

О СВЕТОВОМ ТУШЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКОВ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. А. Абакумов, Ю. М. Анисимов, С. А. Воробьев, В. Ф. Пичельни
и А. П. Симонов

Изучена зависимость фактора светового тушения флуоресценции паров POPOP, TOROT и α -NPO от длины волны в спектре флуоресценции при использовании в качестве возбуждающего и тушащего излучений соответственно излучений 3-й (355 нм) и 2-й (532 нм) гармоник лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом. Уменьшение величины фактора тушения на краях спектра интерпретировано на основе простой модели, учитывающей расширение спектра флуоресценции при увеличении запаса колебательной энергии молекул в электронном возбужденном состоянии.

Известно, что под действием интенсивного, невозбуждающего молекулы в основном состоянии лазерного излучения может иметь место тушение флуоресценции сложных органических молекул в газовой фазе [1-5], характеризуемое обычно фактором светового тушения $\varphi = I_0/I$, где I_0 и I — интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии невозбуждающего (тушащего) излучения. Зависимость величины фактора тушения от длины волны в спектре флуоресценции содержит, очевидно, новую информацию о фотофизических и фотохимических процессах, протекающих при взаимодействии возбужденных молекул с интенсивными световыми полями, однако до сих пор она почти не исследовалась.

Изменение величины φ по спектру флуоресценции означает изменение его формы в условиях светового тушения. Как известно, форма спектра флуоресценции паров органических соединений зависит от запаса колебательной энергии U флуоресцирующих молекул [6, 7]. Очевидно, что распределение по U возбужденных молекул при поглощении тушащего излучения изменяется и, следовательно, также должна наблюдаться спектральная зависимость фактора тушения φ . Спектр флуоресценции в общем случае можно представить в виде суммы спектров флуоресценции двух ансамблей молекул A и A_1 , соответственно не поглотивших и поглотивших квант тушащего излучения. При этом форма спектра флуоресценции в условиях светового тушения может изменяться за счет появления флуоресценции молекул ансамбля A_1 , а также в результате изменения формы спектра флуоресценции молекул ансамбля A благодаря изменению в пределах этого ансамбля распределения молекул по U . Спектральная зависимость φ может целиком определяться последним фактором, если квантовый выход флуоресценции молекул быстро уменьшается с ростом U и свечением молекул, поглотивших квант тушащего излучения, можно пренебречь. В этом случае зависимость φ от длины волны флуоресценции λ можно записать в виде

$$\varphi(\lambda) = \frac{\int J(\lambda, U) \rho(U) dU}{\int J(\lambda, U) \rho_q(U) dU}, \quad (1)$$

где $J(\lambda, U)$ — вероятность флуоресцентного перехода на длине волны λ возбужденных молекул при запаса колебательной энергии U ; $\rho(U)$ и

$\rho_q(U)$ — распределение молекул по U в отсутствие и в присутствии тушащего излучения.¹ В случае разреженного пара $\rho_q(U) = \rho(U) / [1 + x(U)]$, где $x(U) = f_q \sigma_q(U) / K(U)$ характеризует интенсивность поглощения тушащего излучения молекулами с колебательной энергией U ; $K(U)$ — полная скорость (излучательная и безызлучательная) дезактивации возбужденных молекул; f_q — плотность потока фотонов тушащего излучения; $\sigma_q(U)$ — сечение поглощения на длине волны λ_q тушащего излучения. Распределение $\rho(U)$ удобно принять в виде $\rho(U) \sim U^{N-1} \exp(-U/kT^*)$, где T^* — эффективная температура ансамбля A [7]; N — число колебательных степеней свободы молекулы. Известно, что это распределение имеет вид относительно узкого пика шириной $\Delta U \sim \sqrt{N} kT^*$. Для сложных молекул $N \sim 50$. Оценить величину спектральных изменений φ , связанных с возмущением распределения $\rho(U)$ под действием тушащего излучения, можно следующим образом. В области изменений температуры $\Delta T \sim 100-150$ К (ΔT включает в себя с запасом ансамбль A) зависимость $x(T)$ (где $T = U/kN$) часто можно аппроксимировать выражением

$$x(T) \simeq x(T^*) \exp\{-\eta(T - T^*)\} \simeq x(T^*) \{1 - \eta(T - T^*)\}. \quad (2)$$

Учитывая (2), выражение (1) можно преобразовать к виду

$$\varphi(\lambda) \simeq \varphi_0 \frac{I(\lambda, T^*)}{I(\lambda, T_1^*)}, \quad (3)$$

где $\varphi_0 = 1 + x(T^*)$ (в случае молекул, обладающих диффузным спектром флуоресценции φ_0 примерно равно фактору тушения в области максимума спектра); $T_1^* = T^* \left(1 - \frac{\alpha}{N} T^*\right)$; $\alpha = \frac{\varphi_0 - 1}{\varphi_0} \eta$; $I(\lambda, T^*)$ — приведенная к единичной населенности вероятность для ансамбля молекул, имеющего температуру T^* испустить квант длиной волны λ . Соотношение (3) явно выражает тот факт, что спектральная зависимость φ в случае одного флуоресцирующего ансамбля A будет наблюдаться только, если действие тушащего излучения приводит к изменению его температуры и спектр флуоресценции $I(\lambda, T^*)$ существенно искажается в пределах этого изменения. Обычно при увеличении температуры спектр флуоресценции паров расширяется (что особенно заметно на краях полосы) [7], поэтому при смещении длины волны наблюдения флуоресценции на край полосы может наблюдаться уменьшение фактора тушения φ [см. формулу (3)]. Наличие сильных зависимостей $J(\lambda, U)$ и $K(U)$ от U в пределах ансамбля A приводит также к наблюдаемому экспериментально уменьшению времени жизни флуоресценции на краях спектра [8, 9].

В другом предельном случае, когда зависимость спектрально-временных характеристик от U в пределах ансамбля A незначительна, а квантовый выход флуоресценции молекул, поглотивших квант тушащего излучения, уменьшается не слишком сильно (на один—два порядка), спектральная зависимость φ от λ имеет вид

$$\varphi(\lambda) = [1 + x(U)] \left\{ 1 + x(U) \frac{K(U)}{K(\bar{U}_1)} \frac{I(\lambda, \bar{U}_1)}{I(\lambda, U)} \right\}^{-1}, \quad (4)$$

где \bar{U} и $\bar{U}_1 = \bar{U} + h\nu_q$ — средние величины запаса колебательной энергии ансамблей молекул A и A_1 . В рассматриваемом случае фактор тушения на краях спектра флуоресценции также уменьшается благодаря увеличению в этой области относительной величины интенсивности флуоресценции молекул с большим запасом колебательной энергии \bar{U}_1 . При этом предполагается, что спектр флуоресценции молекул, получивших большой запас колебательной энергии $h\nu_q \sim 10^4$ см⁻¹, существенно расширяется,

$$\int_0^1 \rho_q(U) dU \leq 1.$$

хотя в пределах ширины $\Delta U \sim 10^{+3} \text{ см}^{-1}$ ансамбля A он может меняться незначительно.

Экспериментальное исследование зависимости величины фактора светового тушения от длины волны в спектре флуоресценции проводилось на примере хорошо флуоресцирующих паров, 1,4-бис[2-(5-фенилоксазолил)]-бензола (РОРОР), 1,4-бис[2-(5-толилоксазолил)]-бензола (ТОРОТ) и 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазола (α -НРО). При возбуждении молекул вблизи чисто электронного перехода пары этих соединений имеют спектры флуоресценции, колебательная структура которых выражена слабо. Использование этих соединений в качестве активных сред в лазерах на парах органических соединений [10, 11] определяет практическую важность изучения их спектральных свойств. Эксперименты проводились с разреженными парами (давление 0.05—1 тор), когда за время жизни молекул в возбужденном электронном состоянии не происходит столкновительного перераспределения колебательной энергии. Возбуждение флуоресценции

осуществлялось импульсами излучения 3-й гармоники ($\lambda_3 = 355 \text{ нм}$) лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом, в качестве тушащего использовалось излучение 2-й гармоники ($\lambda_2 = 532 \text{ нм}$). Интенсивность флуоресценции измерялась с помощью системы, состоящей из монохроматора

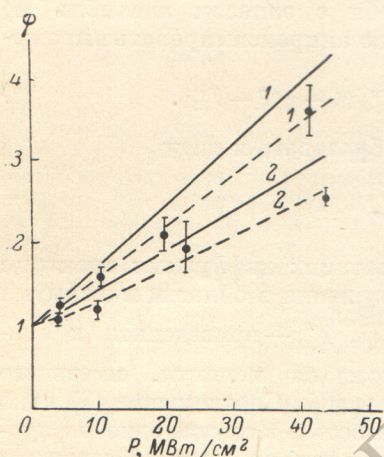


Рис. 1. Зависимость фактора тушения ϕ от плотности мощности тушащего излучения P для паров РОРОР (сплошные линии) и ТОРОТ (штриховые) в максимуме (1) и на коротковолновом крыльях (2) полос флуоресценции (длины волн см. текст).

Температура паров 545 К, давление 0.2 тор. Экспериментальные точки относятся к зависимости ϕ от P для ТОРОТ.

МДР-3, ФЭУ-79 и аналого-цифрового преобразователя, соединенного с частотомером Ч-3-35. Применение такой схемы регистрации позволило изучить слабое свечение разреженных паров исследованных соединений на крыльях полос флуоресценции. Для контроля мощности возбуждающего излучения использовались фотоэлемент ФЭК-22СПУ и интегратор типа PAR, Voxcar Integrator 160. Интенсивность тушащего излучения измерялась при помощи фотоэлемента ФЭК-15 и запоминающего осциллографа С8-11. Каждая экспериментальная точка получалась усреднением сигналов по 30—40 импульсам. Точность измерения спектров флуоресценции и величины тушения составляла 5—10%, при этом ошибка измерений была наименьшей в области максимума полосы флуоресценции и увеличивалась к ее крыльям.

В условиях экспериментов величина светового тушения за счет вынужденного испускания не превышала значения 1.04. Оценка сделана на основании измерения интенсивности флуоресценции в области 532 нм.

На рис. 1 приведены зависимости фактора тушения разреженных паров РОРОР и ТОРОТ от плотности мощности тушащего излучения на длине волны λ_1 максимума полосы флуоресценции и на длине волны λ_2 ее коротковолнового крыла; λ_1 и λ_2 равны соответственно 383 и 320 нм для РОРОР и 385 и 310 нм для ТОРОТ. Хорошо видно, что фактор тушения существенно меньше на краю спектра флуоресценции, чем в его максимуме.

Зависимость фактора тушения от длины волны в спектре флуоресценции при фиксированном значении плотности мощности тушащего излучения представлена на рис. 2. При переходе от максимума полосы флуоресценции на коротковолновый край величина ϕ для паров РОРОР и ТОРОТ заметно уменьшается (в 1.5—2 раза). Для паров α -НРО соответствующее изменение ϕ значительно меньше. Изменение ϕ по спектру флуоресценции

должны быть тем больше, чем больше различия в форме спектров флуоресценции молекул, обладающих различным запасом колебательной энергии. На рис. 2 приведены также спектры флуоресценции паров исследуемых соединений при возбуждении излучением с длинами волн 355 и 266 нм. Все спектры нормированы на интенсивность флуоресценции в максимуме. Видно, что в области далекого коротковолнового края спектра относительные интенсивности флуоресценции РОРОР и ТОРОТ для двух длин волн возбуждения отличаются в несколько раз. Для α -NPO эти различия существенно меньше, что согласуется со сравнительно слабой спектральной зависимостью φ у этого соединения вплоть до далекого коротковолнового края спектра флуоресценции. Различия в форме спектра для двух длин волн возбуждения имеются также в области максимума интенсивности,

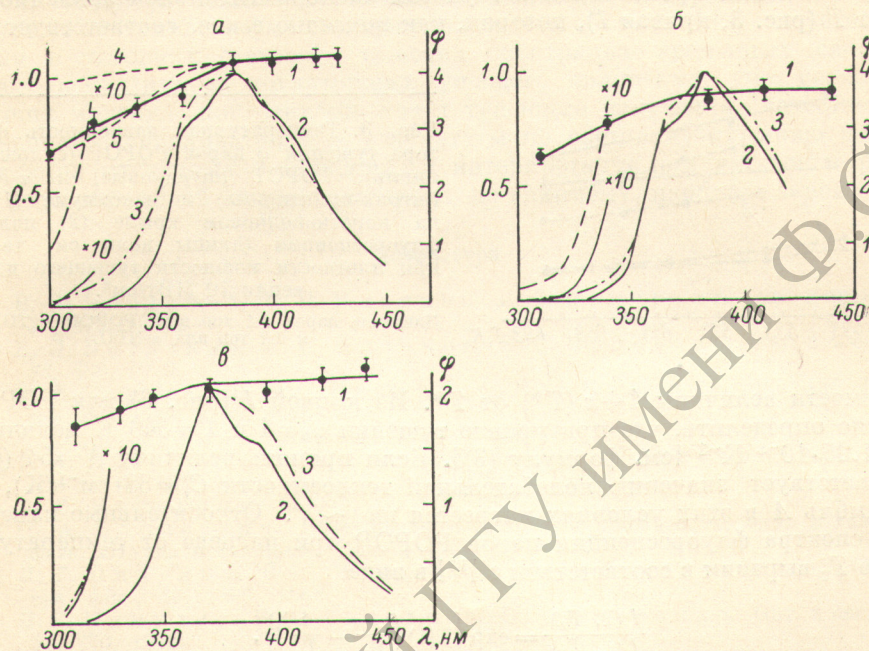


Рис. 2. Зависимость фактора тушения $\varphi(I)$ от длины волны в спектре флуоресценции паров РОРОР (а), ТОРОТ (б) и α -NPO (в) при плотности мощности тушащего излучения 40 МВт/см².

Температура и давление паров соответственно 540 К и 0.1 тор для РОРОР и ТОРОТ и 455 К и 0.1 тор для α -NPO. 2 и 3 — спектры флуоресценции при возбуждении молекул излучением с длинами волн 355 и 266 нм соответственно. 4 — зависимость φ от λ , рассчитанная по формуле (3); 5 — зависимость φ от λ , рассчитанная по формуле (4). Параметры, используемые для расчета: колебательная теплоемкость молекулы РОРОР $C_v^* = 38 \text{ см}^{-1}/\text{К} [12]$; число колебательных степеней свободы молекулы $N = 54$.

однако изменения в относительной интенсивности здесь невелики (не более 20%), что соответствует слабым спектральным изменениям φ в этой области.

На рис. 3 изображены зависимости фактора тушения флуоресценции от температуры разреженных паров РОРОР, ТОРОТ и α -NPO в максимуме λ_1 и на коротковолновом склоне λ_2 полос флуоресценции; λ_1 и λ_2 для РОРОР и ТОРОТ те же, что на рис. 1, и для α -NPO равны соответственно 370 и 315 нм. Для всех исследованных соединений при увеличении температуры фактор тушения уменьшается как в максимуме, так и на коротковолновом крыле флуоресценции. Уменьшение фактора тушения φ при увеличении температуры связано с уменьшением времени жизни возбужденного состояния при росте $T^* [12-14]$, что соответствует (при постоянном $\sigma_q(U)$) уменьшению $x(T^*)$.

Как следует из изложенного выше, на основании одной только спектральной зависимости фактора тушения нельзя отдать предпочтение одной

из обсужденных объясняющих ее моделей. Экспериментально наблюдаемая слабая зависимость величины φ_0 от температуры для изученных соединений (рис. 3, кривая 1) указывает на то, что в условиях светового тушения ансамбль молекул A нагревается слабо ($T_1^* \approx T^*$), т. е. на недостаточность модели, учитывающих свечение молекул только одного ансамбля A . С целью проверки возможной адекватности этой модели экспериментальным данным по спектральным и температурным зависимостям фактора тушения были проведены расчеты по формуле (3) с использованием имеющихся в литературе данных о колебательной теплоемкости молекулы РОРОР [12] и наших экспериментальных результатов по изменению формы спектра флуоресценции паров РОРОР при различных длинах волн возбуждающего излучения (рис. 2).

Вычисления производились с учетом экспериментальной зависимости φ_0 от T (рис. 3, кривая 1), которая, как показано выше, соответствует за-

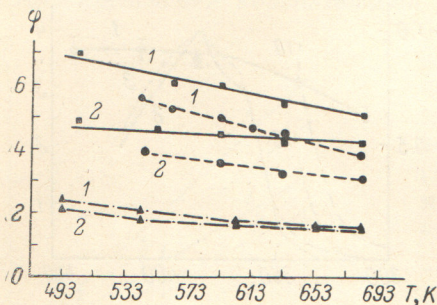


Рис. 3. Температурная зависимость фактора тушения φ паров РОРОР (сплошные линии), ТОРОТ (штриховые) и α -НРО (штрих-пунктирные) в максимуме (1) и на коротковолновом крыле (2) полосы флуоресценции (длины волн см. текст) при плотности мощности тушащего излучения 70 МВт/см^2 .

Давление паров 0.1 тор для РОРОР и ТОРОТ и 0.7 тор для α -НРО.

висимости величины $1+x(T^*)$ от T^* . Из кривой 1 (рис. 3) для РОРОР можно определить, что при уровне тушения $\varphi_0=4$ и $T=540 \text{ К}$ величина $\alpha=1.25 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ [см. формулу (3)]. Если принять величину $N=54$ (что соответствует значению колебательной теплоемкости $C_v^*=38 \text{ см}^{-1}/\text{К}$), то ансамбль A в этих условиях нагреется на $\sim 7^\circ$. Относительные изменения спектра флуоресценции паров РОРОР при нагреве от температуры T_1' до T_2 выразим в соответствии с [15] в виде

$$\frac{I(\lambda, T_2)}{I(\lambda, T_1)} = \exp \left\{ \beta(\lambda) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}, \quad (5)$$

где $\beta(\lambda)$ — величина, определяемая из наших экспериментальных данных. Расчеты по формулам (3), (5) приводят к зависимости φ от λ , которая изображена на рис. 2 кривой 4. Видно, что эта зависимость весьма слаба и не может объяснить наши экспериментальные результаты.

Подчеркнем, что температурная зависимость φ_0 отражает не только зависимость $K(U)$ от U , но и возможную зависимость $\sigma_q(U)$ от U [16].

Последнюю можно определить по кривой 1 (рис. 3), зная величину относительного изменения $K(U)$ при изменении U . Однако различия в литературных данных по зависимости квантового выхода флуоресценции паров РОРОР от запаса колебательной энергии, по которым можно определить зависимость $\sigma_q(U)$ от U , не позволяют получить однозначный результат. Так, из данных по зависимостям $K(U)$ от U , взятым из [12], следует существенный рост $\sigma_q(U)$ при увеличении температуры в соответствии с условиями нашего эксперимента, а по данным, взятым из [13, 14], величина $\sigma_q(U)$ в данной области температур меняется мало (среднее значение σ_q для паров РОРОР можно оценить в $\sim 5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$). Из данных работы [12] можно оценить, что при поглощении тушащего излучения $\lambda_q=532 \text{ нм}$ квантовый выход флуоресценции молекул РОРОР уменьшается в 30—50 раз. Для качественной оценки возможности объяснения наших экспериментальных результатов свечением ансамбля молекул, поглотивших квант тушащего излучения, были проведены расчеты зависимости φ от λ по формуле (4), где в качестве $I(\lambda, U_1)$ взят контур флуоресценции

паров РОРОР при возбуждении их излучением с длиной волны $\lambda_v = 266$ нм (рис. 2, кривая 3). В действительности необходимо использовать спектр флуоресценции при $\lambda_v = 213$ нм; однако можно ожидать, что ошибки в расчетах не будут велики, так как изменения в спектре флуоресценции у многих соединений замедляются при увеличении колебательной энергии (об этом к примеру свидетельствует уменьшение спектральной зависимости времени жизни флуоресценции разреженных паров при увеличении их температуры [9]). Полученная зависимость φ от λ (кривая 5 на рис. 2) соответствует принятой в расчетах величине $K (\bar{U}_1/K(\bar{U})) = 50$, что близко к данным [12]. Видно, что при этом кривая 5 на рис. 2 близка к экспериментальной кривой 1.

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что для изученных соединений наблюдаемые спектральные и температурные зависимости фактора тушения нельзя объяснить на основе изменения в условиях светового тушения спектрально-временных свойств ансамбля молекул, не поглотивших тушащего излучения; учет свечения горячих молекул, поглотивших квант тушащего излучения, качественно объясняет экспериментальные результаты по световому тушению флуоресценции изученных соединений, и интерпретация результатов в рамках двух ансамблей молекул является, по-видимому, наиболее вероятной.

Литература

- [1] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 37, 375, 1974.
- [2] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 38, 888, 1975.
- [3] В. Л. Богданов, Б. С. Непорент, В. П. Клочков. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 39, 2295, 1975.
- [4] В. Л. Богданов. Автореф. канд. дисс., Л., 1976.
- [5] Г. А. Абакумов, С. А. Воробьев, В. Ф. Пикельни, А. П. Симонов. *Опт. и спектр.*, 44, 486, 1978.
- [6] Б. С. Непорент. *ЖЭТФ*, 21, 172, 1951.
- [7] Н. А. Борисевич. *Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе*. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [8] Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко, Н. Я. Костко. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 32, 1496, 1968.
- [9] Л. Г. Пикулик, В. А. Толкачев, В. А. Яковенко. *Опт. и спектр.*, 34, 230, 1973.
- [10] Н. А. Борисевич, А. Я. Гореленко, В. А. Поведайло, В. А. Толкачев. *Ж. прикл. спектр.*, 25, 332, 1976.
- [11] B. Steyer, F. P. Schäfer. *Appl. Phys.*, 7, 113, 1975.
- [12] Н. А. Борисевич, Л. А. Баркова, В. В. Грузинский. *Acta Phys. Chem. Szeged*, 20, 251, 1974.
- [13] P. W. Smith, P. F. Liao, C. V. Shanck, C. Lin, P. J. Maloney. *IEEE J. Quant. Electr.*, 11, 84, 1975.
- [14] T. Sakurai, A. Ogishima, M. Sugawara. *Opt. Commun.*, 25, 75, 1978.
- [15] Ю. Т. Мазуренко. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 39, 2299, 1975.
- [16] Н. А. Борисевич, Л. М. Болотько, В. А. Толкачев. *ДАН СССР*, 222, 1361, 1975.

Поступило в Редакцию 23 мая 1978 г