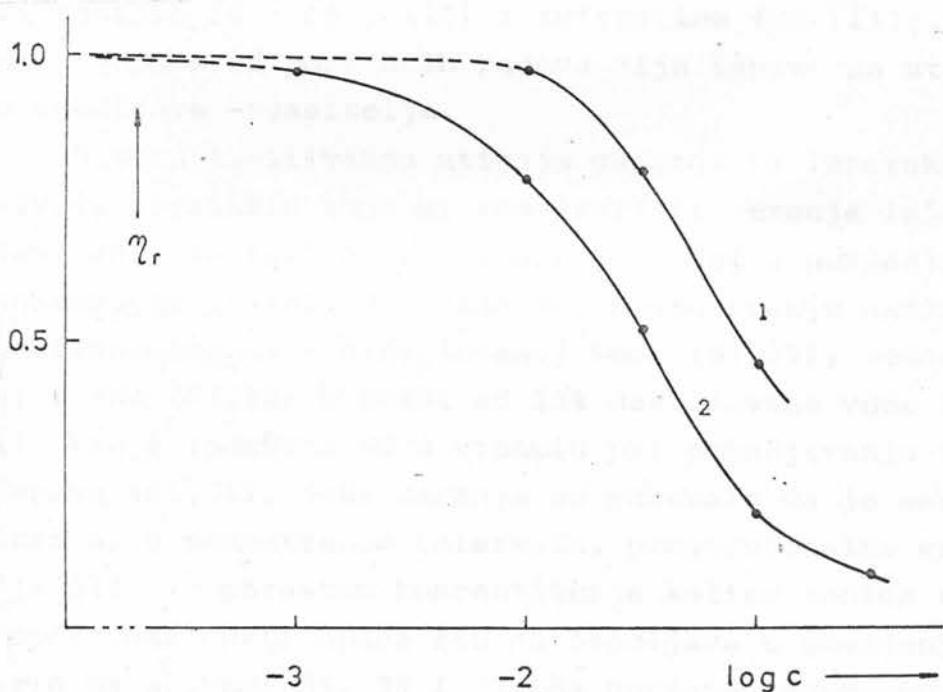


Sl.27. Gašenje generiranja rodamina 6G pri pobudjivanju azotnim laserom: 1. - u rastvaraču sastavljenom iz 15% destilovane vode i 85% etanola; 2. - u 96%-nom etanolu; 3. - pri pobudjivanju impulsnim lampama u 96%-nom etanolu.

Pri pumpanju impulsnim lampama relativna izlazna energija etanolnog rastvora rodamina 6G opada veoma naglo sa porastom koncentracije kalijum jodida (Sl.27, kriva 3) tako da se generiranje potpuno prekida već pri koncentracijama od oko $3 \cdot 10^{-4} \text{M/l}$ iako relativni kvantni prinos fluorescencije rastvora iznosi 0,96. Ovakva zavisnost izlazne energije laserskog zračenja od koncentracije kalijum jodida je, po našem mišljenju prouzrokovano relativno malom brzinom porasta impulsa pumpanja

pri pobudjivanju impulsnom lampom, kako je to već ranije pokazano [108]. Izgleda da je pri pumpanju impulsnim lampama gašenje ekscitovanog stanja stranom substanci znatno već u periodu porasta pobudjujućeg impulsa, dok je pri pumpanju azotnim laserom, gde je vreme porasta impulsa pumpanja reda ns, gašenje u ovom delu impulsa mnogo manje. Zbog toga će pri pobudjivanju impulsnim lampama već relativno male koncentracije strane substance (KJ) onemogućiti postizanje kritične inverzne populacije, dok će pri pumpanju azotnim laserom za to biti potrebne mnogo veće koncentracije strane substance.

Kod 4MU ispitivana je zavisnost energije generiranja od koncentracije kalijum jodida za anjon (Sl.28, kriva 1), kao i za rastvor u kojem generiraju istovremeno anjon i zwitterion



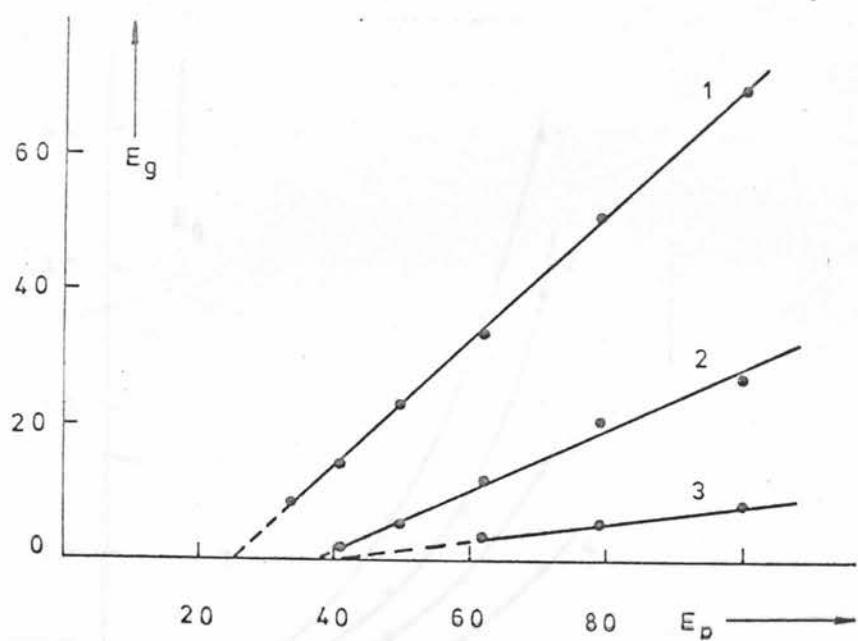
Sl.28. Gašenje 1. - generiranja anjona; 2. - istovremenog generiranja anjona i zwitteriona 4MU u smeši 15% destilovane vode, 85% etanola i $2 \cdot 10^{-4} M/l NaOH$.

(Sl.28, kriva 2). U ovom drugom slučaju snimljena je energija zračenja pomenutih jonskih formi integralno. Nadjene su vrednosti polukoncentracije od $85 \cdot 10^{-3} M/l$ i $34 \cdot 10^{-3} M/l$ respektivno. Uporedjenjem Sl.28 sa Sl.17, na kojoj je prikazana zavisnost relativnog kvantnog prinosa fluorescencije od koncentracije kalijum jodida, vidi se da strana substanca, pri istoj koncentraciji, ima znatno veće dejstvo gašenja na energiju laserskog zračenja nego na intenzitet fluorescencije.

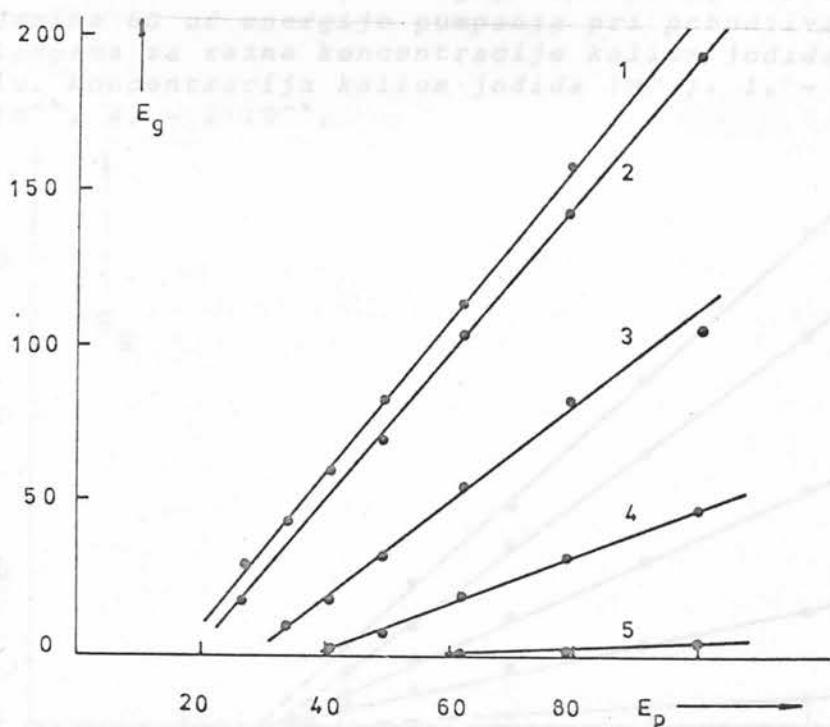
12. ZAVISNOST ENERGIJE GENERIRANJA OD ENERGIJE PUMPANJA

Ova zavisnost je ispitivana kako za fluorescein [109], tako za rodamin 6G [109, 110] i zwitterion 4MU [111], međutim, ni u jednom od pomenutih radova nije ispitivan uticaj strane substance - gasitelja.

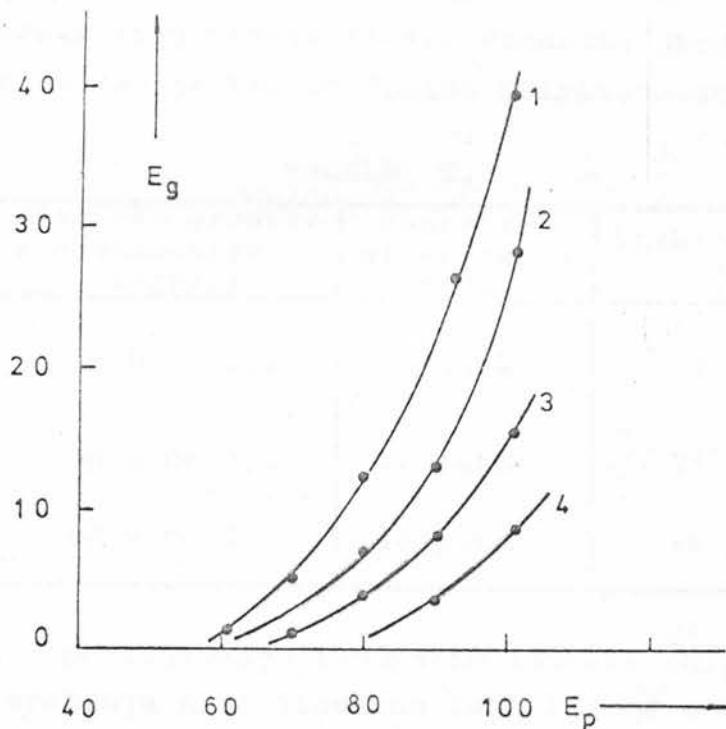
U toku ispitivanja uticaja gašenja na laserske osobine rastvora organskih boja mi smo izvršili merenja izlazne energije lasiranja za različite vrednosti energije pumpanja i različite koncentracije kalijum jodida pri pobudjivanju azotnim laserom kod fluoresceina u destilovanoj vodi (Sl.29), rodamina 6G (Sl.30) i 4MU (Sl.32) u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola, kao i rodamina 6G u etanolu pri pobudjivanju impulsnim lampama (Sl.31). Naša merenja su pokazala da je energija generiranja, u posmatranom intervalu, proporcionalna energiji pumpanja ali, sa porastom koncentracije kalijum jodida koeficijent proporcionalnosti opada što se ispoljava u smanjenju nagiba pravih na slikama 29, 30 i 32. Sa porastom koncentracije kalijum jodida povećava se i prag energije pumpanja. Promene u veličini praga pumpanja su, međutim, znatno manje od odgovarajućih promena u energiji generiranja, što je u skladu sa našom pretpostavkom da je za vreme rasta impulsa, pri pumpanju azotnim laserom, uticaj gašenja na brzinu postizanja kritične inverzije mnogo manji od uticaja na gustinu naseljenosti prvog sing-



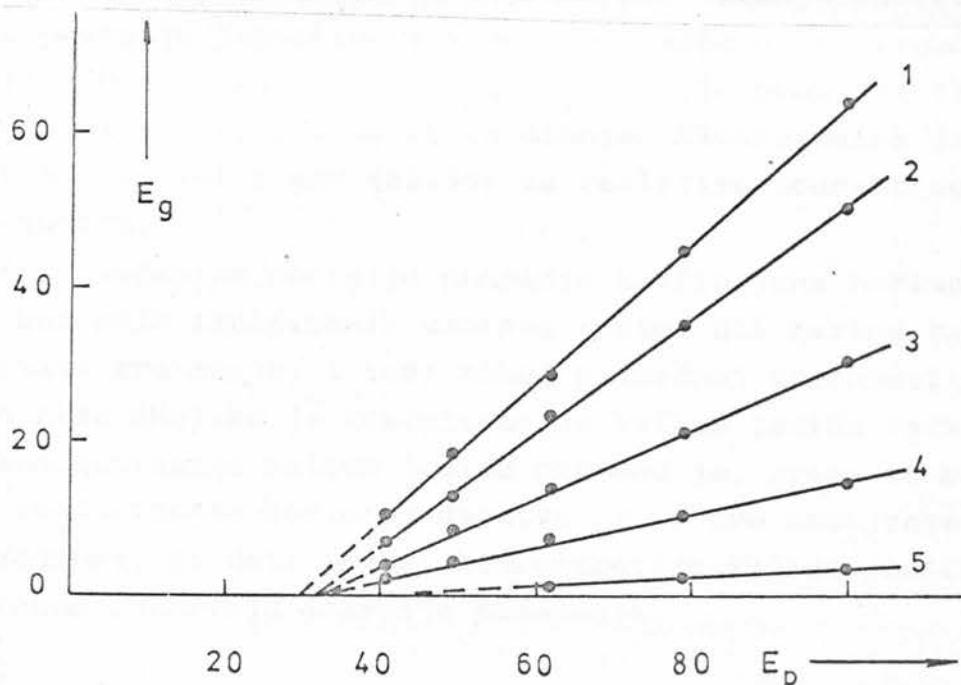
Sl.29. Zavisnost izlazne energije laserskog zračenja dianjona fluoresceina od energije pumpanja pri pobudjivanju impulsima azotnog lasera u destilovanoj vodi sa dodatkom $10^{-2} M/l$ $NaOH$. Koncentracija kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - $3 \cdot 10^{-2}$; 3. - 10^{-1} .



Sl.30. Zavisnost izlazne energije laserskog zračenja rodama-
na 6G od energije pumpanja pri pobudjivanju impulsima azot-
nog lasera u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola.
Koncentracija kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-3} ;
3. - 10^{-2} ; 4. - $3 \cdot 10^{-2}$; 5. - 10^{-1} .



Sl.31. zavisnost izlazne energije laserskog zračenja rastvora rodamina 6G od energije pumpanja pri pobudjivanju impulsnim lampama za razne koncentracije kalijum jodida u 96% etanolu. Koncentracija kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-5} ; 3. - 10^{-4} ; 4. - $2 \cdot 10^{-4}$;



Sl.32. zavisnost izlazne energije laserskog zračenja 4MU pri pobudjivanju impulsima azotnog lasera u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola abs. Koncentracija kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-2} ; 3. - $3 \cdot 10^{-2}$; 4. - 10^{-1} ; 5. - $3 \cdot 10^{-1}$.

letnog ekscitiranog stanja [108]. Pomenute promene izazvane porastom koncentracije kalijum jodida prikazane su u tabeli T.1.

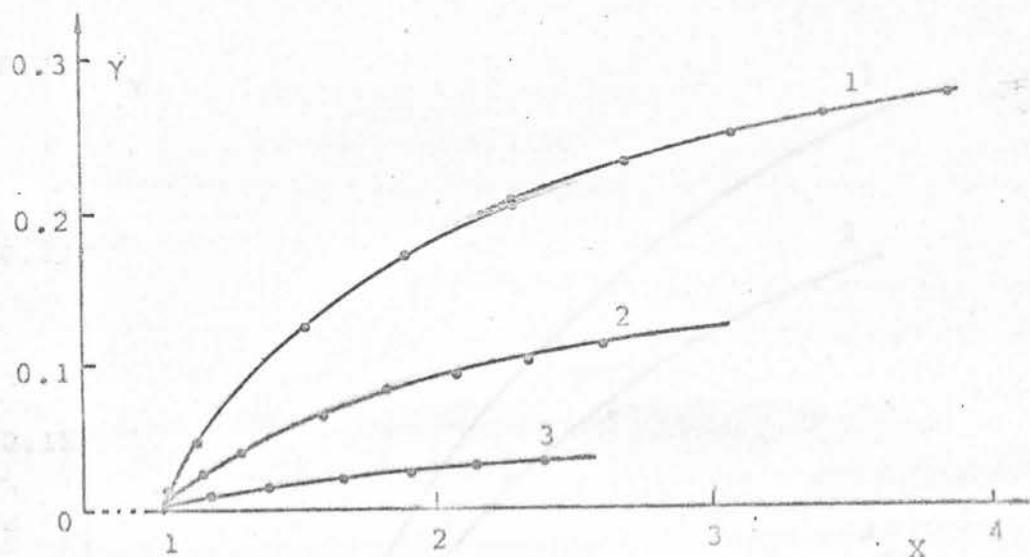
TABELA T.1

Boja	Interval promene koncentracije KJ(M/l)	Energija generiranja opada	Strmina pravih opada	Prag raste
Fluorescein	od 0 do 0,1	9 puta	7 puta	1,6 puta
Rodamin 6G	od 0 do 0,1	50 puta	25 puta	3,5 puta
4MU	od 0 do 0,3	18 puta	16 puta	1,3 puta

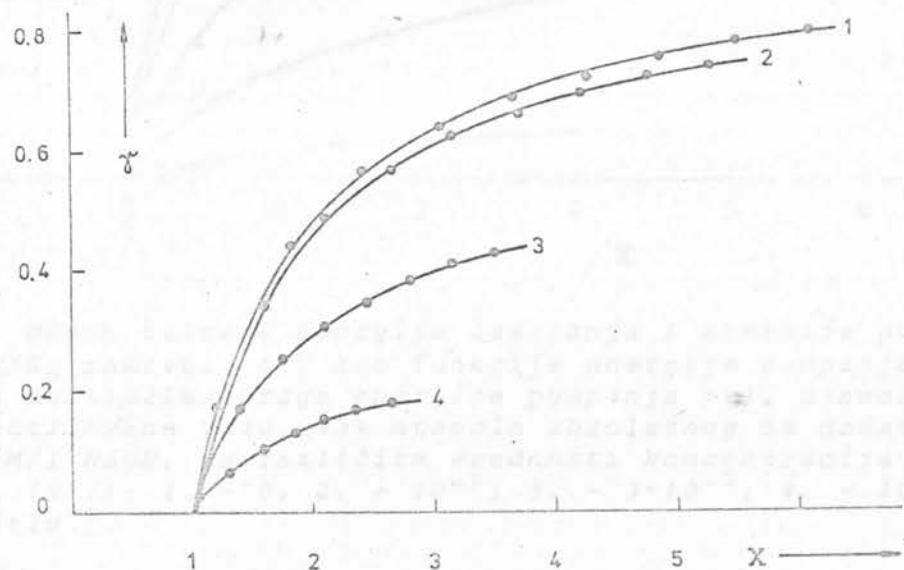
Pri pobudjivanju impulsnim lampama (Sl.31) energija laserskog zračenja nije linearna funkcija od energije pumpanja a porast praga energije pumpanja sa povećanjem koncentracije kalijum jodida je mnogo izrazitiji nego pri pumpanju impulsima azotnog lasera.

Koefficijent korisnog dejstva pretvaranja energije pumpanja u energiju laserskog zračenja γ može da se izračuna kao količnik energije generiranja i energije pumpanja [37]. Ovaj koeficijent je izračunat za dianjon fluoresceina (Sl.33), rodamin 6G (Sl.34) i 4MU (Sl.35) za različite koncentracije kalijum jodida.

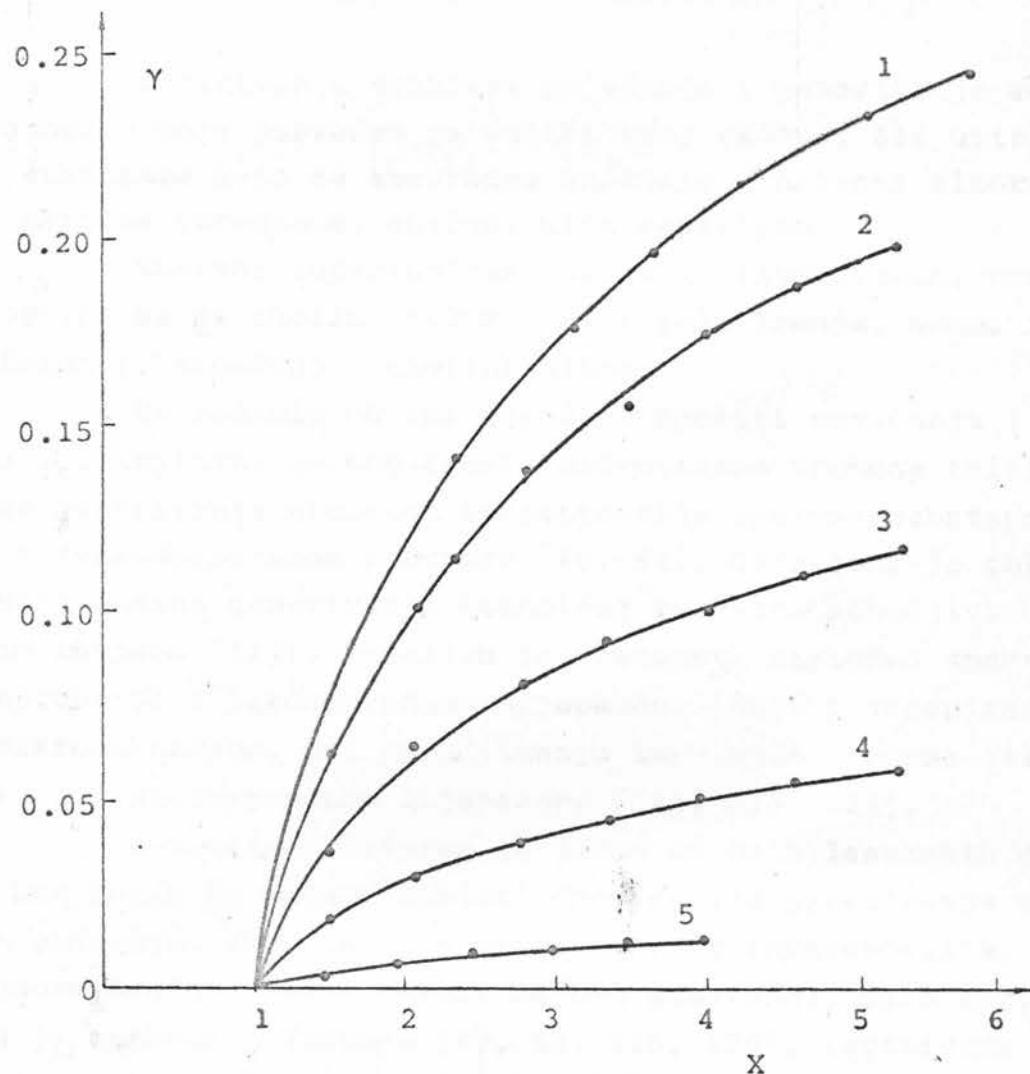
Povećanjem energije pumpanja koeficijent korisnog dejstva γ kod svih ispitivanih uzoraka raste, ali brzina rasta istog postaje sve manja, i teži nekoj graničnoj vrednosti koja je utoliko niža ukoliko je koncentracija kalijum jodida veća. Povećanje koncentracije kalijum jodida praćeno je, prema tome, opadanjem koeficijenta korisnog dejstva γ i ovo smanjenje ima istu vrednost, za dati porast koncentracije kalijum jodida, u posmatranom intervalu energije pumpanja.



Sl.33. Odnos izlazne energije lasiranja i energije pumpanja $\gamma = E_g/E_p$ dianjona fluoresceina kao funkcija energije pumpanja izražene u multiplima praga energije pumpanja (x), u destilovanoj vodi sa dodatkom $10^{-2} M/l$ NaOH, za razne koncentracije kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - $3 \cdot 10^{-2}$; 3. - 10^{-1} ;



Sl.34. Odnos izlazne energije lasiranja i energije pumpanja $\gamma = E_g/E_p$ rastvora rodamina 6G kao funkcija energije pumpanja izražene u multiplima praga energije pumpanja (x), u smeši od 15% destilovane vode i 85% etanola, za različite koncentracije kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-3} ; 3. - 10^{-2} ; 4. - $3 \cdot 10^{-2}$;



Sl.35. Odnos izlazne energije lasiranja i energije pumpanja $\gamma = E_g/E_p$ rastvora 4MU kao funkcija energije pumpanja izražene u multiplima praga energije pumpanja (x), u smeši od 15% destilovane vode, 85% etanola absolutnog uz dodatak $2 \cdot 10^{-4} M/l NaOH$, za različite vrednosti koncentracije kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-2} ; 3. - $3 \cdot 10^{-2}$; 4. - 10^{-1} ; 5. - $3 \cdot 10^{-1}$.

efikasnost pretvaranja energije pumpanja u energiju generiranja ne zavisi od veličine energije pumpanja.

13. SPEKTRI GENERIRANJA

Ispitivanju spektara pojačanja i generiranja rastvora organskih boja posvećen je veliki broj radova, ali uticaj strane substance koja ne absorbuje znatnije u oblasti fluorescencije aktivne substance, obično, nije ispitivan.

Spektar superluminescencije za fluorescein, prema [62], prostire se na okolinu 542nm dok je generiranje, prema istoj referenci, zapaženo u okolini 548nm.

Za rodamin 6G snimljeni su spektri pojačanja [76, 111, 115], i ispitana je mogućnost kontrolisane promene talasne dužine generiranja promenom koncentracije aktivne substance u jedno i dvokomponentnom rastvoru [40, 62]. Odredjena je oblast talasnih dužina generiranja etanolnog rastvora pobudjivanog impulsnim lampama [114], snimljen je vremenski razložen spektar fluorescencije u pikosekundnom dijapazonu [88], i generiranja kako u mikrosekundnom, pri pobudjivanju impulsnim lampama [113, 116], tako i u nanosekundnom dijapazonu [118, 123, 124].

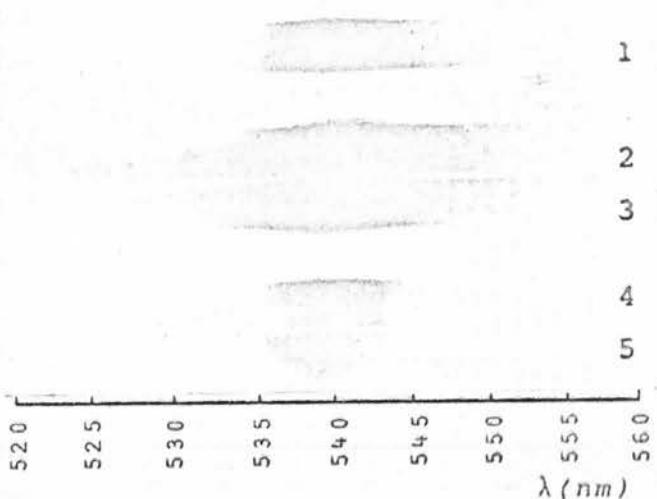
4-metilumbeliferon je jedan od onih laserskih materijala kod kojih je moguće menjati frekvenciju generiranja u širokom području, zbog čega je predmet živog interesovanja, o čemu svedoče brojni radovi vezani za ovu substancu. Tako npr. izmeren je spektar pojačanja [49, 50, 115, 120], ispitivana je zavisnost spektra generiranja od količine vode u rastvoru i pH vrednosti rastvarača [51-54], dat je tabelarni pregled spektralno luminescentnih i laserskih karakteristika 22 jedinjenja iz familije kumarina [82], i opisana je mogućnost podešavanja frekvencije generiranja elektrohemijskim putem [121], snimljen je vremenski razložen spektar fluorescencije [59], kao i spektar generiranja tzv. ekskleksnih formi [91, 122].

Prema našim ispitivanjima rastvora fluoresceina u smesi 15% destilovane vode i 85% etanola spektar generiranja se

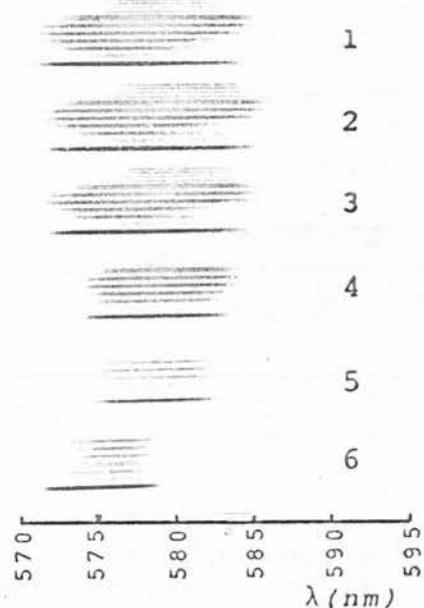
sa porastom koncentracije kalijum jodida sužava uz istovremeno slabo pomerenje ka manjim talasnim dužinama pri koncentracijama kalijum jodida (Sl.36).

Kod rastvora rodamina 6G, koji generira u okolini 578nm, povećanje koncentracije gasitelja (KJ) pravljeno je takođe sužavanjem i pomeranjem spektra generiranja ka manjim talasnim dužinama (Sl.37), mada se u spektru fluorescencije slično pomeranje ne zapaža.

Spektar generiranja anjona 4MU, koji generira u okolini 454nm, sa porastom koncentracije kalijum jodida pomera se ka većim talasnim dužinama uz istovremeno blago sužavanje (Sl.38). Pomeranje i sužavanje spektra posebno je izraženo pri koncentraciji kalijum jodida od 0,1M/l.



Sl.36. Spektar generiranja rastvora fluoresceina u smeši 15% destilovane vode, 85% etanola i 10^{-2} M/l NaOH pri različitim koncentracijama kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-3} ; 3. - 10^{-2} ; 4. - $3 \cdot 10^{-2}$; 5. - 10^{-1} .



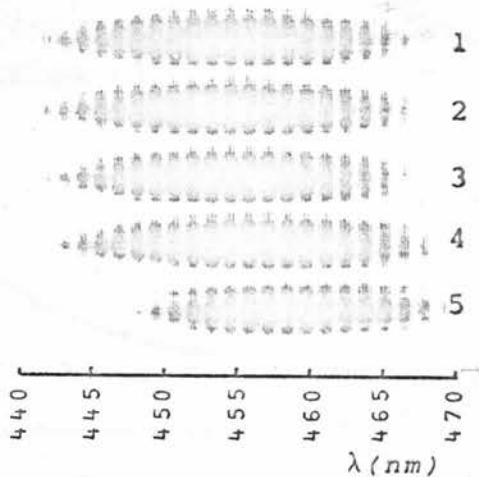
Sl.37. Spektar generiranja rodamina 6G u smeši 15% destilovane vode i 85% etanola. Koncentracija kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-4} ; 3. - 10^{-3} ; 4. - 10^{-2} ; 5. - $3 \cdot 10^{-2}$; 6. - 10^{-1} .

Rastvor 4MU u rastvraču sastavljenom od 15% destilovane vode i 85% etanola absolutnog uz dodatak $2 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH ima slaven spektar ne samo fluorescencije (Sl.15), nego i generiranja (Sl.39).

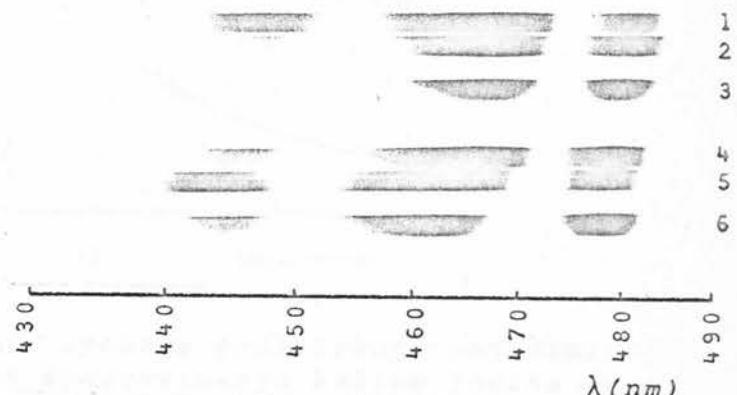
Generiranje se javlja u opsegu talasnih dužina od 443 do 452nm, sa maksimumom na 448nm, od 456 do 473nm sa maksimumom na 469nm, i od 476 do 483nm, sa maksimumom na 480nm.

Uporedjenjem spektara fluorescencije (Sl.15) i generiranja (Sl.39) dolazi se do zaključka da trake generiranja od 443 do 452nm i od 456 do 473nm odgovaraju traci fluorescencije anjona, dok traka generiranja od 476 do 483nm odgovara fluorescentnoj traci zwitteriona. S obzirom na to da absorpciona traka prekriva traku fluorescencije neutralnog molekula, i ne može se očekivati pojava generiranja ove disociacione forme.

Povećanje koncentracije gasitelja (KJ) izaziva sistematsko pomeranje celog spektra generiranja ka manjim talasnim dužinama, iako se slično pomeranje u spektru fluorescencije ne može zapaziti.

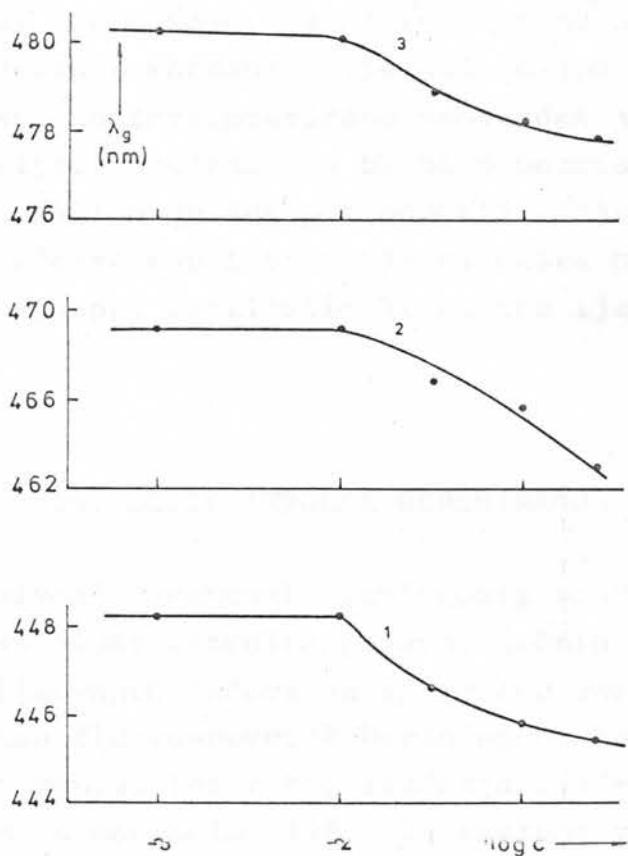


Sl.38. Spektar generiranja anjona 4MU u etanolu sa $8 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH. Koncentracija kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-3} ; 3. - 10^{-2} ; 4. - $3 \cdot 10^{-2}$; 5. - 10^{-1} .



Sl.39. Spektar generiranja 4MU u smeši 15% destilovane vode, 85% etanola absolutnog i $2 \cdot 10^{-4} M/l$ NaOH. Koncentracija kalijum jodida (M/l): 1. - 0; 2. - 10^{-3} ; 3. - 10^{-2} ; 4. - $3 \cdot 10^{-2}$; 5. - 10^{-1} ; 6. - $2 \cdot 10^{-1}$.

Na Sl.40 prikazano je pomeranje spektra generiranja pojedinih disociacionih formi 4MU sa porastom koncentracije kalijum jodida. Kao što se vidi do osetnog pomeranja dolazi već pri koncentracijama gasitelja većim od $10^{-2} M/l$.



Sl.40. Zavisnost položaja spektra generiranja pojedinih disociacionih formi 4MU od koncentracije kalijum jodida (M/l):
1. i 2. - anjon; 3. - zwitterion.

Treba napomenuti da su slična pomeranja spektra lasiranja, sa porastom koncentracije akceptora, ka manjim talasnim dužinama konstatovana kod donora dvokomponentnih rastvora rodamin 6G + krezilviolet [61, 73], 4MU + tripaflavin i kumarin + tripaflavin [61] i to u oblasti simultane stimulisane emisije obe komponente.

Ovakvo pomeranje spektra generiranja se lako objašnjava kod dvokomponentnih rastvora, kod kojih absorpciona traka akceptora leži u oblasti spektra generiranja donora, učešćem trivialnog mehanizma u prenosu energije ekscitacije. Kalium jodid, međutim, nema traku absorpcije u vidljivom delu spektra, prema podacima dobijenim pri uobičajenom načinu snimanja spektra absorpcije. Prema tome, da bi selektivne promene do kojih dolazi pri povećanju koncentracije kalijum jodida u rastvoru moglo biti pravilno interpretirane neophodan je dalji eksperimentalni materijal. Smatramo da bi bilo potrebno odrediti spektar absorpcije kalijum jodida pri osvetljavanju velikim gustinama energije zračenja kao i snimanje spektara pojačanja rastvora organskih boja pri različitim koncentracijama kalijum jodida u rastvoru.

14. OBLIK IMPULSA GENERIRANJA

Ispitivanja vremenske zavisnosti zračenja rastvora boja postala su veoma aktuelna pojavom tečnih lasera. Od velikog broja publikovanih radova da spomenemo samo neke: Snimljen je oblik impulsa fluorescencije benzofenona na niskim temperaturama [125], i impulsa laserskog zračenja 3,3'-dietil-tiatrikarbocianinbromida u metanolu [126]. Za rastvor rodamina 6G snimljen je impuls fluorescencije [127], impuls generiranja pri pobudjivanju impulsnom lampom [127-130], i izračunata populacija prvog eksitovanog singletnog stanja za različite brzine porasta impulsa [127]. Odredjen je vremenski tok fluorescencije teorijski i eksperimentalno za rodamin 6G u etanolu za različite intenzitete pobudjivanja rubinovim laserom [131], impulsa pojačanja i laserskog zračenja za etanolski rastvor Na fluorescencijska pri pobudjivanju impulsnim lampama [130]. Od navedenih radova svega u dva [129, 130] se ispituje uticaj strane substance na vremenski tok impulsa generiranja.

U našim eksperimentima praćene su promene u obliku i položaju impulsa laserskog zračenja fluoresceina, rodamina 6G i 4 metil-umbeliferona izazvane promenom koncentracije strane substance - kalium jodida. Snimanje impulsa vršeno je uredjajem čiji je opis dat u tački 6. Snimci su grafički obradjeni radi bolje preglednosti.

Impulsi generiranja rastvora rodamina 6G pobudjivanog azotnim laserom, čija je poluširina impulsa iznosila oko 5,9ns, prikazani su na Sl.41. Kod rastvora bez dodatka kalium jodida pojavljuju se tri pika, dok su kod ostalih izražena samo dva. Sa porastom koncentracije kalium jodida:

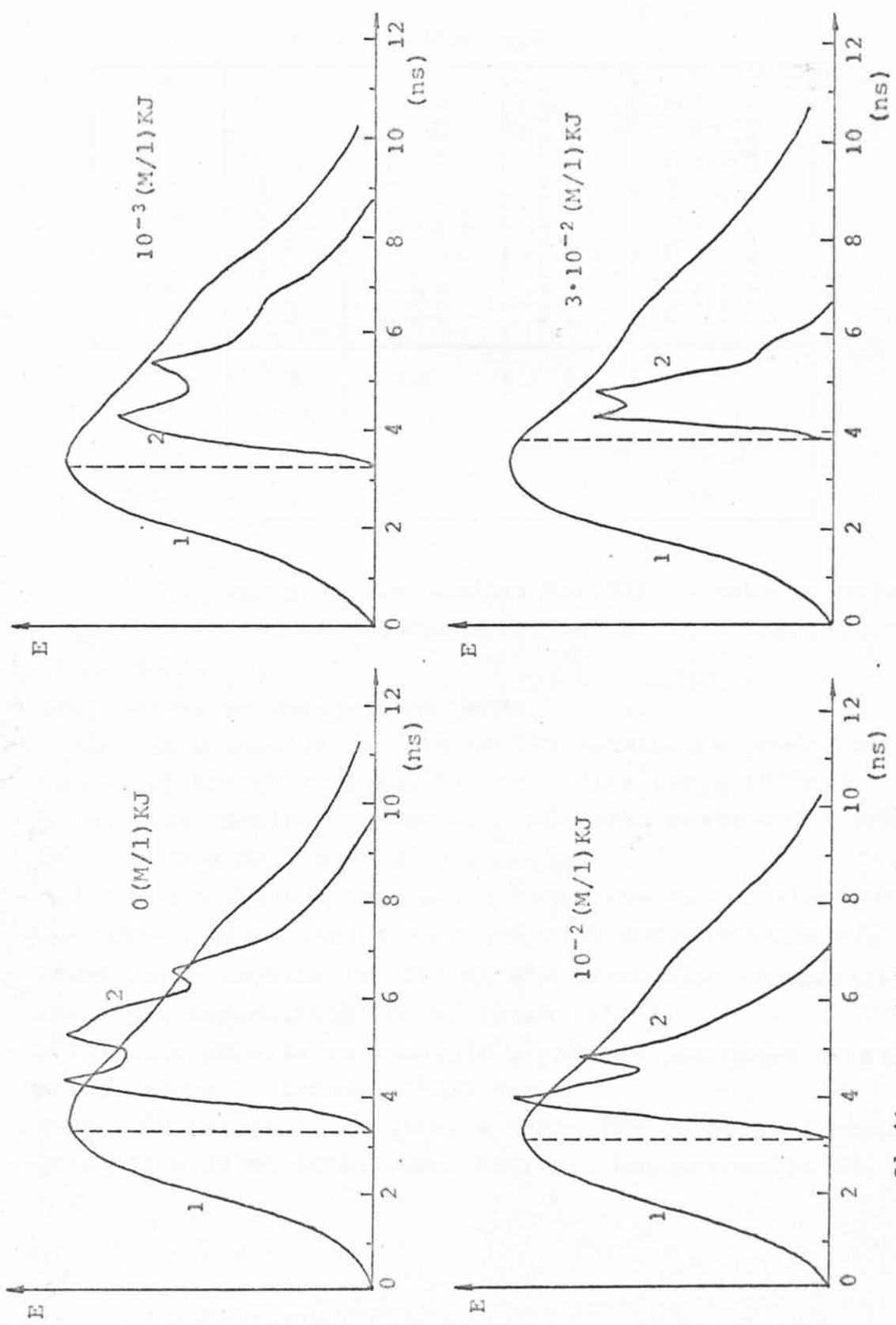
- položaj i medjusobno rastojanje pikova se menja
- vreme rasta impulsa (sa 10% na 90% maksimalne vrednosti) opada
- poluširina impulsa se smanjuje
- dolazi do kašnjenja impulsa.

S obzirom na to, da je površina omedjena krivom impulsa i vremenskom osom srazmerna energiji impulsa moguće je porast praga energije pumpanja odrediti pomoću porasta površine pod krivom impulsa pobudjivanja do početka generiranja rastvora. U tom slučaju kašnjenje impulsa indukovane emisije povezano je sa porastom praga pumpanja.

U tabeli T.2. dat je pregled gore navedenih promena za rastvor rodamina 6G.

Uporedjenjem podataka iz ove tabele sa spektrom generiranja (Sl.37) vidimo da do znatnijih promena i u spektru i u obliku impulsa generiranja rastvora dolazi u istoj oblasti koncentracija kalium jodida. Prag energije pumpanja pokazuje sličnu zavisnost, no raste sporije nego što se na osnovu Sl.29 moglo očekivati.

Slična snimanja impulsa izvršena su kako za rastvor fluoresceina, tako i za 4MU, ali za pobudjivanje je korišćen azotni laser sa poluširinom impulsa od 9ns.



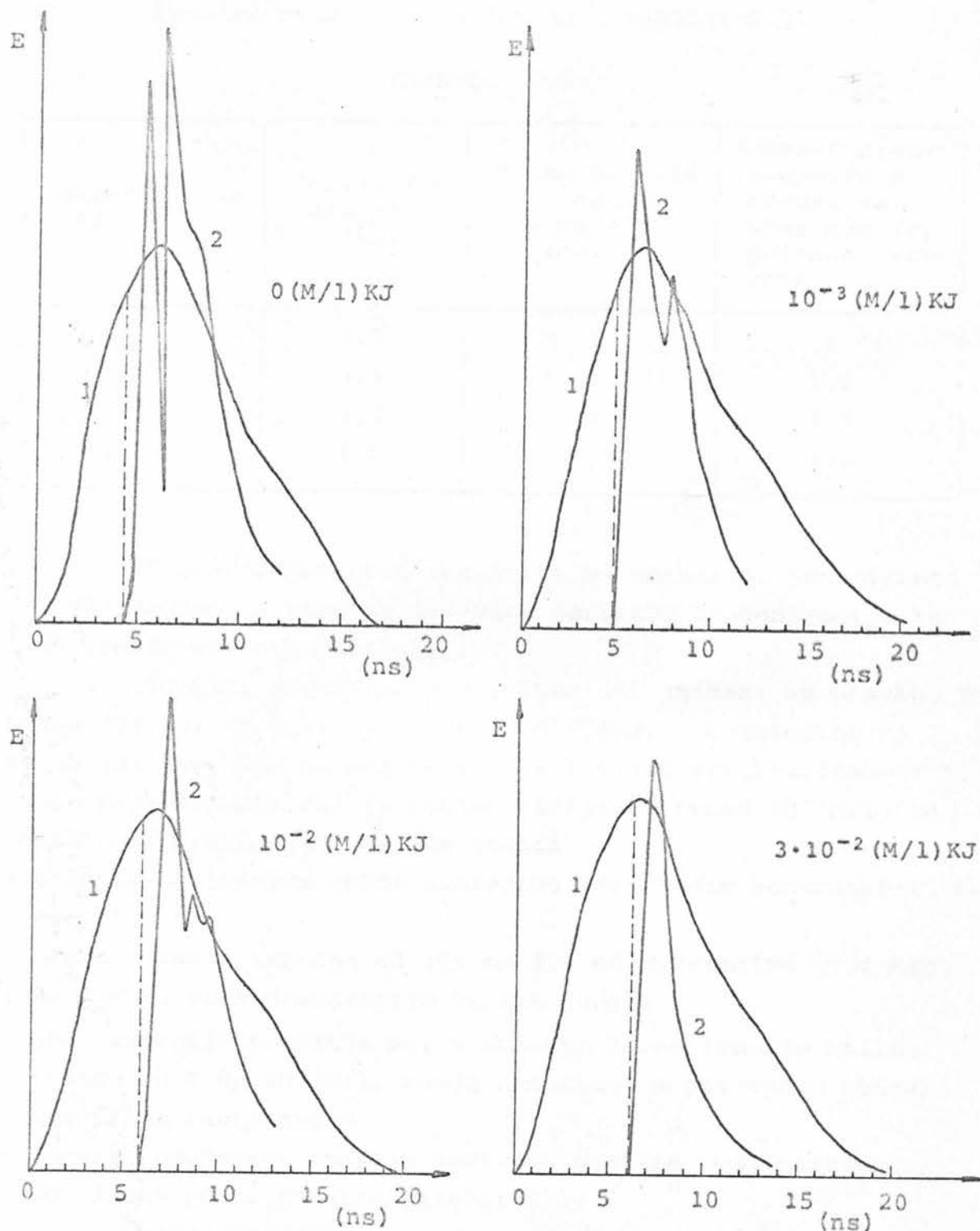
S1.41. Impulsi generiranja rastvora rodamina 6G u smesi od 15% destilovane vode i 85% etanola pri razlicitim koncentracijama kalijum jodida; 1. - impuls azotnog lasera; 2. - impuls indukovane emisije rastvora.

TABELA T. 2.

Koncentracija KJ (M/l)	Poluširina impulsa (ns)	Vreme rasta impulsa (sa 10% na 90%) (ns)	Rastojanje medju pikovima (ns)	Porast praga pumpanja u od- nosu na prag negašenog rast- vora
0	3	0,6	1	1
10^{-3}	2,5	0,6	1,1	1,1
10^{-2}	1,5	0,5	0,9	1,2
$3 \cdot 10^{-2}$	1,2	0,2	0,5	1,6

Kod rastvora fluoresceina (Sl.42) se takođe pojavljuju tri pika kod negašenog rastvora. Sa porastom koncentracije kalijum jodida

- broj pikova se smanjuje na jedan
- vreme rasta impulsa (sa 10% na 90% maksimalne vrednosti) opada pri koncentracijama kalijum jodida iznad $10^{-2} M/l$
- poluširina impulsa se smanjuje u početku postepeno a pri koncentracijama KJ iznad $10^{-2} M/l$ naglo
- dolazi do kašnjenja impulsa, a samim tim do porasta praga pumpanja u celom ispitivanom području koncentracija KJ.
- vreme rasta impulsa (sa 10% na 90% maksimalne vrednosti) opada pri koncentracijama KJ iznad $10^{-2} M/l$
- poluširina impulsa se smanjuje u početku postepeno a pri koncentracijama KJ iznad $10^{-2} M/l$ naglo
- dolazi do kašnjenja impulsa, a samim tim do porasta praga pumpanja u celom ispitivanom području koncentracija KJ.



Sl.42. Impulsi generiranja rastvora fluoresceina u smeši od 15% destilovane vode, 85% etanola i 10^{-2} M/l NaOH za različite koncentracije kalijum jodida: 1. - impuls azotnog lase ra; 2. - impuls indukovane emisije rastvora.

Pregled ovih promena dat je u tablici T.3.

TABLICA T.3

Koncentracija KJ (M/l)	Poluširina impulsa (ns)	Vreme porasta impulsa sa 10% na 90% (ns)	Porast praga pumpanja u odnosu na prag kod ne-gašenog rast-vora
0	3,7	1	1
10^{-3}	3,4	1	1,2
10^{-2}	2,9	1	1,6
$3 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,5	1,8

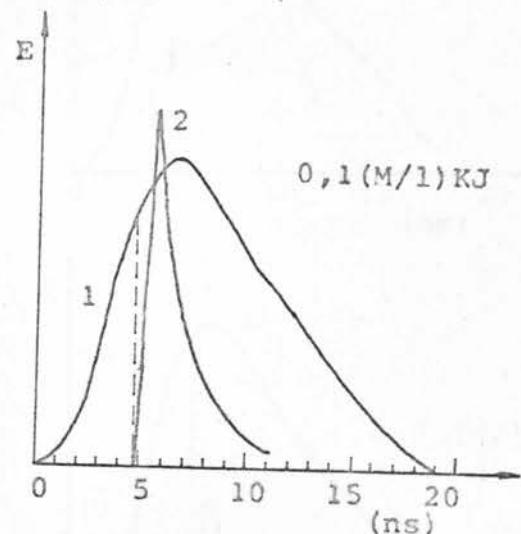
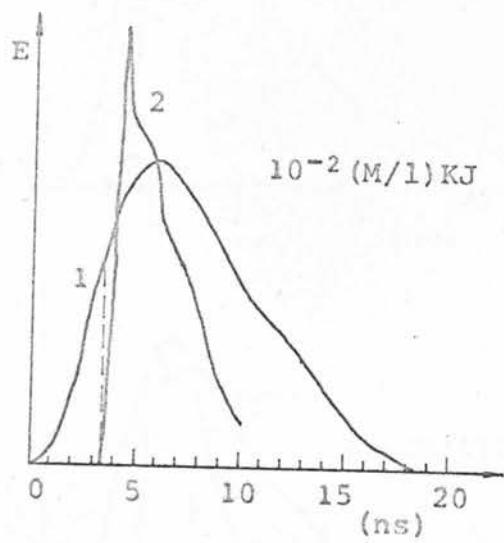
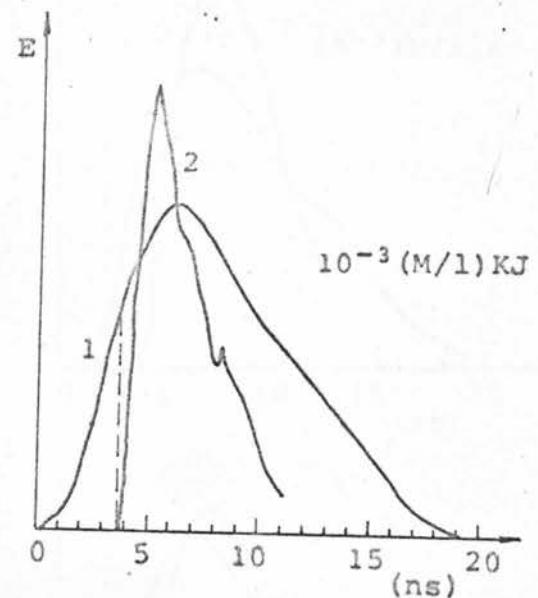
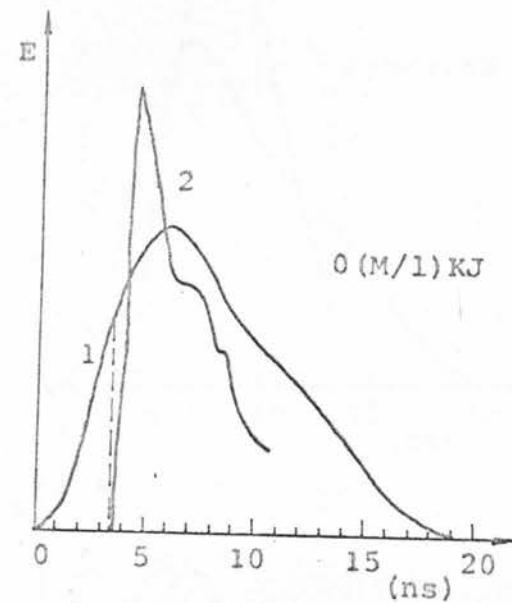
Uporedjenjem ovih rezultata sa spektrima generiranja (Sl.36) vidimo da promene izazvane porastom koncentracije kalijum jodida nastaju paralelno.

Impulsi generiranja rastvora 4MU snimani su posebno za anjon (Sl.43) na talasnoj dužini od 456nm, i zwitterion na 480nm (Sl.44). Kod anjona se zapaža izvesna strukturiranost impulsa koja nestaje kad je koncentracija KJ iznad 10^{-2} M/l. Sa porastom koncentracije kalijum jodida

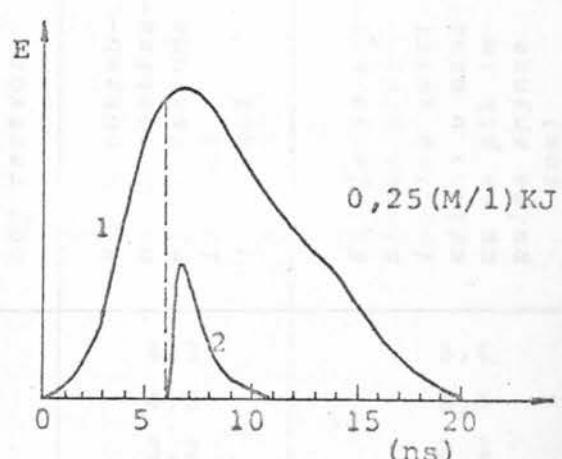
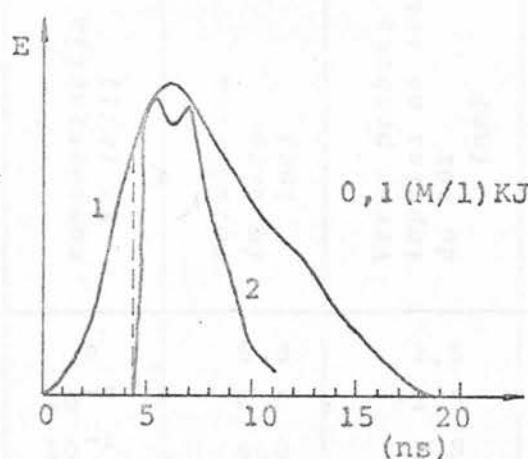
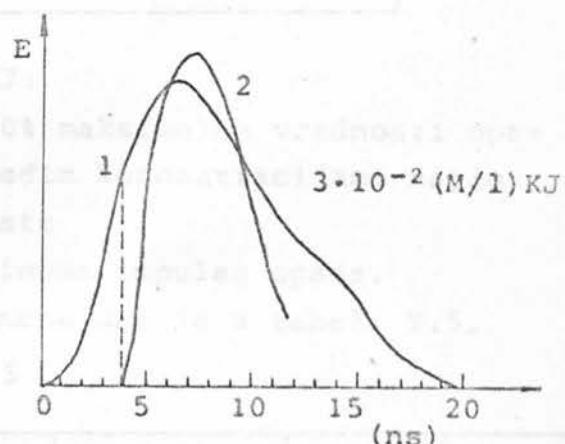
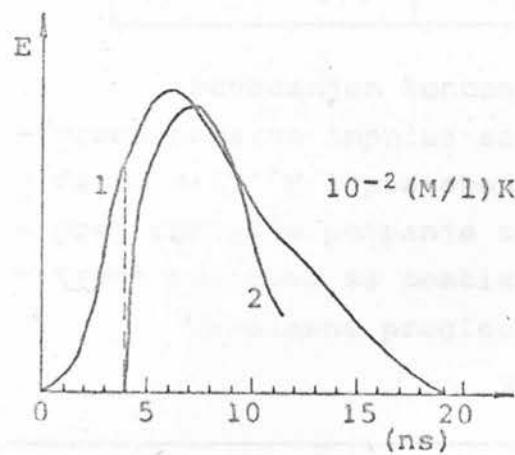
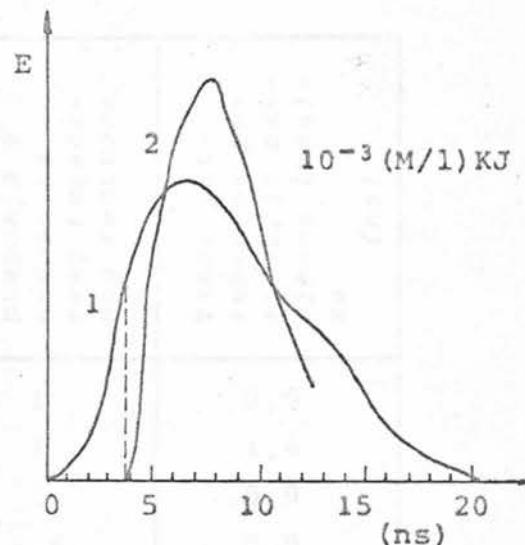
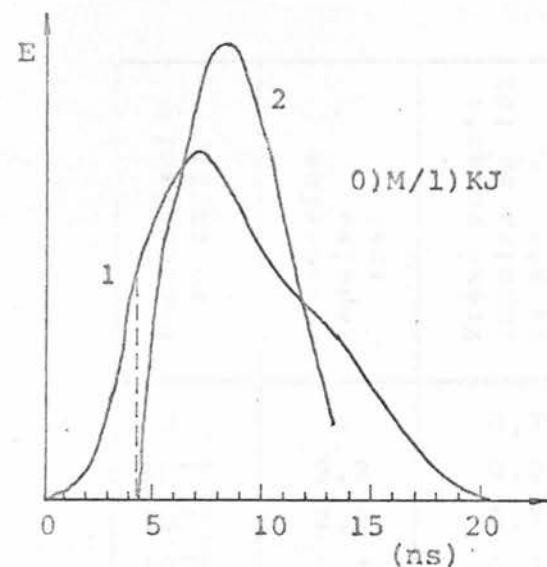
- poluširina impulsa opada postepeno (pri većim koncentracijama naglo)
- vreme porasta impulsa od 10% na 90% od maksimalne vrednosti ne zavisi od koncentracije kalijum jodida
- prag energije pumpanja se, u oblasti koncentracije kalijum jodida od 0 do 10^{-2} M/l, menja neznatno, a pri većim koncentracijama raste naglo
- impuls indukovane emisije rastvora postiže svoj maksimum nakon 2,5ns posle početka generiranja.

Navedene promene su date u tabeli T.4.

Poluširina impulsa laserskog zračenja zwitteriona opada postepeno sa porastom koncentracije kalijum jodida od 0 do $3 \cdot 10^{-2}$ M/l, dok daljnji porast dovodi do naglog sužavanja impulsa.



Sl.43. Impulsi generiranja anjona 4MU u rastvoru sastavljenom od 15% destilovane vode, 85% etanola i $2 \cdot 10^{-4} \text{ M/l NaOH}$, za različite koncentracije kalijum jodida: 1. - impuls azotnog lasera; 2. - impuls rastvora.



S1.44. Impuls generiranja zwitteriona 4MU u rastvoru sastavljenom od 15% destilovane vode, 85% etanola i $2 \cdot 10^{-4}$ M/l NaOH za različite koncentracije kalijum jodida: 1. - impuls azotnog lasera; 2. - impuls rastvora.

TABELA T.4

Koncentracija KJ (M/l)	Poluširina impulsa (ns)	Vreme porasta impulsa od 10% do 90% (ns)	Vreme porasta impulsa sa 10% na 90% (ns)	Porast praga pumpanja u odnosu na prag negašenog rastvora	Vreme potrebno za postizanje maksimuma impulsa (ns)
0	4	0,7	1	1	0,9
10^{-3}	3,2	0,9	1	1	1,4
10^{-2}	2,9	0,7	1	1,6	0,9
10^{-1}	1,4	0,7			0,9

Povećanjem koncentracije KJ:

- vreme porasta impulsa sa 10% na 90% maksimalne vrednosti opada do $3 \cdot 10^{-2} M/l$ postepeno a pri većim koncentracijama naglo
- prag energije pumpanja takođe raste
- vreme potrebno za postizanje maksimuma impulsa opada.

Tabelarni pregled ovih promena dat je u tabeli T.5.

TABELA T.5

Koncentracija KJ (M/l)	Poluširina impulsa (ns)	Vreme porasta impulsa od 10% do 90% (ns)	Porast praga pumpanja u odnosu na prag negašenog rastvora	Vreme potrebno za postizanje maksimuma impulsa (ns)	Kaznjjenje maksimuma pik impulsa zwitterionima u odnosu na pik impulsa anjona (ns)
0	6,3	2,5	1	4,3	3,4
10^{-3}	6,0	2,3	1	4,2	2,8
10^{-2}	6,0	1,8	1,6	3,2	2,3
$3 \cdot 10^{-2}$	5,4	1,6	1,6	3,4	
0,1	4,0	0,4	1,9	1,8	0,9
0,25	1,3	0,3	2,6	0,5	

Pri snimanju impulsa rastvora sa dodatkom 0,25M/l kalijum jodida zračenje se javilo samo u okolini 470nm te je odgovarajući impuls snimljen na talasnoj dužini od 470nm.

Činjenica, da impuls zwitteriona svoju maksimalnu vrednost postiže znatno kasnije od anjonske forme govori u prilog pretpostavci, da postoji mogućnost nastajanja zwitteriona od anjona u ekscitovanom stanju [58], iako se takva mogućnost negira od strane nekih autora [59].

S obzirom na to da porast koncentracije kalijum jodida izaziva kašnjenje impulsa indukovane emisije kod svih ispitivanih uzoraka čini nam se opravdanim, da se populacija prvog eksitovanog stanja, pri pumpanju impulsima čija je poluširina približno jednaka poluživotu, ne povezuje sa gustinom energije pumpanja u datom trenutku (kao što se to čini kod stacionarnog i kvazistacionarnog režima), već sa energijom primljenom do datog trenutka u posmatranom impulsu.

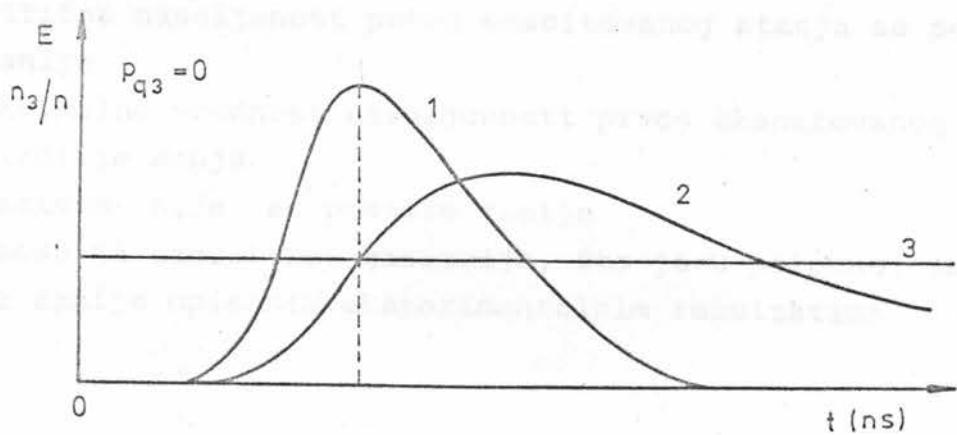
U tom slučaju bi prag energije pumpanja mogao biti definisan kao energija potrebna za postizanje kritičke naseljenosti prvog eksitovanog stanja.

Eksperimenti provedeni radi provere gornje pretpostavke su pokazali da se impuls lasiranja zaista javlja utoliko kasnije ukoliko je manja energija impulsa pumpanja.

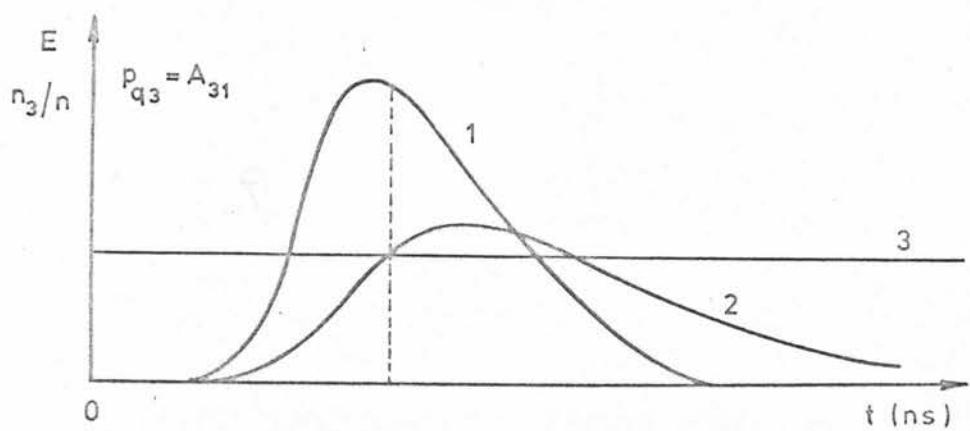
Grafičkom interpretacijom izraza (89), pod pretpostavkom da ne dolazi do singlet-tripletnog prelaza i lasiranja, i da je $p_{31} = 0$, mogao je biti odredjen vremenski tok naseljenosti prvog eksitovanog stanja (S_1^*), za jedan hipotetični rastvor sa proizvoljno uzetim karakteristikama, bez gašenja i sa gašenjem.

Rezultati računa su prikazani na Sl.45 za slučaj odustava gasitelja ($p_{q3} = 0$), odnosno, na Sl.46 kada su verovatnoće aktivnog gašenja i spontane emisije jednake ($p_{q3} = A_{31}$).

Sl. 44. Računski tok krive naseljenosti (n_3/n) prvog eksclitovanog stanja za slučaj negašenog rastvora.



Sl. 45. Računski tok krive naseljenosti (n_3/n) prvog eksclitovanog stanja (S_1^*) za slučaj negašenog rastvora. 1. - impuls pumpanja; 2. - impuls populacije S_1^* ; 3. - kritična vrednost naseljenosti S_1^* .



Sl. 46. Računski tok krive naseljenosti (n_3/n) prvog eksclitovanog stanja (S_1^*) za slučaj kada je verovatnoća gašenja (p_{q3}) jednaka verovatnoći spontane emisije (A_{31}). 1. - impuls pumpanja; 2. - Impuls populacije S_1^* ; 3. - kritična vrednost naseljenosti S_1^* .

Uporedjenjem ovih rezultata može se konstatovati da u prisustvu gasitelja:

- prag energije pumpanja se povećava
- kritična naseljenost prvog ekscitovanog stanja se postiže kasnije
- maksimalna vrednost naseljenosti prvog ekscitovanog stanja (n_3/n) je manja
- maksimum n_3/n se postiže ranije u odnosu na uzorak bez gasitelja, što je u potpunoj saglasnosti sa ranije opisanim eksperimentalnim rezultatima.

ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivan je uticaj kalijum jodida (kao gasitelja) na fluorescentne i laserske osobine rastvora organskih boja. Rad se odvijao u nekoliko pravaca, i to, izučavan je uticaj kalijum jodida na:

- spektre fluorescencije
- kvantni prinos fluorescencije
- primenljivosti Stjepanovljeve formule
- lokalnu temperaturu luminescentnih centara
- energiju generiranja
- zavisnost energije generiranja od energije pumpanja
- oblik i položaj spektra generiranja
- vremenski tok impulsa generiranja.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata možemo da konstatujemo da sa promenom koncentracije kalijum jodida

- položaj spektra fluorescencije ispitivanih jedinjenja se ne menja
- oblik traka kod spektara fluorescencije se ne menja, ali kod 4MU, koji ima složen spektor fluorescencije, njihov intenzitet se menja nejednakom brzinom sa porastom koncentracije kalijum jodida
- kvantni prinos fluorescencije svih uzoraka opada sa porastom koncentracije strane substance, a osetljivost na prisustvo kalijum jodida je različita za različite boje pa čak i za pojedine jonske forme jedne iste substance (Sl.16, 17 i 18).

Uočene razlike u promeni intenziteta traka u spektru fluorescencije rastvora 4MU mogu biti objasnjene direktnim gašenjem fluorescencije pojedinih jonskih formi i indirektnim dejstvom na fluorescenciju zwitteriona, kao akceptora, gašenjem ekscitovanih stanja donorskih jonskih formi (molekula i anjona).

Primenom Stjepanovljeve formule utvrđeno je:

- formula je primenjiva na rastvore fluoresceina i rodamina 6G čak i pri koncentracijama kalium jodida koje za dva reda veličina premašuju koncentraciju aktivne substance
- lokalna temperatura T^* je utoliko viša ukoliko je veća koncentracija strane substance
- teorijski dobijene krive spektra fluorescencije $W_q^{T^*}(\lambda)$ računate pomoću lokalne temperature T^* , pokazuju bolje slaganje sa eksperimentalnim krivama od krivih $W_q^T(\lambda)$, dobijenih pomoću temperature T rastvora.

Merenjem energije lasiranja pri gašenju kalium jodidom pokazano je, da sa porastom koncentracije kalium jodida:

- energija lasiranja opada
- prag energije pumpanja raste
- generiranje pobudjivano impulsnim lampama se gasi mnogo brže od generiranja pobudjenog azotnim laserom (Sl.27)
- generiranje se gasi brže od fluorescencije (Sl.16, 26 i 27; Sl.17 i 28)
- pri konstantnoj koncentraciji strane substance energija lasiranja je proporcionalna energiji pumpanja.

Porast koncentracije kalium jodida izaziva sužavanje spektra generiranja kod svih ispitivanih uzoraka kao i pomjeranje spektra generiranja ka manjim talasnim dužinama. jedino je kod anjona 4MU (Sl.38) zapaženo pomeranje spektra ka većim talasnim dužinama. Ovo pomeranje je utoliko veće što je koncentracija kalium jodida veća iako kalium jodid nema absorpcionu traku u vidljivom delu spektra.

Povećanje koncentracije strane substance dovodi do osetnih promena i u vremenskom toku impulsa generiranja, i to:

- poluširina impulsa opada
- vreme rasta impulsa sa 10% na 90% od maksimalne vrednosti se smanjuje
- lasiranje se javlja sa sve većim kašnjenjem u odnosu na impuls pumpanja
- kod rastvora 4MU anjon i zwitterion počinju da lasiraju približno u isto vreme, ali maksimum impulsa zwitteriona kasni

u odnosu na maksimum impulsa anjona. Ovo kašnjenje se sa porastom koncentracije kalijum jodida smanjuje pretežno zbog opadanja vremena rasta impulsa zwitteriona

- interpretacija ovih eksperimentalnih rezultata je moguća na bazi modela sa dve energetske trake. Prema tome, prelazi iz pobudjenog singletnog stanja u tripletno i viša singletna stanja, pri optičkom pobudjivanju nanosekundnim impulsima, nemaju znatnijeg uticaja na vremenski tok generiranja.

LITERATURA

- | 1 | J. Franck, H. Lewi, Z. *Physical Chem.*, B27, 409(1935).
- | 2 | E. Baur, Z. *Physical Chem.*, B16, 465(1932).
- | 3 | J. Weiss, H. Fischgold, Z. *Physical Chem.*, B32, 135(1936).
- | 4 | Th. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*,
(Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951).
- | 5 | G. Stern, M. Volmer, *Physikal Z.*, 20, 183(1919).
- | 6 | С.И. Вавилов, В.Л. Левшин, Z. *Physik*, 48, 397(1928).
- | 7 | E.W. Montroll, J. *Chem. Physics*, 14, 202(1946).
- | 8 | Е.Н. Бодунов, Оптика-спектроск., 34, 490(1973).
- | 9 | A. Weller, Z. *für Phys.Chem.*, Neue Folge, 13, 335(1957).
- | 10 | A. Jablonski, *Acta Phys.Polon.*, 13, 175(1954).
- | 11 | A. Jablonski, *Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.Math.
Astronom.Phys.*, 5
- | 12 | L. Szöllösi, *Doktorska disertacija*, (1962).
- | 13 | A. Weller, *Reaction kinetics*, (Pergamon Press, Oxford,
New York, Paris, 1961).
- | 14 | A. Budó, I. Ketskeméty, *Acta Phys.Acad.Sci.Hung.*,
14, 167(1962).
- | 15 | C. Bojarski, *Acta Phys.Chem.*, 19, 345(1973).
- | 16 | Th. Förster, *Chem.Phys. Letters*, 12, 422(1971).
- | 17 | В.Л. Левшин, Z. *Phys.*, 72, 368(1931).
- | 18 | В.Л. Левшин, Z. *Phys.*, 72, 382(1931).
- | 19 | В.Л. Левшин, *Acta Physicochim. USSR*, 1, 685(1935).
- | 20 | Б.И. Степанов, ДАН СССР, 112, 838(1957).
- | 21 | L. Kozma, *Doktorska disertacija* (1976).
- | 22 | I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai, *Ann.Phys.*, 8, 342(1961).

- | 23 | L. Kozma, *Doktorska disertacija* (1962).
- | 24 | М.Н. Аленцев, Опт. Спектроск., 4, 690(1958).
- | 25 | L. Kozma, L. Szalay, J. Hevesi, *Acta Phys.Chem.*, 10, 67(1964).
- | 26 | Е.Ф. Рязанова, М.С. Фадеева, Т.С. Павлина, ИАН УРСС, 24, 769(1960).
- | 27 | Л.А. Кравцов, А.Н. Рубинов, Опт. Спектроск., 12, 636(1962).
- | 28 | J. Hevesi, L. Kozma, L. Szalay, *Acta Phys.Polon.*, 29, 57(1966).
- | 29 | I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai, *Acta Phys.Hung.*, 12, 263(1960).
- | 30 | I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai, *Acta Phys.*, 7, 342(1961).
- | 31 | I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai, *Acta Phys.Hung.*, 14, 165(1962).
- | 32 | Н.А. Борисевич, В.В. Грузинский, Опт. Спектроск., 14, 39(1963).
- | 33 | Н.А. Борисевич, В.В. Грузинский, Опт. Спектроск., 15, 457(1963).
- | 34 | J. Hevesi, L. Kozma, *Acta Phys.Chem.*, 8, 103(1962).
- | 35 | М.Н. Аленцев, Л.А. Пахомычева, ИАН СССР, 24, 734(1960).
- | 36 | I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai, *Annalen der Physik*, 7, 342(1961)
- | 37 | Методы расчета оптических квантовых генераторов, Том I. под ред. Б.И. Степанова, "Наука и техника", Минск, 1966.
- | 38 | Б.И. Степанов, Методы расчета оптических квантовых генераторов на органических красителях при монохроматическом возбуждении, (препринт часть I, Институт физики АН БССР, Минск 1968).
- | 39 | Б.И. Степанов, А.Н. Рубинов, Успехи физ. наук, 95, 45(1968).
- | 40 | I. Ketskeméty, L. Kozma, *Acta Phys.Chem.*, 19, 429(1973).
- | 41 | M. Rozwadowski, *Acta Phys.Polon.*, 20, 1005(1961)

- | 42 | H. Leonhardt, L. Gordon, R. Livingston, *J.Phys.Chem.*, 75, 245(1971).
- | 43 | J. Socka, *Acta Phys.Polon.*, A44, 45(1973).
- | 44 | Monique M. Martin, L. Lindquist, *J. Lumin.*, 10, 381(1975).
- | 45 | *Dye Lasers*, edited by F.P. Schäfer (Springer Verlag 1973).
- | 46 | J.E. Selwyn, J.I. Steinfeld, *J.Phys.Chem.*, 76, 762(1972).
- | 47 | Н.А. Кузнецова, В.Н. Нокин, Мат.Всес.конф. Лазеры на осн.орг. красителей, Минск 1975).
- | 48 | Б.И. Степанов, А.Н. Рубинов, В.А. Мостовников, *Acta phys. Chem.*, 20, 207(1974).
- | 49 | A. Dienes, Ch.V. Shank, R.L. Kohn, *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-9, 833(1973).
- | 50 | A.M. Trozzolo, A. Dienes, Ch.V. Shank, *J.Amer.Chem.Soc.*, 96, 4699(1974).
- | 51 | T. Kindt, E. Lippert, W. Rapp, *Z.Naturforsch.*, 27a, 1371(1972).
- | 52 | Å. Bergman, J. Jortner, *J.Lum.*, 6, 390(1973).
- | 53 | Л.Д. Деркачева, В.А. Петухов, Квантовай злэктроніка, 2, 89(1973).
- | 54 | M. Takakusa, U. Itoh, *Optics.Commun.*, 10, 8(1974).
- | 55 | T. Kindt, E. Lippert, Мат.Всес.Конф. Лазеры на осн.орг. красителей, Минск 1975.
- | 56 | J. Olmsted III, *Chem.Phys.Lett.*, 26, 33(1974).
- | 57 | Shimizu Shozo, Setsuo Kashino, Masao Haisa, *Acta Crystallogr.*, B31, 1287(1975).
- | 58 | G.J. Jakatan, R.J. Yuneau, S.G. Schulman, *Anal.Chem.Soc.*, 44, 1044(1972).
- | 59 | G.S. Beddard, Miss Sh. Carlin, R.S. Davidson, *J.C.S. Perkin II*, 262(1977).
- | 60 | I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma, *Acta Phys.Chem.*, 7, 17(1961).
- | 61 | R. Konjević, *Doktorska disertacija* (1977).

- | 62 | I. Ketskeméty, B. Rácz, Zs. Bor, L. Kozma, *Acta Phys. Chem.*, 20, 191(1974).
- | 63 | М.Н. Аленцев, Л.А. Пахомычева, ИАН СССР, сер.физ., 22, 1371(1958).
- | 64 | V. Zanker, H. Rammensee, T. Haibach, *Z.Angew.Phys.*, 10, 357(1958).
- | 65 | V. Zanker, H. Rammensee, *Z.Phys.Chem.*, 26, 168(1960).
- | 66 | Н.А. Рубинов, I. Ketskeméty, L. Kozma, Л.П. Ежова, ЖПС, 20, 810(1974).
- | 67 | A. Kawski, M. Korba, *Postępy fizyki*, 14, 101(1963).
- | 68 | C.A. Parker, W.T. Rees, *Analyst*, 85, 587(1960).
- | 69 | М.И. Янбастыев, ЖПС, 17, 522(1972).
- | 70 | A. Kawski, J. Kukielski, *Z.Naturforsch.*, 25a, 1380(1970).
- | 71 | A. Kawski, B. Polacka, *Z.Naturforsch.*, 17a, 352(1962).
- | 72 | A. Kawski, *Acta Phys.Polon.*, 24, 641(1963)
- | 73 | W. Schmidt, W. Appt, N. Wittekindt, *Z.Naturforsch.*, 27a, 37(1972).
- | 74 | C. Bojarski, J. Dudkiewicz, A. Bujko, *Acta Phys.Chem.*, 20, 267(1974).
- | 75 | I. Ketskeméty, J. Kušba, *Acta Phys.Chem.*, 20, 239(1974).
- | 76 | Ch.V. Shank, *Review of Modern Physics*, 47, 649(1975).
- | 77 | М.И. Дзюбенко, А.Я. Матвеева, И.Г. Наумянко, Опт.Спектроск., 37, 745(1974).
- | 78 | L. Kozma, E. Farkas, I. Ketskeméty, M. Molnár, *Acta Phys.Chem.*, 22, 33(1976).
- | 79 | E. Sahar, D. Treves, *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-13, 962(1977).
- | 80 | Th.G. Pavlopoulos, *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-9, 510(1973).
- | 81 | R.K. Bauer, A. Kowalczyk, M. Berndt, *Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.Math.Astron.Phys.*, 22, 637(1974).

- | 82 | Б.А. Мостовников, А.Н. Рубинов, С.С. Ануфрик, Т.Р. Гиневич,
Б.М. Никитченко, Г.С. Водотыка, ЖПС, 27, 59(1977).
- | 83 | J. Grzywacz, S. Taszner, *Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.
Math.Astron.Phys.*, 25, 447(1977).
- | 84 | G. Weber, F.W.J. Teale, *Trans.Faraday Soc.*, 54, 640(1958).
- | 85 | L. Bewer, C.G. James, R.G. Bewer, F.E. Stafford, R.A. Berg,
G.M. Rosenblatt, *Rew.Sci.Inst.*, 33, 1450(1962).
- | 86 | A. Schmillen, *Z.Phys.*, 135, 294(1953).
- | 87 | A. Kawski, B. Polacka, *Acta Phys.Polon.*, 21, 193(1962).
- | 88 | M.M. Maley, G. Mourou, *Opt.Commun.*, 10, 323(1974).
- | 89 | P.E. Zinsli, *Z.Angew.Math.Phys.*, 23, 1003(1972).
- | 90 | H. Leonhardt, L. Gordon, R. Livingston, *J.Phys.Chem.*,
75, 245(1971).
- | 91 | A. Dienes, R.K. Jain, C. Linn, *Appl.Phys.Lett.*,
22, 632(1973).
- | 92 | J. Perrin, Mlle. Choucron, *C.R.hebd. Séances Acad.Sci.*,
189, 1213(1929).
- | 93 | C. Bojarski, F. Burak, E. Grabowska, L. Kaczynska,
Z.Naturforsch., 28a, 1697(1973).
- | 94 | G.K. Rollefson, R.W. Stoughton, *J.Amer.Chem.Soc.*,
63, 1517(1941).
- | 95 | I. Ketskeméty, J. Dombi, R. Horvai, *Acta Phys.Hung.*,
12, 263(1960).
- | 96 | Ю.Т. Мазуренко, Б.С. Непорент, *Опт.Спектроск.*,
12, 571(1962).
- | 97 | Л.А. Кравцов, А.Н. Рубинов, *Опт.Спектроск.*, 12, 631(1962).
- | 98 | A. Kawski, B. Bartoszewicz, J. Kukielski, *Acta Phys.Polon.*,
A38, 127(1970).
- | 99 | A. Kawski, J. Kukielski, *Z.Naturforsch.*, 25a, 653(1970).
- | 100 | J. Hevesi, L. Kozma, *Acta Phys.Chem.*, 8, 103(1962).
- | 101 | A. Kawski, *Acta Phys.Polon.*, A37, 651(1970).

- | 102 | J. Hevesi, Zs. Rózsa, *Acta Phys.Chem.*, 17, 127(1971)
- | 103 | E. Bálint, J. Hevesi, E. Lehoczky, *Acta Phys.Chem.*, 17, 119(1971).
- | 104 | В.П. Клочков, С.М. Коротков, *Опт.Спектроск.*, 22, 345(1967).
- | 105 | Н.Г. Бахчиев, И.В. Питерская, В.И. Студентов, А.В. Алтайская, *Опт.Спектроск.*, 27, 349(1969).
- | 106 | А.В. Алтайская, Н.Г. Бахчиев, И.В. Питерская, *Опт.Спектроск.*, 27, 1013(1969).
- | 107 | J. Hevesi, L. Kozma, *Опт.Спектроск.*, 32, 891(1972).
- | 108 | K. Černai, B. Rácz, L. Kozma, Zs. Bor, *Acta Phys.Chem.*, 23, 175(1977).
- | 109 | Y.H. Meyer, P. Flamant, *Opt.Commun.*, 9, 227(1973).
- | 110 | С.А. Михнов, В.С. Стрижнев, *ЖПС*, 16, 262(1972).
- | 111 | Ch.V. Shank, A. Dienes, W.T. Silfvast, *Appl.Phys.Lett.*, 17, 307(1970).
- | 112 | А.И. Аристов, В.С. Шевандин, *Опт.Спектроск.*, 42, 201(1977).
- | 113 | R. Konjević, J. Jovičić, N. Konjević, Lj. Ćirković, *Fizika*, 5, 17(1973).
- | 114 | В.А. Алексеев, Л.Н. Денисов, Б.В. Калачев, В.Н. Макаров, А.И. Сонин, *Мат.Всес.Конф. Лазёры на осн.орг. красителей*, Минск 1975.
- | 115 | М.М. Асимов, А.Н. Рубинов, *Опт.Спектроск.*, 41, 451(1976).
- | 116 | Н.А. Борисевич, В.В. Грузинский, *Acta Phys.Chem.*, 19, 327(1973).
- | 117 | А.В. Аристов, Д.А. Ноэловский, М.Б. Левин, А.С. Черкасов, *Опт.Спектроск.*, 43, 118(1977).
- | 118 | Б.С. Непорент, В.Б. Шилов, Г.В. Лукомский, В.В. Крюков, *Acta Phys.Chem.*, 19, 3(1973).
- | 119 | R.L. Kohn, Ch.V. Shank, A. Dienes, *Opt.Commun.*, 7, 309(1973).

- | 120 | C. Lingel, R.L. Kohn, Ch.V. Shank, A. Dienes, *Appl. Optics*, 12, 2939(1973).
- | 121 | В.А. Живнов, И.Ю. Румянцев, В.И. Томин, А.Н. Рубинов, *Opt.Commun.*, 23, 33(1977).
- | 122 | R.K. Jain, A. Dienes, *Spectrosc.Lett.*, 7, 491(1974).
- | 123 | Б.С. Непорент, В.Б. Шилов, Т.В. Лукомский, *Опт.Спектроск.*, 35, 535(1973).
- | 124 | Б.С. Непорент, В.В. Крюков, Т.В. Лукомский, В.Б. Шилов, *Опт.Спектроск.*, 35, 531(1973).
- | 125 | A. Lempicki, H. Samelson, *Appl.Phys.Lett.*, 2, 159(1963).
- | 126 | F.P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze, *Appl.Phys.Lett.*, 9, 306(1966).
- | 127 | W. Schmidt, F.P. Schäfer, *Z.Naturforsch.*, 25a, 1563(1967).
- | 128 | R. Konjević, N. Konjević, *Spectrosc.Lett.*, 6, 177(1973).
- | 129 | A. Baczyński, T. Marszalek, H. Walarys, B. Zyetek, *Acta Phys.Polon.*, A44, 805(1973).
- | 130 | В.В. Грузински , С.В. Давыдов, *ЖПС*, 23, 1009(1975).
- | 131 | H.E. Lessing, E. Lippert, W. Rapp, *Chem.Phys.Lett.*, 7, 247(1970).