

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

В. Л. Богданов, В. П. Клочков и Б. С. Непорент

Нами было исследовано воздействие излучения, нерезонансного по отношению к переходу $S_0 \rightarrow S^*$, на выход флуоресценции паров нескольких органических соединений (β -нафтиламин (I), антрацен (II), фенантрен (III), 3-монометиламинофталиимид (IV), 3,6-диамино-N-метилфталиимид (V)). Флуоресценция возбуждалась излучением (U_e) второй гармоники рубинового лазера, добротность которого модулировалась парами Си-фталацианина [1]. Длительность импульсов составляла 15—20 нсек. Для тушения флуоресценции использовалось основное излучение (U_q) рубинового лазера. Лазерный пучок (оба излучения U_e и U_q) фокусировался линзой в камеру с парами исследуемых веществ сечением около 3 мм². При этом достигалась плотность энергий $U_q \sim 500$ Мвт/см² и $U_e \sim 30$ Мвт/см². Даже при мощности $U_q \sim 500$ Мвт в наших условиях не происходило двухфотонного возбуждения флуоресценции. Варьирование плотностей U_q и U_e осуществлялось непросветляющимися светофильтрами. Энергия лазерного импульса контролировалась калориметром.

Плотность возбуждающего излучения U_e поддерживалась на уровне ~ 1 Мвт/см². При этих условиях интенсивность флуоресценции линейно зависит от U_e . Флуоресценция регистрировалась в направлении, перпендикулярном к направлению возбуждающего света кварцевым спектрографом ИСП-66 либо осциллографом С1-11. Приемником излучения служил фотоумножитель ЭЛУ-ФТ. Рассеянное излучение исключалось светофильтрами, а при работе с фотоумножителем — монохроматором.

Наиболее сильное тушение флуоресценции полем U_q наблюдалось у веществ I и V: при плотности поля $U_q \sim 500$ Мвт/см² флуоресценция паров этих веществ ослаблялась в 5—6 раз. Флуоресценция II и III тушится заметно слабее (у III в 1,8 раза при $U_q \sim 500$ Мвт/см² и у II — в 1,3 раза при $U_q \sim 50$ Мвт/см²). Не наблюдалось практически тушения флуоресценции вещества IV, характеризующегося чрезвычайно низким квантовым выходом флуоресценции τ и малой длительностью возбужденного состояния τ .

Отсутствие тушения излучением короткоживущих молекул IV позволяет предположить, что это тушение связано с воздействием квантов тушащей радиации на возбужденные молекулы. Действительно, совместное тушение паров излучением U_q и кислородом показало, что эти процессы конкурируют. Повышение температуры паров, вызывающее (особенно у молекул I) уменьшение длительности возбужденных состояний, приводит также к уменьшению степени тушения.

Наблюдающееся тушение излучением может быть объяснено гибелью возбужденных состояний S^* вследствие возрастания вероятности перехода без излучения при увеличении запаса колебательной энергии возбужденных молекул [2, 3], которое достигается в результате поглощения тушащей радиации U_q с быстрой конверсией поглощенной энергии U_q в колебательную состояния S^* . В растворах такие переходы без излучения гасятся вследствие стабилизации возбужденных молекул [4—6]. Действительно, опыт показал, что растворы I—III в пределах ошибок не испытывают в аналогичных условиях тушения излучением.

Тушение излучением растворов других веществ, наблюдавшееся в работах [7—13], связывается авторами этих работ либо с вынужденным излучением на частоте U_q , либо с поглощением из возбужденного состояния с последующей безызлучательной дезактивацией.

Предполагаемый механизм тушения флуоресценции паров требует соблюдения соотношения

$$\varphi_0/\varphi = 1 + \tau\sigma^*U_q, \quad (1)$$

следующего из кинетического уравнения. Здесь φ_0 , φ — интенсивности флуоресценции паров, σ^* — сечение поглощения из возбужденного состояния. Опыт показывает, что (1) не описывает полностью экспериментальную зависимость φ_0/φ от U_q . Если при $U_q < 100$ Мвт/см² φ_0/φ растет линейно с увеличением U_q , то при высоких значениях U_q наблюдается отступление от линейности, свидетельствующее об уменьшении эффективности тушения. Кроме того, при тушении флуоресценции паров излучением практически не наблюдается изменения формы импульса флуоресценции, хотя эта длительность значительно сокращается уже при более слабом тушении кислородом.

Эти особенности тушения излучением могут быть объяснены либо «прожиганием щели» в спектре поглощения из возбужденного состояния при действии поля U_q [14—17], либо возвратом части молекул во флуоресцирующее состояние из триплетного (или иного метастабильного) состояния, достигаемого после поглощения молекулой излучения U_q [19], либо же возбуждением молекул электронами, которые могут появиться в результате многоквантовой ступенчатой ионизации.

Детальное обсуждение всех полученных результатов будет дано в более подробной статье.

- [1] В. П. Клочков, В. Л. Богданов, Б. С. Непорент. Письма в ЖЭТФ, 13, 47, 1971; Опт. и спектр., 30, 1088, 1971; В. П. Клочков, В. Л. Богданов. Ж. прикл. спектр., 19, 1014, 1973.
- [2] Б. С. Непорент. ЖФХ, 21, 1111, 1947.
- [3] Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 1, 536, 1956.
- [4] Б. С. Непорент. ЖФХ, 24, 1219, 1950.
- [5] Б. С. Непорент, В. П. Клочков, О. А. Мотовилов. ЖФХ, 29, 305, 1956.
- [6] Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, В. А. Лавров, С. М. Коротков. Опт. и спектр., 13, 32, 1962.
- [7] М. Д. Галанин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова. Письма в ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [8] P. Peretti, P. Ranson. Compt. Rend., 270B, 757, 1970; Opt. Comm., 3, 62, 1971.
- [9] D. J. Bradley, T. Morrow, M. S. Petty. Opt. Comm., 2, 1, 1970.
- [10] I. Wieder. Appl. Phys. Lett., 21, 318, 1972.
- [11] В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1122, 1972; Опт. и спектр., 33, 258, 1972.
- [12] D. J. Bradley, M. H. R. Hutchinson, H. Koetser, T. Morrow, G. H. C. New, M. S. Petty. Proc. Roy. Soc., 328A, 97, 1972.
- [13] S. Morry, D. Leupold, R. König. Opt. Comm., 6, 394, 1972.
- [14] B. H. Soffer, V. B. McFarland. Appl. Phys. Lett., 8, 166, 1966.
- [15] C. R. Giuliano, L. D. Hess. Appl. Phys. Lett., 9, 196, 1966.
- [16] M. L. Spaeth, W. R. Sooy. J. Chem. Phys., 48, 2315, 1968.
- [17] G. Mourou, B. Drouin, M. M. Denariez-Roberge. Opt. Comm., 8, 56, 1973.
- [18] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 35, 832, 1973.

Поступило в редакцию 28 декабря 1973 г.

УДК 535.37+538.61

МОДУЛЯЦИЯ СЛАБЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Е. Л. Франкевич, Б. М. Румянцев и В. И. Лесин

Скорость многих процессов с участием возбужденных состояний в молекулярных кристаллах определяется принципом сохранения спина системы. В условиях, когда энергии состояний с различной мультиплетностью близки друг к другу, внешнее магнитное поле может индуцировать интеркомбинационные переходы между ними, что проявляется во влиянии поля на скорость процессов, зависящих от заселенности этих состояний (фотопроводимость, триплет-триплетная аннигиляция) [1-3].

Возбужденный комплекс с переносом заряда между соседними молекулами представляет систему двух спинов, которая может находиться в синглетном или триплетном состояниях, причем сравнительно слабое взаимодействие между донорным и акцепторным компонентами комплекса позволяет предполагать возможность смешивания этих состояний слабым магнитным полем.

Мы исследовали флуоресценцию возбужденных комплексов на поверхности молекулярных кристаллов, интенсивность которой является прямой мерой заселенности возбужденных состояний, и влияние на нее магнитного поля. Для комплексов с участием молекул рубрена впервые обнаружено тушение интенсивности флуоресценции на 25% в поле $H=100$ э.

Изучалась флуоресценция кристаллов рубрена с размерами не более 100 мкм, полученных из раствора в бензоле, а также выращенных в газовой фазе в атмосфере гелия. Образцы возбуждались в полосе поглощения рубрена ($500 \geq \lambda \geq 350$ нм). Спектр флуоресценции изучался на спектрофлуориметре с разрешением 6 нм. Образец помещался в магнитное поле соленоида или электромагнита с сердечником. Использование образцов в виде мелких кристаллов позволяло создать условия, когда значительная доля синглетных экситонов, возбуждаемых светом в объеме образца, достигала поверхности кристаллов и взаимодействовала с находящимися там молекулами акцептора. Измерения проводились при комнатной температуре, интенсивность флуоресценции была прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего света в использо-