

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ СВЕТОВОМ ТУШЕНИИ

Ю. Т. Мазуренко

При освещении люминесцирующего раствора в области полосы люминесценции мощной монохроматической радиацией наблюдается ослабление интенсивности спонтанного излучения, обусловленное вынужденными переходами из возбужденного состояния в основное — «световое тушение люминесценции». Показано, что световое тушение должно существенным образом воздействовать на поляризацию люминесценции. В зависимости от условий возбуждения и наблюдений степень поляризации люминесценции изменяется по мере тушения в пределах от  $1/2$  до единицы, от нуля до единицы и от  $1/2$  до нуля.

Авторы [1], исследуя двухфотонное возбуждение люминесценции растворов сложных молекул, обнаружили, что при достаточно мощном возбуждении зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света перестает быть квадратичной и переходит в линейную. Этот результат авторы [1] объяснили однофотонными вынужденными переходами из возбужденного состояния молекулы на высокие колебательные уровни основного состояния, приводящими к своеобразному явлению «светового тушения» люминесценции. Более непосредственно световое тушение наблюдалось в работе [2], авторы которой, возбуждая люминесценцию по однофотонному механизму гармоникой рубинового лазера, могли осуществлять тушение независимо излучением основной частоты рубина. Аналогичные результаты были получены авторами [3], которые, используя пикосекундную технику, привели независимые подтверждения механизма светового тушения, предложенного в [1].

Цель настоящей работы — обратить внимание на то обстоятельство, что в отличие от обычного тушения тушение светом осуществляется селективно по отношению к ориентациям возбужденных молекул. Воздействие тушащего света на ориентационное распределение возбужденных молекул экспериментально должно проявляться в виде изменения поляризации люминесценции. В частности, как будет показано ниже, при этом в принципе возможна люминесценция со степенью поляризации, превышающей классическое предельное значение  $1/2$ .

Рассмотрим люминесценцию твердого раствора сложных молекул, в котором время вращательной релаксации  $\tau_r$  существенно больше длительности свечения  $\tau_f$ , т. е. практически не происходит поворотов возбужденных молекул. Пусть люминесценция возбуждается поляризованным светом в области первой низкочастотной полосы поглощения, отвечающей тому же электронному переходу, что и люминесценция. Если для поглощения и излучения существует единственное направление дипольного момента перехода (линейный осциллятор), то степень поляризации люминесценции равна  $1/2$  [4]. Пусть на раствор падает также «тушащий» свет с другой длиной волны и, вообще говоря, с другой поляризацией, вызывающий вынужденные переходы из возбужденного состояния в основное. Если длина волны тушащего света расположена в области спектра люминесценции, то все три процесса — поглощение света, спонтанное и вынужденное излучение — характеризуются одним направлением момента

дипольного перехода  $\mu$ . Условия эксперимента можно подобрать таким образом, чтобы вынужденное излучение на частоте возбуждения и поглощение света на «частоте тушения» были несущественны.

Люминесценция раствора может наблюдаться в различных направлениях, через поляризатор. Мы будем обозначать направление электрического вектора возбуждающего света через  $\mathbf{e}_1$ , тушащего света — через  $\mathbf{e}_2$ , а направление электрического вектора люминесценции, выделяемой поляризатором — через  $\mathbf{e}_3$ .

Возбужденные молекулы характеризуются некоторым распределением направлений дипольного момента перехода  $n(\theta, \varphi)$ , зависящим от полярного угла  $\theta$  и азимутального угла  $\varphi$ . Поскольку вращательная диффузия в возбужденном состоянии отсутствует,  $n(\theta, \varphi)$  может быть найдено из следующего кинетического уравнения:

$$\dot{n}(\theta, \varphi) = 3\sigma_a N_a n_g(\theta, \varphi) \cos^2 \alpha - 3\sigma N n(\theta, \varphi) \cos^2 \beta - \frac{1}{\tau} n(\theta, \varphi), \quad (1)$$

где  $N_a$  и  $N$  — плотность потока возбуждающих и тушащих квантов;  $\sigma_a$  и  $\sigma$  — сечения поглощения и вынужденного излучения (тушения) ( $\sigma_a$  и  $\sigma$  — величины, усредненные по хаотическому распределению ориентаций, т. е. экспериментально  $\sigma_a$  может быть найдено непосредственно из спектра поглощения, а  $\sigma$  — по световому тушению люминесценции жидкого раствора, для которого  $\tau_r \ll \tau_f$ );  $\alpha$  и  $\beta$  — углы, которые образуют векторы  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  с дипольным моментом перехода (т. е. с направлением  $\theta, \varphi$ );  $\tau$  — длительность люминесценции в отсутствие светового тушения. При не слишком мощном возбуждении  $n \ll n_g$  и, кроме того, невозбужденные молекулы ориентированы хаотически ( $n_g(\theta, \varphi) = \text{const}$ ). Учитывая эти условия, нетрудно получить из (1) следующее выражение для стационарного ориентационного распределения возбужденных молекул:

$$n(\theta, \varphi) = \frac{3}{2\pi} \frac{\cos^2 \alpha}{1 + 3N\sigma\tau \cos^2 \beta}. \quad (2)$$

Здесь  $n(\theta, \varphi)$  нормировано таким образом, что  $\int n(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1$  при  $N = 0$ .

Направим в ортогональной системе координатных осей вектор  $\mathbf{e}_1$  по оси  $z$  ( $\theta = 0$ ), а вектор  $\mathbf{e}_2$  — либо по оси  $z$ , либо по оси  $x$  ( $\theta = \pi/2$ ,  $\varphi = 0$ ). В первом случае ( $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ ) выражение (2) переходит в следующее:

$$n(\theta, \varphi) = \frac{3}{2\pi} \frac{\cos^2 \theta}{1 + 3N\sigma\tau \cos^2 \theta} \quad (\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2). \quad (3)$$

Если  $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ , то

$$n(\theta, \varphi) = \frac{3}{2\pi} \frac{\cos^2 \theta}{1 + 3N\sigma\tau \sin^2 \theta \cos^2 \varphi} \quad (\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2). \quad (4)$$

Из (2)–(4) следует, что ориентационное распределение существенно образом зависит от интенсивности и поляризации тушащего света. Особенно характерно это проявляется в предельном случае сильного тушения ( $N \rightarrow \infty$ ). Если  $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ , то при  $N \rightarrow \infty$  распределение  $n(\theta, \varphi)$  стремится к изотропному, что приводит к полной деполаризации люминесценции. Если  $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$ , то при сильном тушении сохраняются только молекулы, у которых  $\mu$  лежит в плоскости  $yOz$ , т. е. ориентационное распределение стремится к двумерному. Распределение ориентаций в плоскости  $yOz$  при этом имеет вид  $\cos^2 \theta$ . Следовательно, при  $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$  тушение усиливает анизотропию ориентационного распределения настолько, что для двух направлений наблюдения степень поляризации люминесценции в пределе равна единице.

Интенсивность люминесценции  $I$ , наблюдаемой через поляризатор, который выделяет излучение с направлением электрического вектора  $\mathbf{e}_3$ , пропорциональна выражению

$$I = \int_{\theta, \varphi} n(\theta, \varphi) \cos^2 \gamma \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (5)$$

где  $\gamma$  — угол между  $e_3$  и  $\mu$ . Для трех ортогональных направлений  $e_3$  (по осям  $z, x, y$ )  $\cos^2 \gamma$  принимает значения  $\cos^2 \theta, \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$  и  $\sin^2 \theta \sin^2 \varphi$ . Подставляя эти выражения, а также (3) либо (4) в (5), можно получить зависимость  $I$  от  $N$  для любых комбинаций  $e_1, e_2, e_3$ . Результаты вычислений представлены в табл. 1 в виде зависимостей  $I$  от безразмерного параметра  $s=3N\sigma\tau$ . Там же для сравнения приведена зависимость  $I(s)$  в случае  $\tau_r \ll \tau_f$ , имеющая вид обычной формулы Штерна—Фольмера. Аналитические выражения проиллюстрированы рис. 1, где показаны кривые тушения, т. е. зависимости  $I(s)$ , приведенные к единице при  $s=0$ . Нетрудно видеть, что кривые тушения твердых растворов существенно отличаются от «обычной» кривой (ответающей случаю  $\tau_r \ll \tau_f$ ) и меняют свою форму при изменении относительной ориентации  $e_1, e_2, e_3$ . Если люминесценция наблюдается в некотором направлении ( $x, y$  или  $z$ ) при двух положениях анализатора  $m$  и  $n$ , то степень ее поляризации  $P$  равна

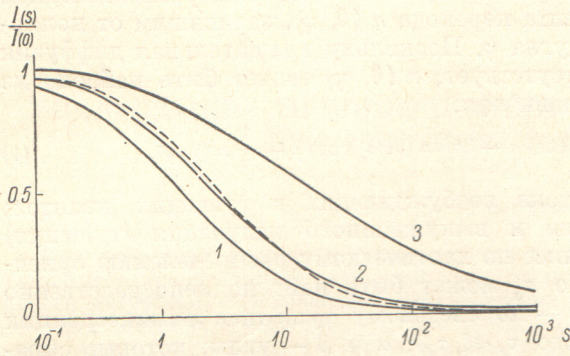


Рис. 1. Кривые светового тушения люминесценции.

Номера кривых соответствуют следующим комбинациям направлений  $e_1, e_2, e_3$  соответственно: 1 —  $z, z, z$ ; 2 —  $z, z, x$ , либо  $z, z, y$ , либо  $z, x, x$ ; 3 —  $z, x, z$ , либо  $z, x, y$ . Штриховая линия — случай  $\tau_r \ll \tau_f$ .

где  $\gamma$  — угол между  $e_3$  и  $\mu$ . Для трех ортогональных направлений  $e_3$  (по осям  $z, x, y$ )  $\cos^2 \gamma$  принимает значения  $\cos^2 \theta, \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$  и  $\sin^2 \theta \sin^2 \varphi$ . Подставляя эти выражения, а также (3) либо (4) в (5), можно получить зависимость  $I$  от  $N$  для любых комбинаций  $e_1, e_2, e_3$ . Результаты вычислений представлены в табл. 1 в виде зависимостей  $I$  от безразмерного параметра  $s=3N\sigma\tau$ . Там же для сравнения приведена зависимость  $I(s)$  в случае  $\tau_r \ll \tau_f$ , имеющая вид обычной формулы Штерна—Фольмера. Аналитические выражения проиллюстрированы рис. 1, где показаны кривые тушения, т. е. зависимости  $I(s)$ , приведенные к единице при  $s=0$ . Нетрудно видеть, что кривые тушения твердых растворов существенно отличаются от «обычной» кривой (ответающей случаю  $\tau_r \ll \tau_f$ ) и меняют свою форму при изменении относительной ориентации  $e_1, e_2, e_3$ . Если люминесценция наблюдается в некотором направлении ( $x, y$  или  $z$ ) при двух положениях анализатора  $m$  и  $n$ , то степень ее поляризации  $P$  равна

$$P = \frac{I_m - I_n}{I_m + I_n}. \quad (6)$$

Учитывая полученные выше выражения для интенсивностей люминесценции  $I(s)$ , нетрудно видеть, что степень поляризации  $P$  должна зависеть от условий возбуждения, направления наблюдения и от  $N$ . Эти зависимости легко получить, подставляя в (6) формулы табл. 1. Аналитические выражения здесь не приводятся из-за их громоздкости, графики зависимостей  $P(s)$  показаны на рис. 2. Остановимся на характерных особенностях этих зависимостей (табл. 2). Если  $e_1 \parallel e_2$ , то распределение  $n(\theta, \varphi)$  при любом  $N$  осесимметрично, поэтому излучение характеризуется одним значением степени поляризации, которое при тушении изменяется от  $1/2$  до нуля. При  $e_1 \perp e_2$  поляризация люминесценции различна для трех направлений наблюдения. В направлении наблюдения, совпадающем с  $e_2$ , значение  $P=1/2$  сохраняется при любом  $N$ . В двух перпендикулярных направлениях степень поляризации, первоначально равная нулю и  $1/2$ , по мере тушения увеличивается, асимптотически приближаясь к единице,

Таблица 1

Зависимость интенсивности люминесценции от параметра  $s=3N\sigma\tau$ . Электрический вектор возбуждающего света  $e_1$  направлен по оси  $z$

Направление $e_2$ (тушение)	Направление $e_3$ (наблюдение)	$I(s)$	Предельные величины	
			$s=0$	$s \rightarrow \infty$
$z$	$z$	$\frac{1}{s} - \frac{3}{s^2} + \frac{3}{s^{5/2}} \arctg s^{1/2}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{1}{s}$
$z$	$x, y$	$\left. \begin{aligned} &\frac{1}{s} + \frac{3}{2s^2} - \frac{3(s+1)}{2s^{5/2}} \arctg s^{1/2} \\ &-\frac{5}{8s} - \frac{3}{8s^2} + \frac{3(s+1)^2}{8s^{5/2}} \arctg s^{1/2} \end{aligned} \right\}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{s}$
$x$	$x$		$\frac{1}{5}$	$\frac{3\pi}{16s^{1/2}}$
$x$	$y$		$\frac{1}{5}$	$\frac{3\pi}{16s^{1/2}}$
$x$	$z$	$3 \left[ -\frac{5}{8s} - \frac{3}{8s^2} + \frac{3(s+1)^2}{8s^{5/2}} \arctg s^{1/2} \right]$	$\frac{3}{5}$	$\frac{9\pi}{16s^{1/2}}$
	$\tau_r \ll \tau_f$	$\frac{1}{3+s}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{s}$

так что в пределе при  $N \rightarrow \infty$  излучение становится полностью поляризованным.

Таким образом, присущая световому тушению анизотропность должна иметь достаточно отчетливые экспериментальные проявления двух типов: в виде характерной формы кривых тушения люминесценции, а также в виде поляризующего и деполяризующего действия тушащего света.

В связи с изложенным отметим ряд обстоятельств, которые могут оказаться существенными в экспериментальных исследованиях люминесценции при мощном возбуждении.

Время ориентационной релаксации  $\tau_r$  жидких растворов при комнатной температуре имеет порядок  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  сек., а длительность их люминесценции  $\tau_f \sim 10^{-8}$ – $10^{-9}$  сек., т. е., как указывалось,  $\tau_r \ll \tau_f$ . Однако, поскольку при световом тушении (как и при обычном тушении)  $\tau_f$  укорачивается, соотношение  $\tau_r$  и  $\tau_f$  может измениться на обратное ( $\tau_r > \tau_f$ ), при этом

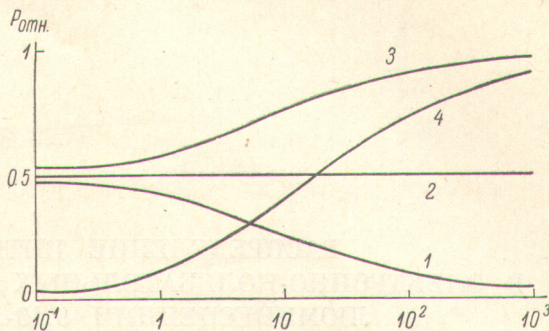


Рис. 2. Зависимость поляризации люминесценции от интенсивности тушения.

Номера кривых соответствуют следующим комбинациям направлений  $e_1$ ,  $e_2$  и направления наблюдения соответственно: 1 — z, z, x либо z, z, y; 2 — z, x, x; 3 — z, x, y; 4 — z, x, z.

Таблица 2

Некоторые характеристики поляризации люминесценции  $P(s)$  при световом тушении. Электрический вектор возбуждающего света  $e_1$  направлен по оси z.

Направление $e_2$ (тушащий свет)	Направление наблюдения	Степень поляризации $P(s)$
z	z	$P(s) = 0$
z	x, y	$P(0) = \frac{1}{2}$
		$P(\infty) = 0$
x	x	$P(s) = \frac{1}{2}$
		$P(0) = \frac{1}{2}$
x	y	$P(0) = \frac{1}{2}$
		$P(\infty) = 1$
x	z	$P(0) = 0$
		$P(\infty) = 1$

рассмотренные выше поляризационные явления станут существенными. Следовательно, даже в жидких растворах при большой интенсивности светового тушения его количественное описание по аналогии с обычным тушением может оказаться неверным.

Поляризующее действие светового тушения может, кроме того, исказить экспериментальные результаты в исследовании поляризации люминесценции, возбуждаемой при двухфотонном поглощении света.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что с помощью светового тушения в принципе можно получить значительно большую анизотропность ориентационного распределения возбужденных молекул, чем при простом возбуждении люминесценции поляризованным светом. Такого рода прием, по-видимому, повысит чувствительность метода исследования вращения движения молекул по деполяризации их люминесценции.

Автор благодарен П. П. Феофилову за полезное обсуждение результатов работы.

#### Литература

- [1] М. Д. Галанин, Б. И. Кирсанов, З. А. Чижикова. Письма в ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [2] P. Peretti, P. Ranson. Compt. Rend. Acad. Sci., 270B, 757, 1970.
- [3] D. J. Bradley, T. Morrow, M. S. Petty. Opt. Communicat., 2, 1, 1970.
- [4] П. П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Физматгиз, М., 1959.

Поступило в Редакцию 8 февраля 1972 г.