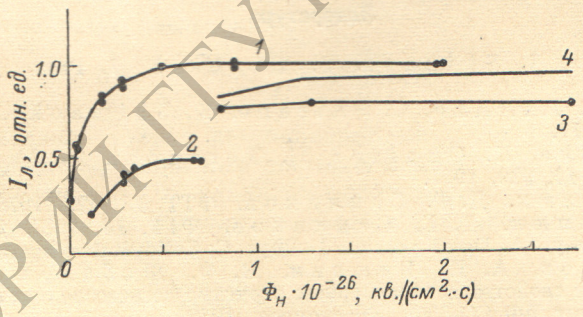
УДК 535.373.3 : 621.373.535

ЭФФЕКТИВНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РОДАМИНОВ ИЗЛУЧЕНИЕМ С $\lambda = 353$ нм

В. С. Шевандин и *А. В. Аристов*

Показано, что возбужденные в первое синглетное состояние молекулы родаминов 5Ж, 6Ж, Б, 3Б в этанольных растворах дезактивируются из этого состояния под действием света с $\lambda=353$ нм с квантовым выходом $0.9 \div 1$. Образующийся при этом обратимый фотопродукт имеет среднее время жизни $50 \div 80$ пс.

Нами исследована зависимость интенсивности люминесценции ($I_л$) растворов родаминов Б, 3Б, 5Ж и 6Ж в этаноле от интенсивности (Ф) возбуждающего излучения с $\lambda=530$ и 353 нм. Поскольку интенсивность возбуждающего люминесценцию гигантского импульса варьировалась в широких пределах, то для уменьшения возможного влияния на результаты измерений неравномерности распределения интенсивности накачки по сечению светового пучка и по глубине возбуждаемого слоя, а также терми-



Зависимость $I_л$ от квантовой интенсивности возбуждения. $Ф_{2\omega}$ (*1*); $Ф_{3\omega}$ (*2*); $Ф_{2\omega}+Ф_{3\omega}$ при $Ф_{3\omega}=0.7\cdot10^{26}$ кв. · см$^{-2}$ · с$^{-1}$ (*3*); $Ф_{2\omega}+Ф_{3\omega}$ при $Ф_{3\omega}=0.7\cdot10^{26}$ кв · см$^{-2}$ · с$^{-1}$, расчет по формуле (1) при $\gamma=1$ и $\tau_{ФП}=0$ (*4*).

ческих искажений среды были приняты следующие меры. Применялась продольная схема наблюдения люминесценции (аналогичная приведенной в работе [1]), концентрация растворов подбиралась в пределах от 2 до $3\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ при толщине кюветы 2 мм.

На рисунке приведены результаты измерений $I_л$ на $\lambda=590$ нм раствора родамина 6Ж. Для растворов других родаминов получены аналогичные данные. Из рисунка следует, что при возбуждении излучениями с $\lambda=530$ нм и $\lambda=353$ нм имеются участки, в которых $I_л$ практически не зависит от дальнейшего увеличения интенсивности возбуждения. При этом наибольшее значение $I_л$ при возбуждении потоком с $\lambda=530$ нм ($Ф_{2\omega}$) в два раза превосходит одноименную величину при возбуждении потоком с $\lambda=353$ нм ($Ф_{3\omega}$). Условия измерения $I_л$ при возбуждении потоками $Ф_{2\omega}$ и $Ф_{3\omega}$ оставались идентичными. В наших работах [2, 3] было показано, что насыщение люминесценции этанольных растворов родаминов (Р) потоком $Ф_{2\omega}$ сопровождается предельным накоплением молекул в первом возбужденном синглетном состоянии ((S_1), регулируемым соотношением сече-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

ний поглощения из основного состояния (S_0) и вынужденного излучения ($S_1 \to S_0$). Для родаминов 5Ж и 6Ж концентрация возбужденных молекул (n_1) достигает 90%, а для Б и ЗБ — приближается к 100% [2, 3]. При возбуждении родаминов гигантским импульсом концентрация триплетных молекул не превышает $(2 \div 3) \cdot 10^{-2}\, n_1$. Световое тушение люминесценции потоком $\Phi_{2\omega}$ путем переходов в высшие возбужденные состояния с последующим переходом в S_0 обнаружено не было [3]. Это подтверждается сведениями, приведенными на рисунке. Действительно, увеличение вероятности перехода из состояния S_1 в вышележащее состояние S_n с $2 \cdot 10^9$ с$^{-1}$ при $\Phi_{2\omega} = 5 \cdot 10^{25}$ кв$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ [3] до $8 \cdot 10^9$ с$^{-1}$ при $\Phi_{2\omega} = 2 \cdot 10^{26}$ кв. см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ нисколько не отражается на $I_л$. Представляет интерес поэтому значительное понижение интенсивности «насыщенной» люминесценции при увеличении энергии возбуждающего кванта в полтора раза. Характер кривой *2* и заметное понижение наибольшего значения $I_л$ показывают, что излучение с $\lambda = 353$ нм в отличие от излучения с $\lambda = 530$ нм не только возбуждает, но и эффективно тушит люминесценцию. Поскольку излучение с $\lambda = 353$ нм гораздо коротковолновее обычной флуоресценции родаминов и поэтому не может инициировать вынужденное излучение, то остается предположить, что тушение происходит после повторного возбуждения уже возбужденных молекул переводом их в высшие энергетические состояния с последующим в общем случае опосредованным переводом в S_0 подобно β-нафтиламину [4] или другим ароматическим соединениям [5–7]. Не исключено при этом образование обратимого фотопродукта (ФП) с некоторым средним временем жизни $\tau_{ФП}$. Признаком обратимости возможного краткоживущего фотопродукта можно считать практическую независимость $I_л$ от $\Phi_{3\omega}$ на участке насыщения (кривая *2*) даже при продолжительном импульсном освещении. Для определения квантового выхода светового тушения (γ) и $\tau_{ФП}$ возможного фотопродукта были проведены дополнительные опыты по исследованию зависимости $I_л$ от возбуждения одновременно потоками $\Phi_{2\omega}$ и $\Phi_{3\omega}$. В этом случае величина n_1 относительно общей концентрации (N) молекул в растворе может быть представлена в виде

$$\frac{n_1}{N} = \frac{\sigma_{01}\Phi_{2\omega} + \sigma_{0n}\Phi_{3\omega}}{(\sigma_{01} + \sigma_{10} + \sigma_{01}\sigma_{1N}\Phi_{3\omega}\gamma\tau_{ФП})\,\Phi_{2\omega} + (\sigma_{0n} + \gamma\sigma_{1N} + \sigma_{0n}\sigma_{1N}\Phi_{3\omega}\gamma\tau_{ФП})\,\Phi_{3\omega} + \dfrac{1}{\tau_{фл.}}}. \quad (1)$$

Здесь σ_{01}, σ_{10}, σ_{0n} и σ_{1N} — сечения вынужденных оптических переходов соответственно, $S_0 \xrightarrow{2\omega} S_1$, $S_1 \xrightarrow{2\omega} S_0$, $S_0 \xrightarrow{3\omega} S_n$ и $S_1 \xrightarrow{3\omega} S_N$; $\tau_{фл}$ — спонтанное время жизни в флуоресцентном состоянии. Опыты, результаты которых представлены кривой *3*, проводились при трех значениях $\Phi_{2\omega}$: $0.12 \cdot 10^{26}$, $0.6 \cdot 10^{26}$ и $2 \cdot 10^{26}$ кв.$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. Величина $\Phi_{3\omega}$ при этом оставалась постоянной и достаточно большой ($0.7 \cdot 10^{26}$ кв.$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$) для пренебрежения в расчетах параметром $1/\tau_{фл}$. Из рисунка следует, что экспериментальная кривая *3* заметно ниже расчетной по формуле (1) кривой *4*, в предположении $\gamma = 1$, $\tau_{ФП} = 0$. Следовательно, некоторое накопление молекул ФП в предполагаемом цикле

$$\begin{tikzcd} P(S_0) \arrow[r, "3\omega"] \arrow[rr, bend right, "2\omega"'] & P(S_n) \arrow[r, squiggly] & P(S_1) \arrow[r, "3\omega"] & P(S_N) \arrow[r, squiggly] & ФП \arrow[r, squiggly] & P(S_0) \end{tikzcd}$$

при квантовых интенсивностях возбуждения $\sim 10^{26}$ кв.$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ уже отчетливо понижает интенсивность флуоресценции P, а именно в 1.2 раза. Если иметь в виду, что относительные интенсивности люминесценции пропорциональны величине n_1 и кривая *1* соответствует $n_1/N = 0.9$ [2], то нетрудно по формуле (1) с привлечением кривых *2* и *3* определить соотношение величин γ и $\tau_{ФП}$. Наиболее вероятные значения γ и $\tau_{ФП}$ находятся в диапазоне соответственно $0.9 \div 1$ и $50 \div 80$ пс. Для родамина 6Ж численные значения параметров, применявшихся для расчетов по формуле (1) составляют: $\sigma_{01} = 4 \cdot 10^{-16}$ см^2, $\sigma_{10} = 0.4 \cdot 10^{-16}$ см^2, $\sigma_{0n} = 0.35 \cdot 10^{-16}$ см^2, $\sigma_{1N} = 0.42 \cdot 10^{-16}$ см^2.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Результаты измерений и вычислений, таким образом, показывают, что поглощение в этанольных растворах возбужденными молекулами родаминов квантов с $\lambda=530$ и 353 нм сопровождается резким различием в безызлучательной дезактивации возбужденного S_1-состояния. Это может найти объяснение в возможной двухступенчатой ионизации светом с $\lambda=353$ нм (с образованием ФП) подобно пирену под действием света с $\lambda=347$ нм [7]. Уместно предположить также, что как первичное, так и вторичное поглощение кванта с $\lambda=353$ нм и аналогичное ступенчатое поглощение света с $\lambda=530$ нм происходят в разных системах электронных синглетных состояний. В подтверждение этого предположения можно привести тот факт, что возбужденные в S_1-состояние молекулы родаминов значительно изменяют спектр и сечение в первой полосе поглощения [2, 3], но сохраняют практически постоянными сечения поглощений в некоторых других полосах, например, в области с $\lambda=353$ нм (см. таблицу) и $\lambda=347$ нм. Подобное явление наблюдалось в метанольных и глицериновых растворах криптоцианина [8].

Краситель	$\sigma_1 N \cdot 10^{16}$, см^2	$\sigma_{он} \cdot 10^{16}$, см^2
Родамин Б	0.37	0.31
Родамин 3Б	0.30	0.23
Родамин 5Ж	0.36	0.35
Родамин 6Ж	0.42	0.35

Двухступенчатое возбуждение квантами с $\lambda=353$ нм в этом случае может перевести молекулы родаминов в более фотохимически активные электронные возбужденные состояния, чем при аналогичном возбуждении светом с $\lambda=530$ нм. Вынужденная безызлучательная дезактивация при любом из возможных механизмов тушения может значительно сокращать среднее время (τ) пребывания молекул в S_1-состоянии. Так, при $\Phi_{3\omega}=10^{26}$ кв.$\cdot$см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ величина τ для родамина 6Ж сокращается с привычного значения $4.5\cdot10^{-9}$ с до $0.22\cdot10^{-9}$ с, что соответствует понижению квантового выхода люминесценции в 21.4 раза.

Литература

[1] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., *44*, 473, 1978.
[2] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., *42*, 201, 1977.
[3] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., *43*, 228, 1977.
[4] В. Л. Богданов, В. П. Клочков, А. М. Макушенко. Опт. и спектр., *41*, 583, 1976.
[5] G. Köhler, N. Getoff. Chem. Phys. Lett., *26*, 525, 1974.
[6] C. W. Lauson, F. Hirayama, S. Lipsky. J. Chem. Phys., *51*, 1590, 1969.
[7] H. B. Steen. J. Chem. Phys., *61*, 3997, 1974.
[8] Р. Менцель. Тез. докл. IX Всесоюзн. конф. по когерентной и нелинейной оптике, ч. II, 76. Л. 1978.

Поступило в Редакцию 29 сентября 1978 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины