

НЕЛИНЕЙНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПРОСВЕТЛЕНИЕ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко, С. И. Воронцова
и М. А. Тер-Погосян

В ряде работ было показано, что мощное световое возбуждение люминесценции растворов красителей приводит в общем случае к нелинейным зависимостям интенсивности люминесценции от интенсивности падающего света. Нелинейность люминесценции может быть обусловлена, как нелинейным (двухфотонным) поглощением света, так и взаимодействием излучения с возбужденными молекулами, приводящим к световому тушению люминесценции [1]. В работе [2] люминесценция красителей исследовалась при мощном возбуждении в области максимума полосы излучения раствора, при этом наряду с сильным световым тушением люминесценции была получена дополнительная существенная нелинейность, интерпретированная в [2], как следствие двухфотонного возбуждения молекулы при большой вероятности двухфотонного перехода. Большие значения вероятности двухфотонного перехода были объяснены в [2] тем, что этот процесс в условиях опыта является почти резонансным по отношению к первому возбужденному уровню молекулы. В настоящей работе механизм, предложенный в [2], исследован при измерении в одинаковых условиях нелинейной

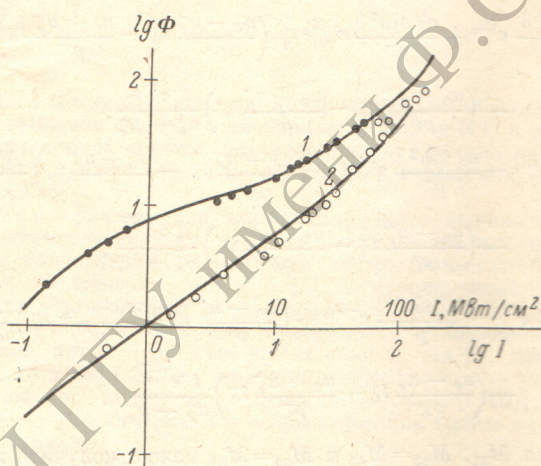


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции метиленового голубого от интенсивности возбуждающего света.

1 — раствор в изопропаноле, 2 — раствор в изопропаноле с добавлением KI. Сплошные линии — углы, рассчитанные зависимости по формуле (1). Точки — экспериментальные значения.

Для объяснения нелинейности люминесценции и нелинейного поглощения света. Исследовано также влияние обычного тушения на рассматриваемые нелинейные зависимости люминесценции и поглощения.

При учете линейного поглощения, квадратичного поглощения света и вынужденного излучения (приводящего к тушению люминесценции) зависимость интенсивности люминесценции Φ от плотности потока квантов падающего света I определяется выражением [2]

$$\Phi \sim \frac{I(\sigma_{01} + \delta I)}{1 + I(\sigma_{01} + \sigma_{10})\tau}, \quad (1)$$

где σ_{01} , σ_{10} — сечения вынужденных переходов с поглощением и излучением света, δ — сечение двухфотонного поглощения ($\text{см}^2 \cdot \text{сек.}$), τ — длительность свечения при слабом возбуждении. Формула (1) справедлива при условии $I\delta \ll \sigma_{10}$. В условиях наших опытов, кроме того, $\sigma_{10} \gg \sigma_{01}$. Можно показать, что при тех же условиях связь между оптическим пропусканием раствора T и интенсивностью света I определяется выражением

$$I = a \frac{1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^b}{\left(\frac{T_0}{T}\right)^b - T}, \quad (2)$$

где T_0 — пропускание раствора для слабых световых потоков,

$$a = \frac{\sigma_{01}}{\delta}, \quad b = \left[\frac{\sigma_{01}(\sigma_{01} + \sigma_{10})\tau}{\delta} - 1 \right]^{-1}.$$

Из выражений (1) и (2) видно, что нелинейности люминесценции, интерпретированные в [2], как следствие сильного двухфотонного поглощения должны проявляться также и в зависимостях оптического пропускания от интенсивности света. Кроме того, характер нелинейностей в зависимостях (1) и (2) должен изменяться при изменении времени жизни возбужденного состояния τ .

Измерения люминесценции и пропускания были проведены для раствора метиленового голубого в изопропиловом спирте, максимум спектра люминесценции которого приблизительно соответствует длине волны излучения рубинового лазера. Изменения интенсивности люминесценции раствора при возбуждении рубиновым лазером с модулированной добротностью определялись по методике, описанной в [2]. Поглощение излучения рубинового лазера в растворе измерялось обычным методом. Изменение длительности свечения раствора достигалось при тушении люминесценции

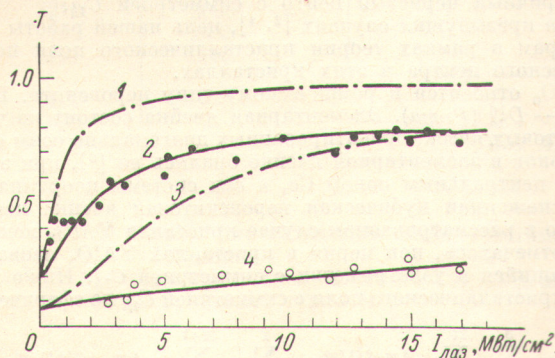


Рис. 2. Зависимость оптического пропускания раствора метиленового голубого от интенсивности возбуждающего света.

2 и 4 — расчет по формуле (2) для раствора в изопропанолe и для того же раствора с добавлением KI соответственно; 1 и 3 — расчет для тех же условий без учета двухфотонного поглощения. Точки — экспериментальные значения.

подистым калием. При насыщении раствора тушителем выход люминесценции и соответственно τ уменьшались в 6 раз. На рис. 1 и 2 показаны измеренные зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света, а также зависимости пропускания раствора от интенсивности падающего света при двух значениях τ , отличающихся в 6 раз. Для сопоставления полученных зависимостей с рассмотренной выше схемой процесса был проведен расчет интенсивности люминесценции и пропускания по формулам (1) и (2). При этом величина $\sigma_{01} = 3.9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ определялась по спектру поглощения, $\tau = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ сек.}$ (без тушителя по данным [3]). Сечение тушения $\sigma_{10} \approx 4.2 \cdot 10^{-16}$ было определено в [2] из кривых $\Phi(I)$ в области малых интенсивностей. Условия симметрии и нормировки спектров поглощения и излучения дают возможность сопоставить величину σ_{10} с сечением в максимуме спектра поглощения, которое равно $3.4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, т. е. соответствует σ_{10} . Сечение двухфотонного поглощения $\delta = 1.3 \cdot 10^{-43} \text{ см}^4 \text{ сек.}$ было принято тем же, что и определенное в работе [2] из анализа кривой $\Phi(I)$. Как видно из рис. 1 и 2, практически при задании единственного параметра (δ) вычисленные зависимости хорошо соответствуют экспериментальным данным по люминесценции и поглощению раствора при двух значениях τ . Этот результат подтверждает выдвинутое в [2] предположение о существовании интенсивного двухфотонного поглощения в области резонанса с низкочастотным разрешенным оптическим переходом в сложной молекуле. Результаты, аналогичные полученным, наблюдались нами и для других растворов тиазиновых красителей.

Литература

- [1] М. Д. Г а л а н и н, Б. И. К и р с а н о в, З. А. Ч и ж и к о в а. Письма в ЖЭТФ, 9, 502, 1969.
- [2] V. V. D a n i l o v, Ju. T. M a z u r e n k o, S. J. V o r o n t s o v a. Opt. commun., 9, 283, 1973.
- [3] Т. М. В е м б е р, А. С. Ч е р к а с о в. ЖТЭХ, 7, 398, 1971.

Поступило в Редакцию 26 марта 1974 г.