

- [7] R. Wallace. Chem. Phys., 37, 93, 1979.
 [8] R. C. Whitten, F. T. Smith. J. Math. Phys., 9, 1103, 1968.6.
 [9] K. F. Freed, J. R. Lombardi. J. Chem. Phys., 45, 591, 196

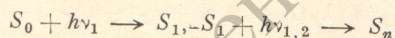
Поступило в Редакцию 4 марта 1980 г.

УДК 535.372+539.194

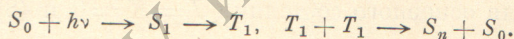
СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ИЗ ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

Г. Ф. Стельмах и М. П. Цвирко

Изучение путей и механизмов дезактивации верхних возбужденных электронных состояний имеет важное значение для установления общих закономерностей безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения в молекулах. Экспериментальные трудности изучения люминесценции из короткоживущих верхних возбужденных состояний достаточно велики [1] и в связи с этим в последнее время все более широко используются методы двухквантового возбуждения верхних синглетных состояний с помощью лазеров. В частности, реализованы методы ступенчатого возбуждения через промежуточный S_1 -уровень [1-4]

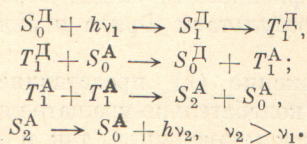


и возбуждения S_n -состояний в результате аннигиляции триплетных молекул при возбуждении в полосы $S_0 \rightarrow S_1$ -поглощения [5]



(Здесь и далее S и T обозначают синглетные и триплетные состояния; индексы 0, 1, 2 и т. д. — основное, первое, второе и т. д. электронные состояния; $h\nu$ — квант возбуждения или люминесценции). В последнем случае время жизни $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции связано с временем жизни T_1 -состояния, и $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценция является замедленной.

Нами впервые получена замедленная флуоресценция из S_2 -состояния металлопорфиринов при сенсibiliзации молекул акцептора (А) путем триплет-триплетного (T - T) переноса энергии в жидких растворах от донора (Д)



Спектры люминесценции регистрировались на спектрометре комбинационного рассеяния Ramalog-4 при возбуждении излучением аргонового лазера (длина волны излучения $\lambda = 514.5$ нм; плотность мощности $P = (0.1 \div 2.0) \cdot 10^{20}$ кв./см²·с). При измерениях времени жизни люминесценции использовалось возбуждение второй гармоникой неодимового лазера ЛТИПЧ-8 ($\lambda = 532$ нм; $P = 10^{23} \div 10^{24}$ кв./см²·с); длительность импульса 10 нс). Исследовались обескислороженные растворы в пиридине при комнатной температуре. В качестве сенсibiliзатора $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции был использован Pd-тетрафенилпорфин (Pd ТФП), хорошо поглощающий излучение 514.5 и 532 нм (рис. 1), имеющий высокий выход интеркомбинационной конверсии (~ 1) [6], обладающий интенсивной фосфоресценцией $T_1 \rightarrow S_0$ ($\lambda_{\max} = 700$ нм; время жизни при комнатной температуре $\tau_P \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ с и зависит от мощности возбуждения и концентрации), очень слабой $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией ($\lambda_{\max} = 562$ и 610 нм; квантовый выход $\varphi_P^S \leq 3 \cdot 10^{-4}$)

и не обладающий $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией ($\varphi_F^{S_2} < 10^{-5}$) [4]. Соединением, $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценция которого сенсibilizировалась, являлся Cd-тетрабензопорфин (Cd ТБП), очень слабо поглощающий излучение 514.5 и 532 нм и обладающий $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией ($\lambda_{\max} = 443$ нм) при прямом возбуждении в S_2 -состоянии [7]. T_1 -уровень Cd ТБП расположен ниже T_1 -уровня Pd ТФП на 2000 см^{-1} .

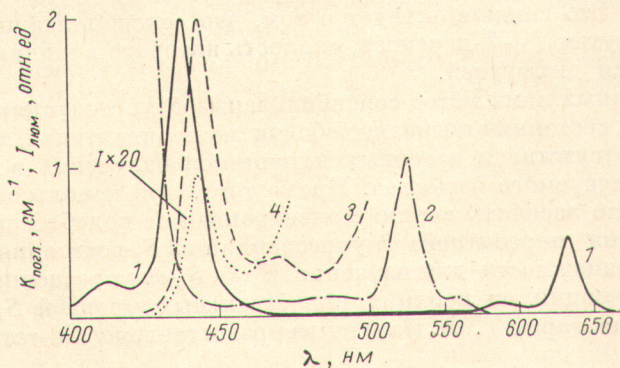


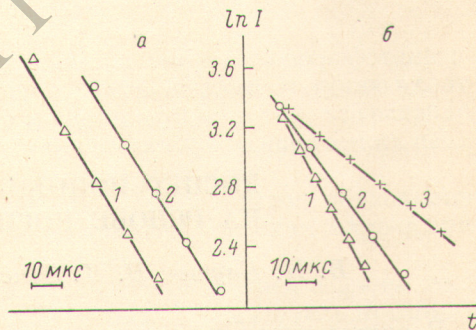
Рис. 1. Cd ТБП ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ М) и Pd ТФП ($C = 3.6 \cdot 10^{-5}$ М) в пиридине при $T = 273$ К.

1 — спектр поглощения Cd ТБП; 2 — спектр поглощения Pd ТФП; 3 — спектр замедленной КВЛ Cd ТБП, сенсibilizированной Pd ТФП ($\lambda_{\text{возб.}} = 514.5$ нм; $P = 2.5 \cdot 10^{19}$ кв./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$; $\Delta \lambda_{\text{рег.}} = 0.2$ нм); 4 — КВЛ в отсутствие Pd ТФП (при тех же $\lambda_{\text{возб.}}$, P и $\Delta \lambda_{\text{рег.}}$).

При возбуждении линией 514.5 нм аргонового лазера системы Cd ТБП + Pd ТФП в пиридине (рис. 1) регистрируется коротковолновая люминесценция (КВЛ) с максимумом при 443 нм. Спектр этой люминесценции зеркально-симметричен спектру $S_0 \rightarrow S_2$ -поглощения Cd ТБП и совпадает со спектром КВЛ Cd ТБП при прямом возбуждении в S_2 -состоянии. В отсутствие Pd ТФП сигнал антистоксовой КВЛ Cd ТБП резко падает (более

Рис. 2.

а — затухание сенсibilizированных Pd ТФП антистоксовой КВЛ ($\lambda_{\text{рег.}} = 445$ нм) и замедленной $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции (2, $\lambda_{\text{рег.}} = 635$ нм) Cd ТБП ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ М). б — затухание фосфоресценции Pd ТФП ($C = 3.6 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм; $P = 10^{24}$ кв./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$; $\lambda_{\text{рег.}} = 702$ нм) при разных концентрациях Cd ТБП: 1 — $1 \cdot 10^{-5}$ М, 2 — $5 \cdot 10^{-6}$ М, 3 — 0.



чем в 40 раз); в растворе Pd ТФП без Cd ТБП КВЛ отсутствует. Обнаруженная антистоксовая КВЛ Cd ТБП деполаризована (степень поляризации $p = 0 \pm 0.01$) и наблюдается лишь в обескислороженном растворе, что свидетельствует об участии в заселении S_2 -уровня долгоживущих T -состояний. (Отметим, что при прямом возбуждении в короткоживущее S_2 -состояние КВЛ наблюдается в неоткачанном растворе и поляризована ($p = 0.15 \pm 0.02$).

При импульсном возбуждении 532 нм была измерена кинетика затухания антистоксовой КВЛ Cd ТБП и замедленной $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции Cd ТБП (рис. 2, а). Через 10 мкс после действия импульса возбуждения оба сигнала затухают по зависимости, близкой к экспоненте, с одинаковым временем жизни, равным 30 мкс при концентрации Pd ТФП $C = 3.6 \cdot 10^{-5}$ М и $P = 10^{24}$ кв./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

Полученные результаты показывают, что наблюдаемая антистоксовая КВЛ происходит из S_2 -состояния Cd ТБП вследствие $T-T$ -аннигиляции и сенсibilизируется Pd-тетрафенилпорфином. Одновременно с сенсibilизацией КВЛ Cd ТБП наблюдается тушение флуоресценции Pd ТФП Cd-тетрабензопорфином (рис. 2, б). Оценка константы скорости этого тушения по формуле Штерна—Фольмера—Вавилова [8] дает значение $2 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$, которое близко к константе скорости диффузии $k_d = 6 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ для пиридина [8]. Это свидетельствует о том, что сенсibilизация КВЛ осуществляется путем $T-T$ -переноса, скорость которого в жидких растворах контролируется диффузией.

Реализованный нами метод сенсibilизации флуоресценции из верхних возбужденных состояний позволяет обойти экспериментальные трудности, связанные с отсутствием лазерных источников излучения в области поглощения исследуемого вещества. Кроме того, при использовании $T-T$ -переноса можно заселять верхние электронные и колебательные уровни без возбуждения «паразитной» флуоресценции из S_1 -состояния, что открывает новые возможности для изучения $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценции и «горячей» люминесценции из верхних колебательных уровней S_1 -состояния.

Авторы благодарят Т. Ф. Качуру за предоставление Cd-тетрабензопорфина.

Литература

- [1] В. Nickel, G. Roden. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 81, 281, 1977.
- [2] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. В сб.: Краткие сообщ. по физике, ФИАН, № 4, 35, 1971.
- [3] G. C. Orner, M. P. Torr. Chem. Phys. Lett., 36, 295, 1975.
- [4] Г. Ф. Стельмах, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., 48, 185, 1980.
- [5] В. Nickel. Chem. Phys. Lett., 27, 84, 1974.
- [6] К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, В. В. Сапунов. Ж. прикл. спектр., 18, 733, 1973.
- [7] В. Н. Котло, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1972, 1975.
- [8] В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. «Наука», Л., 1977.

Поступило в Редакцию 4 марта 1980 г.

УДК 535.31

ДИСПЕРСИОННЫЙ РАССЕЙВАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ

В. Н. Баушев, В. И. Земский и И. К. Мешковский

В оптоэлектронике для отображения зрительной информации широко используются индикаторы, действие которых основано на различных физических принципах. Это могут быть явления в полупроводниках и жидких кристаллах, газоразрядных приборах, электролюминофорах и т. д. [1]. Наряду с этим, как показано ниже, в качестве индикаторов можно использовать ячейки, работающие по принципу термически управляемого рассеяния в системе, подобной фильтру Христиансена [2].

В нашем случае ячейка состояла из кюветы с жидкостью, в которую опущена пластина, изготовленная из пористого силикатного стекла. Диаметр пор порядка 2000 \AA , поэтому на воздухе стекло сильно рассеивает свет из-за наличия оптических неоднородностей и имеет молочно белый цвет.

После погружения стекла в жидкость последняя заполняет поры. Если показатели преломления стекла и жидкости совпадают для какой-