

УДК 535.372 : 547.672

ИСКАЖЕНИЕ ФОРМЫ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ АНТРАЦЕНА В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕНСИВНОГО СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Г. А. Абажков, С. А. Воробьев, В. Ф. Пикельни и А. П. Симонов

Исследовано изменение формы спектра флуоресценции разреженных паров антрацена в присутствии интенсивного невозбуждающего молекулы в основном состоянии светового излучения. Наблюдаемые изменения спектра объясняются увеличением среднего запаса колебательной энергии возбужденных молекул в результате поглощения ими одного или более квантов невозбуждающего излучения.

Мощное фотовозбуждение молекул органических соединений в растворах, а также воздействие на возбужденные молекулы интенсивным невозбуждающим излучением приводит к тушению флуоресценции в результате наведенного поглощения возбуждающего излучения [1-4] или в результате вынужденного искращения флуоресценции на частоте тушащего излучения [5-7]. Переход к газовой фазе открывает новые возможности для исследования этих явлений, поскольку позволяет исключить или контролировать влияние среды и изучать процессы в изолированных молекулах. Световое тушение обнаружено и изучено в работах [8-11]. Основное внимание в них уделено изменениям интенсивности флуоресценции при световом тушении и значительно меньше изменениям формы спектра флуоресценции [4, 12]. Исследование формы спектра флуоресценции молекул в газовой фазе в интенсивных световых полях, вызывающих или не вызывающих ее световое тушение, несомненно может дать новую информацию о природе и механизмах процессов, протекающих в таких условиях.

В настоящей работе изучено существенное изменение формы спектра флуоресценции паров антрацена в присутствии интенсивного невозбуждающего излучения. Хорошо известно, что в определенных условиях пары антрацена обладают спектром с хорошо выраженной колебательной структурой [12, 13], что благоприятствует наблюдению искажений его формы.

Возбуждение флуоресценции паров антрацена осуществлялось импульсами излучения третьей гармоники ($\lambda_0 = 355$ нм) лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом. В качестве интенсивного тушащего излучения использовалось невозбуждающее излучение основной частоты ($\lambda_1 = 1064$ нм) или второй гармоники ($\lambda_2 = 532$ нм), а также возбуждающее излучение ($\lambda_1 = \lambda_2 = 355$ нм). Плотность мощности возбуждающего излучения в различных экспериментах варьировалась в диапазоне 0.01—10 МВт/см², невозбуждающего — в диапазоне 1—70 МВт/см². Эксперименты проводились с парами антрацена при температурах 400—500 К и давлениях 0.05—1.0 тор. Спектр флуоресценции регистрировался системой, состоящей из монохроматора МДР-3 (или ДМР-4), фотоумножителя ЭЛУ-ФТС, интегратора типа PAR Voxcar, Integrator, Model 160 и запоминающего осциллографа С8-11. Скорость сканирования спектра

монохроматором составляла 0.8 нм/с. Сигнал флуоресценции усреднялся по 10—30 импульсам при работе лазера в периодическом режиме с частотой повторения импульсов 10—15 Гц. Такой способ регистрации позволял уверенно фиксировать изменения формы спектра флуоресценции в присутствии интенсивного светового излучения; благодаря усреднению сигналов достигалась хорошая повторяемость результатов при спектральном разрешении 2—5 нм, достаточном для разрешения основной колебательной структуры спектра флуоресценции антрацена.

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции разреженных паров антрацена в присутствии и в отсутствие дополнительного интенсивного излучения с длиной волны $\lambda_r = 1064$ нм. Из сравнения кривых 1, 2 и 3 видно, что при увеличении плотности мощности излучения с $\lambda_r = 1064$ нм проис-

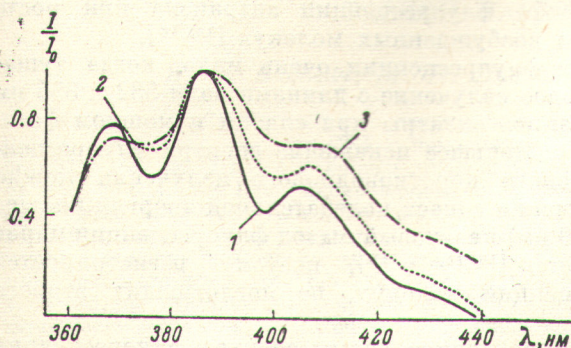


Рис. 1. Спектры флуоресценции паров антрацена при возбуждении излучением третьей гармоники (355 нм) лазера на ИАГ с неодимом при плотности мощности возбуждения 2 МВт/см².

1—3 — спектры флуоресценции паров при температуре 430 К и давлении ≈ 0.25 тор в отсутствие излучения с длиной волны 1064 нм (1) и в присутствии этого излучения с мощностями 7 и 60 МВт/см² (2 и 3 соответственно). Все спектры нормированы на величину наиболее интенсивного максимума флуоресценции (386 нм).

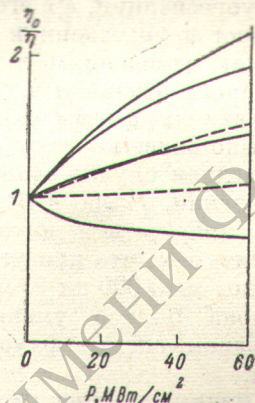


Рис. 2. Зависимость функции тушения τ_0/τ от интенсивности тушащего излучения P для различных участков спектра флуоресценции паров антрацена при температуре 430 К и давлении ≈ 0.25 тор.

Интегральное по спектру тушение флуоресценции при $P = 60$ МВт/см² составляет 1.4 раза.

ходит размытие колебательной структуры спектра флуоресценции — характерное изменение спектра, которое наблюдается при увеличении температуры паров или при уменьшении длины волны возбуждающего излучения в отсутствие интенсивного тушащего излучения [12, 13]. Увеличение диффузности спектра флуоресценции можно объяснить ростом среднего запаса колебательной энергии возбужденных молекул в результате поглощения ими одного или нескольких квантов излучения с $\lambda_r = 1064$ нм. Эксперименты проводились с достаточно разреженными парами, когда время свободного пробега молекул составляет не менее 10 нс, так что за время жизни молекулы в возбужденном состоянии ≈ 5 нс [16] практически нет столкновительного межмолекулярного перераспределения энергии возбуждения. Однако спектры флуоресценции в условиях светового тушения (кривые 2 и 3) заметно отличаются от спектров разреженных паров при возбуждении более коротковолновым излучением четвертой гармоники лазера ($\lambda_r = 266$ нм) или других длин волн [12, 13]. Это означает, что увеличение среднего запаса колебательной энергии возбужденных молекул антрацена в результате поглощения ими тушащего излучения с $\lambda_r = 1064$ нм не эквивалентно увеличению равновесной или эффективной температуры возбужденных молекул. В данном случае флуоресцируют, по-видимому, два или более ансамбля молекул, имеющих различные эффективные температуры в возбужденном состоянии [13] в за-

висимости от того, когда данная молекула испустила квант флуоресценции: до или после поглощения одного или более квантов излучения с $\lambda_t = 1064$ нм и последующей термализации.

Искажение спектра флуоресценции приводит к тому, что функция светового тушения τ_0/η (τ_0 и η — относительные интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушащего излучения) зависит от длины волны в спектре флуоресценции. На рис. 2 приведены зависимости τ_0/η от интенсивности P тушащего излучения с $\lambda_t = 1064$ нм для максимумов в спектре флуоресценции с длинами волн 367, 386, 407 и 430 нм (кривые 1, 2, 3 и 4) и минимумов с длинами волн 376 и 398 нм (кривые 5 и 6). Видно, что тушение минимумов в спектре флуоресценции слабее, чем тушение максимумов, т. е. диффузность спектра при тушении увеличивается. Интенсивность тушения в среднем уменьшается с ростом длины волны в спектре флуоресценции, а в его крайней длинноволновой области наблюдается даже рост флуоресценции (рис. 2, кривая 4). Качественно это также соответствует изменениям в спектре флуоресценции антрацена при росте запаса колебательной энергии возбужденных молекул [12, 13].

Искажение формы спектра флуоресценции очень мало, когда тушащим было более коротковолновое излучение с длинами волн 532 и 355 нм (в последнем случае сравнивались спектры при слабом и мощном фотовозбуждении, $P \approx 60$ МВт/см²). Меньшее искажение спектра флуоресценции в присутствии интенсивного коротковолнового излучения можно объяснить тем, что при увеличении запаса колебательной энергии больше величины $\approx 13\ 000$ см⁻¹ (λ_v 250 нм) квантовый выход флуоресценции паров антрацена быстро уменьшается [13-15, 17, 18], поэтому регистрируется в основном спектр флуоресценции молекул, не поглотивших второго кванта.

По-видимому, значительное изменение формы спектра флуоресценции паров органических соединений следует ожидать лишь при использовании достаточно длинноволнового тушащего излучения, когда увеличение запаса колебательной энергии молекул, поглотивших квант тушащего излучения, не слишком велико.

Литература

- [1] G. A. Abakumov, A. P. Simonov, V. V. Fadeev, L. A. Khartanov, R. V. Khokhlov, A. S. Sakharov. *Opto-Electronics*, 2, 235, 1970.
- [2] I. Wieder. *Appl. Phys. Lett.*, 21, 318, 1972.
- [3] А. Д. Дасько, Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко. *Ж. прикл. спектр.*, 28, 227, 1973.
- [4] Г. А. Абакумов, С. А. Воробьев, А. П. Симонов, В. В. Фадеев. *Квантовая электроника*, 1, 1829, 1974.
- [5] М. Д. Галанин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова. *Письма ЖЭТФ*, 9, 502, 1969.
- [6] P. Peretti, P. Ranson. *Compt. Rend.*, 270B, 757, 1970.
- [7] В. В. Давылов, Ю. Т. Мазуренко. *Опт. и спектр.*, 33, 258, 1972.
- [8] В. Л. Богданов, В. П. Ключков, Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 37, 375, 1974.
- [9] В. Л. Богданов, В. П. Ключков, Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 38, 888, 1975.
- [10] В. Л. Богданов, Б. С. Непорент, В. П. Ключков. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 39, 2285, 1975.
- [11] В. Л. Богданов. *Автореф. канд. дисс. Л.*, 1976.
- [12] В. В. Грузинский, Н. А. Борисевич. *Опт. и спектр.*, 15, 457, 1963.
- [13] Н. А. Борисевич. *Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе*. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [14] Б. С. Непорент. *ЖФХ*, 21, 111, 1947.
- [15] Н. А. Борисевич, Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 1, 536, 1956.
- [16] W. R. Ware, P. T. Cunningham. *J. Chem. Phys.*, 43, 3826, 1965.
- [17] U. Laor, J. C. Hsieh, P. K. Ludwig. *Chem. Phys. Lett.*, 22, 150, 1973.
- [18] G. S. Beddard, G. R. Fleming, O. L. J. Gijzeman, G. Porter. *Proc. Roy. Soc. London*. A340, 519, 1974.

Поступило в Редакцию 6 июня 1977 г.