

Идентификация другого высокочастотного колебания в представлении A_1 непосредственно следует из спектров, представленных на рис. 2, полученных при условиях $X(ZX)Y$ (кривые 1 и 3) и $X(ZZ)Y$ (кривые 2 и 4). При использовании недиафрагмированного пучка (кривые 1 и 2) слабая полоса, соответствующая по поляризационным свойствам (изменениям интенсивности) α'_{zz} , обнаруживается около 1173 см^{-1} на фоне одной из линий плазмы, отмеченных на рис. 2 стрелками. Переход к диафрагмированному пучку, в котором интенсивность линий плазмы практически полностью подавлена (кривые 3 и 4) не изменяет свойств этой полосы. В этих спектрах полоса около 1229 см^{-1} , соответствующая α'_{zz} , принадлежит колебанию из представления E [1].

Спектры КР получены с помощью двойного монохроматора Coderg PH-0 при возбуждении линией 4880 \AA мощностью 1 Вт Ar^+ лазера.

Литература

- [1] А. Н. Лазарев, Н. А. Маженов, А. П. Миргородский. Опт. и спектр., 46, 619, 1979.
- [2] J. F. Scott. Phys. Rev., B4, 1360, 1971.

Поступило в Редакцию 13 июня 1979 г.

УДК 535.37 + 621.373 : 535

ДВУХКВАНТОВОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ИЗ ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В МОЛЕКУЛАХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Г. Ф. Стельмах и М. П. Цвирко

Недавно метод ступенчатого возбуждения флуоресценции из верхних возбужденных электронных и колебательных состояний [1] был успешно применен для изучения процессов безызлучательной релаксации, приводящих к установлению равновесного распределения в нижнем возбужденном синглетном состоянии, для молекул ароматических углеводородов и ряда красителей [2-5].

Нами было осуществлено ступенчатое возбуждение коротковолновой флуоресценции (КВФ) некоторых металлопорфиринов. Были исследованы как комплексы, для которых при прямом (стоксовом) возбуждении обнаружена КВФ из S_1 -состояния [6] (Zn-тетрафенилпорфин), так и соединения, для которых такая флуоресценция не наблюдалась (Pd-ТФП). В качестве источника возбуждения использована 2-я гармоника лазера на алюмоиттриевом гранате (530 нм, длительность импульса 10 нс). Регистрация флуоресценции осуществлялась ФЭУ-79 через дифракционный монохроматор МДР-3. Концентрации исследуемых соединений составляли $(0.2 \pm 2.0) \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Были исследованы тетрафенилпорфин (ТФП) и его аналог тетрапаратоулилиорфин (ТТП) и их комплексы с Mg, Zn, Pd, Lu, Gd, Yb, Eu. При прямом возбуждении ТФП и ТТП не обладают «синей» флуоресценцией, в то время как для Zn-ТФП выход КВФ составляет $\sim 10^{-3}$, что согласуется с данными [6]. Получена КВФ при прямом возбуждении для Mg-ТФП и ряда комплексов ТТП с ионами редкоземельных элементов (см. таблицу), подробные результаты этих исследований будут опубликованы.

При возбуждении 530 нм необескислорожденных этанольных растворов Mg-ТФП, Zn-ТФП, Lu-ТТП, Gd-ТТП была обнаружена антистоксовая КВФ. Спектр этой флуоресценции приближенно зеркально симметричен полосе Соре спектра поглощения данных металлопорфиринов и совпадает

Вещество	ρ_{S_1}	$\tau_{S_1}, \text{с}$	$\lambda_{\text{возб.}} = 400 \text{ нм}$		$\tau_{S_2}, \text{с}$	$\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$	
			ρ_{S_2}	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$		ρ_{S_2} , отн. ед.	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$
Mg-TФП	0.13	$8.6 \cdot 10^{-9} [9]$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	427	$5.4 \cdot 10^{-12}$	1.8	428
Zn-TФП	0.03 [9]	$2.2 \cdot 10^{-9} [9]$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	428	$3.6 \cdot 10^{-12}$	1	428
Lu-TТП	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	426	$3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-2}$	427
Pd-TФП	$<3 \cdot 10^{-11}$	$<2 \cdot 10^{-11}$	$<10^{-5}$	—	$<2 \cdot 10^{-14}$	Не обнару- жена	—
Gd-TТП	$<10^{-4}$	$<10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	429	$2 \cdot 10^{-12}$	$\sim 10^{-2}$	430
Eu-TТП	$<10^{-4}$	$<10^{-11}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	—	$<4 \cdot 10^{-14}$	Не обнару- жена	—
Yb-TТП	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-12}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	427	$\sim 2 \cdot 10^{-13}$	То же	—

Примечание. ρ и τ — соответственно выходы и времена жизни флуоресценции. Индекс S_1 соответствует «красной» флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$, а индекс S_2 — «синей» флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$.

со спектром КВФ, полученным при возбуждении ксеноновой лампой через монохроматор в область 400 нм (рис. 1). Интенсивность антостоковой КВФ (I_{S_2}) нелинейно зависит от интенсивности падающего излучения 530 нм ($I_{\text{возб.}}$). В диапазоне интенсивностей до $5 \cdot 10^{24} \text{ кв.}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ наблюдается квадратичная зависимость I_{S_2} от $I_{\text{возб.}}$ (рис. 2). Отметим, что в этом диапазоне интенсивность «красной» флуоресценции линейно зависит от $I_{\text{возб.}}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемая

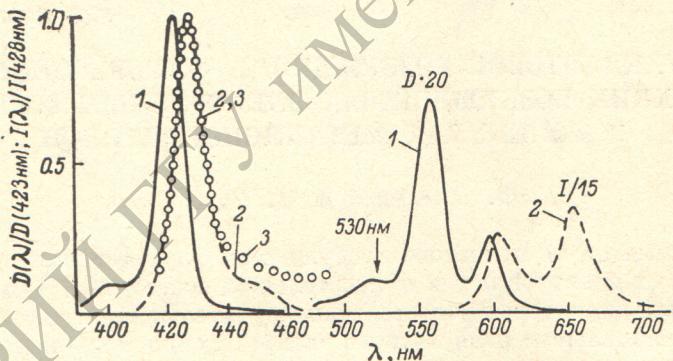


Рис. 1. Спектры Zn-TФП в этаноле ($C = 2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$).

1 — спектр поглощения, 2 — корректированный спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 400 \text{ нм}$, $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 5 \text{ нм}$),
3 — спектр антостоковой КВФ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$, $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 3 \text{ нм}$).

КВФ действительно принадлежит исследуемым металлокомплексам и обусловлена двухквантовым возбуждением верхних синглетных состояний. Поскольку все исследованные соединения имеют короткое время жизни флуоресценции и высокий квантовый выход интерконверсии, то, в принципе, нельзя было исключить возбуждения S_2 -состояния за счет триплет-триплетной аннигиляции (флуоресценции их верхних возбужденных синглетных состояний тетрацена и 1,2-бензантрацена, возбуждаемых в результате $T-T$ -аннигиляции, была описана в [7]). В связи с этим нами был выполнен ряд дополнительных опытов. Было установлено, что откачка кислорода до остаточного давления $< 10^{-4}$ тор не приводит к изменению интенсивности КВФ, хотя время жизни T_1 -состояния увеличивается от $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ до $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ с. В пределах временного разрешения установки (20 нс) длительность импульса КВФ совпадает с длительностью импульса возбуждающего излучения. Степень поляризации КВФ в жидких этанольных растворах при возбуждении линейно поляризованным излучением лазера составляет 0.15 ± 0.02 , что близко к предельному теоретическому значению $1/7$ для данных соединений [8] и совпадает со значением степени поляризации КВФ в жидких растворах при прямом возбуждении [6] и «крас-

ной» флуоресценции в жесткой матрице [8]. Все эти факты показывают, что возбуждение S_2 -уровня осуществляется за время действия импульса лазера и не связано с коммуляцией энергии двух триплетных молекул на одной с возбуждением последней в S_2 -состояние.

Некоторые дополнительные соображения о механизме возбуждения можно сделать на основании сопоставления спектрально-люминесцентных характеристик КВФ при одно- и двухквантовом возбуждении (см. таблицу). Естественно, что КВФ при двухквантовом возбуждении обнару-

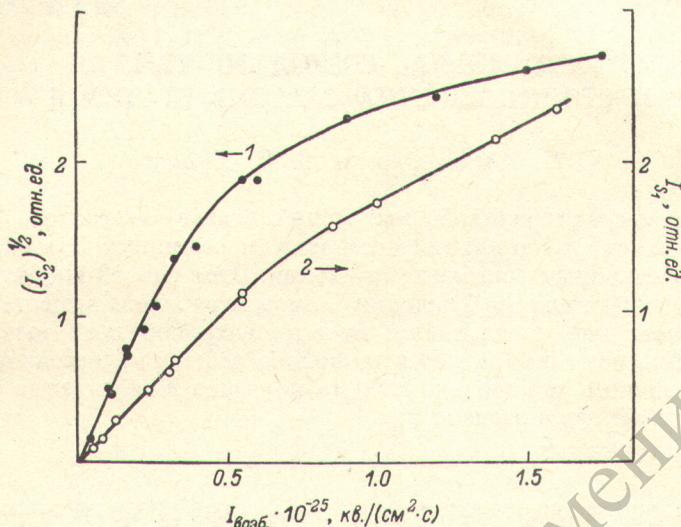


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции Mg-ТФП в этаноле от мощности возбуждения ($\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм).

1 — антистоксовая КВФ ($\lambda_{\text{рег.}} = 430$ нм), 2 — «красная» флуоресценция ($\lambda_{\text{рег.}} = 608$ нм). Такая же зависимость имеет место для Zn-ТФП, Lu-ТТП, Gd-ТТП.

жена у комплексов, обладающих относительно большим выходом «синей» люминесценции при прямом возбуждении. В то же время для порфиринов с примерно одинаковым τ_{S_2} (комpleксы с Mg, Zn, Lu, Gd) антистоксовая КВФ максимальна для соединений, имеющих максимальное τ_{S_1} (Mg-ТФП, Zn-ТФП). Этот факт согласуется с выводом, что наблюдаемая при действии мощного лазерного излучения антистоксовая люминесценция ряда металлопорфиринов возбуждается в основном за счет переходов $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_n$. Наблюданное на опыте менее резкое (относительно Zn-ТФП) падение выходов антистоксовой КВФ у Lu-ТТП (~25 раз) и Gd-ТТП (~100 раз) по сравнению с теоретическим ожидаемым (>70 и >400 раз соответственно) не исключает вклада других, дополнительных механизмов возбуждения, таких как двухфотонное поглощение либо поглощение второго кванта в системе триплетных уровней и интерконверсия $T_n \sim S_1$. Не исключено, что механизм возбуждения через триплетные уровни может играть существенную роль для комплексов с тяжелыми и парамагнитными металлами (Gd, Lu).

Авторы благодарны Т. Ф. Качуре за синтез редкоземельных комплексов.

Литература

- [1] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Краткие сообщ. по физике, № 4, 35, 1971.
- [2] C. Ogle, M. R. Topp. Chem. Phys. Lett., 36, 295, 1975.
- [3] H. B. Lin, M. R. Topp. Chem. Phys. Lett., 47, 442, 1977; 48, 251, 1977.
- [4] В. Л. Богданов, В. П. Клочкин, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 43, 1184, 1977.
- [5] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. Опт. и спектр., 44, 473, 1978.
- [6] В. Н. Котло, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1972, 1975.

- [7] В. Nickel. Chem. Phys. Lett., 27, 84, 1974.
[8] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука и техника», Минск, 1968.
[9] А. Т. Градюшко, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., 31, 548, 1971.

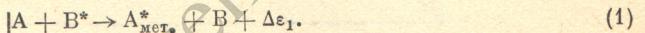
Поступило в Редакцию 20 июня 1979 г.

УДК 539.186.3 : 546.683

РЕЛАКСАЦИЯ $6^2P_{3/2}$ -СОСТОЯНИЯ ТАЛЛИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ ЦЕЗИЯ

Е. Б. Александров и А. В. Баранов

В недавно опубликованной интересной статье Залесского [1] обсуждается новый способ создания инверсии населенности между метастабильным и основным состояниями атомов. Этот способ вкратце заключается в следующем: для возбуждения атомов А рабочего вещества в метастабильное состояние предлагается использовать передачу возбуждения при ударах 2-го рода от атомов В донорного вещества, находящегося на первом резонансном уровне, аналогично передаче возбуждения при сенсибилизированной флуоресценции



При небольшом энергетическом зазоре $\Delta\varepsilon_1$ между резонансным уровнем атома В и метастабильным уровнем атома А сечение этого процесса может быть достаточно велико. Сечение процесса, обратного (1), в случае детального равновесия меньше в $\exp\{\Delta\varepsilon_1/kT\}$ раз. Атомы донора, имеющие большие силы осциллятора резонансного перехода, возбуждаются в ряде. В работе делается вывод, что при концентрации доноров, много большей концентрации атомов рабочего вещества, можно получить инверсию населенности между метастабильным и основным состояниями рабочего вещества. В работе сделаны оценки необходимых параметров рассматриваемых процессов и подобраны пары донор—акцептор, перспективные в смысле получения инверсных сред.

Мы заинтересовались этой идеей в качестве возможной альтернативы оптической накачке таллия [2]. В этом отношении лучшим донором возбуждения для таллия явился бы цезий, первое возбужденное состояние которого $6^2P_{1/2}$ лежит на 0.42 эВ выше уровня $6^2P_{3/2}$ таллия. Однако, анализируя работу [1], мы обнаружили, что в ней не принимаются во внимание некоторые процессы дезактивации возбужденного состояния акцептора. По крайней мере один из них для таллия заведомо весьма эффективен. Речь идет о дезактивации возбужденного атома при соударении с атомом того же вещества в основном состоянии. Как указывалось ранее [3], сечение такого процесса для таллия равно $4.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, что ограничивает допустимые концентрации рабочих атомов. Вторым возможным процессом дезактивации может быть тушение атомов таллия при столкновении с невозбужденными атомами цезия. Поскольку концентрация атомов донора должна на несколько порядков превышать концентрацию атомов акцептора, требования к малости сечения такого процесса оказываются весьма жесткими. В связи с отсутствием возможности теоретически оценить интересующее сечение мы предприняли прямое измерение.

Схемы интересующих нас уровней таллия и цезия приведены на рис. 1. Эксперимент состоял в наблюдении изменения времени жизни $6^2P_{3/2}$ -состояния таллия при изменении концентрации паров цезия в кювете. Возбуждение атомов таллия и методика измерения времени жизни были описаны ранее [3]. Использовалась кювета, соединенная с вакуумной установкой и имеющая термостатированный отросток с цезием, очищенным