

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.37

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОДУЛЯЦИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
ИЗ ВЫСШИХ СИНГЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В. Л. Ермолаев, И. П. Котляр, В. А. Любимцев и В. Г. Маслов

В последние годы большой интерес исследователей привлекает флуоресценция органических молекул при переходе из высоких синглетных возбужденных состояний в основное $[1-6]$, которая конкурирует с быстрой безызлучательной релаксацией ($k_{6.p.} \sim 10^{11} \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$) на нижний возбужденный синглетный (флуоресцентный) уровень. Прямые экспериментальные наблюдения такой флуоресценции из-за ее малого квантового выхода ($q_{S_n \rightarrow S_0} \sim 10^{-8} \div 10^{-5}$) сильно осложняются наложением обычной ($S_1 \rightarrow S_0$) флуоресценции примесей, присутствующих в растворе. Обычно это препятствие обходят, используя метод ступенчатого лазерного возбуждения [7].

Однако в этом случае возникают трудности с определением величины абсолютного квантового выхода флуоресценции из высоких возбужденных состояний, так как для его оценки необходимы данные о сечении поглощения $S_n \leftarrow S_1$, временные характеристики возбуждающих импульсов лазера и корректный учет неоднородности распределения излучения в зоне возбуждения.

Благодаря малому времени затухания ($\tau \sim 10^{-11} \div 10^{-13} \text{ с}$) флуоресценция из высоких синглетных возбужденных состояний ($S_n \rightarrow S_0$) заметно поляризована даже в растворителях с малой вязкостью [5], в то время как обычная флуоресценция исследуемого вещества и примесей ($\tau \sim 10^{-6} \div 10^{-9} \text{ с}$) будет в этих условиях полностью деполаризована из-за вращения молекул.

Мы предлагаем новый метод регистрации флуоресценции из высоких возбужденных состояний, использующий указанную разницу в степени поляризации ее и обычной флуоресценции. В нашем методе возбуждение раствора исследуемого соединения осуществлялось излучением с периодически меняющимся направлением поляризации, а наблюдение осуществлялось либо перпендикулярно излучению, либо через поляризатор. В этих условиях с той же частотой будет промодулирована только $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценция, но не свечение примеси.

Схема установки, реализующей этот принцип, приведена на рис. 1. Стопа 3 используется для компенсации частичной поляризации света, выходящего из монохроматора 2. Частота вращения поляроида 4 была выбрана равной $\sim 60 \text{ об./с}$, что соответствует частоте модуляции сигнала $\sim 120 \text{ Гц}$.

Переменная составляющая сигнала, которая регистрируется в данной схеме, выражается следующим образом:

$$I_a^{\text{пер}} = I_{\parallel} - I_{\perp} = P(I_{\parallel} + I_{\perp}) = PI,$$

где P — степень поляризации флуоресценции, а $I = I_{\parallel} + I_{\perp}$. Регистрация спектра люминесценции $I^{\text{пер}}(\lambda)$ осуществлялась путем сканирования монохроматора МДР-2 (7) по длинам волн. Полученные спектры исправлялись на спектральную чувствительность и на реабсорбцию [8].

Мы применили нашу методику для измерения спектров флуоресценции порфиринов в диметилформамиде при переходе из состояния S_2 , т. е. зеркально симметричных полосе Core. Без особого труда удалось измерить спектр люми-

несценции $S_2 \rightarrow S_0$ Zn-тетрабензопорфирина (Zn-ТБП) (рис. 2, кривая 1), квантовый выход которой составляет $\sim 1.2 \cdot 10^{-3}$ [5]. Измеренный спектр находится в согласии с опубликованным ранее [3, 4]. Нам удалось также зарегистрировать

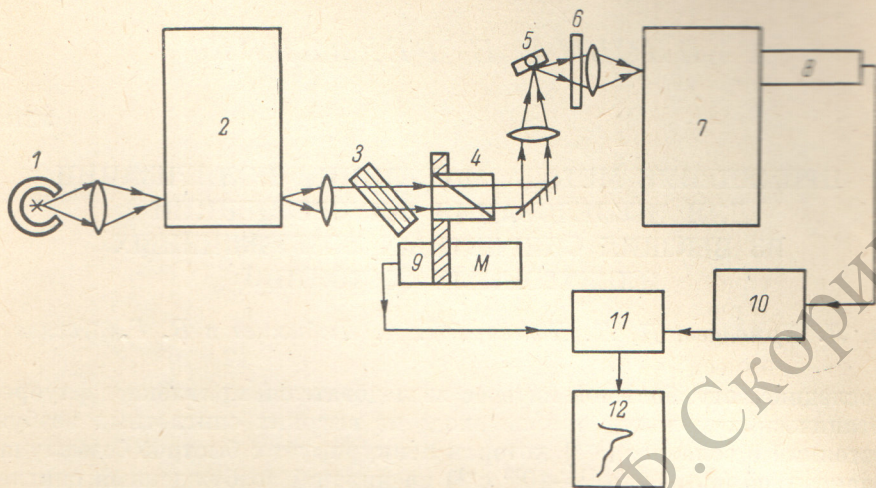


Рис. 1. Схема установки для исследования люминесцентным методом поляризованной модуляции возбуждающего света.

1 — источник света лампа ДКСШ-1000, 2 — монохроматор возбуждающего света (МДР-23), 3 — стопа из трех кварцевых пластин, 4 — вращающийся поляризатор, 5 — образец, 6 — неподвижный поляризатор с вертикальным направлением поляризации (его постановка необязательна), 7 — монохроматор МДР-2, 8 — ФЭУ-79, 9 — датчик опорного сигнала, 10 — узкополосный селективный усилитель У2-6, 11 — синхронный детектор В9-2, 12 — самописец КСП-4. М — мотор.

стрировать флуоресценцию $S_2 \rightarrow S_0$ Zn-этиопорфирина (Zn-ЭП) (рис. 2, кривая 1), которая в работе [6] обнаружена не была, несмотря на попытки ее за-

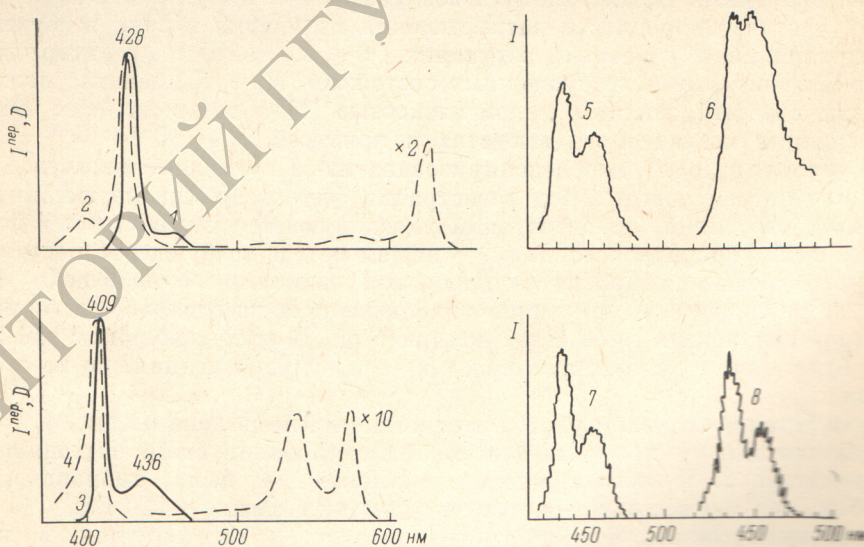


Рис. 2. Спектры диметилформидных растворов при $+20^\circ \text{C}$.

1 — спектр люминесценции Zn-ТБП, полученный методом модуляции поляризации возбуждения ($\lambda_{\text{возб.}} = 395 \text{ nm}$), 2 — спектр поглощения того же раствора, 3 — спектр люминесценции Zn-ТБП, полученный методом модуляции поляризации возбуждения ($\lambda_{\text{возб.}} = 387.5 \text{ nm}$), 4 — спектр поглощения того же раствора, 5 и 6 — спектры люминесценции Zn-ТБП без добавок и с добавкой $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ РОРОР, соответственно зарегистрированные по постоянному току ($\lambda_{\text{возб.}} = 395 \text{ nm}$), 7 и 8 — спектры люминесценции Zn-ТБП без добавок и с добавкой $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ РОРОР, соответственно зарегистрированные методом модуляции поляризации возбуждения ($\lambda_{\text{возб.}} = 395 \text{ nm}$). Спектры 1 и 3 исправлены на спектральную чувствительность установки и реабсорбцию, а спектры 5—8 не исправлены.

фиксировать. Квантовый выход этой флуоресценции, полученный нами путем использования люминесценции Zn-ТБП в качестве референта, составил $\sim 7.5 \cdot 10^{-5}$. Возможность использования флуоресценции Zn-ТБП в качестве

эталона в данном случае обусловлена тем, что степень поляризации люминесценции $S_2 \rightarrow S_0$ у обоих металлопорфиринов должна быть одной и той же независимо от длины волны возбуждения ($1/7$) вследствие вырожденного характера состояния S_2 (симметрия D_{4h}) [9].

Для проверки методики люминесценция Zn-ЭП была нами также измерена в экспериментах при двухступенчатом лазерном возбуждении. Для этого использовались импульсы второй (для заселения состояния S_1) и первой гармоник (для заселения S_2) неодимового лазера ЛТИПЧ-6 с плотностями $\sim 2 \cdot 10^{26} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$ и $\sim 10^{27} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Излучение регистрировалось через двойной монохроматор ДМР-4 на ФЭУ-39 и далее на осциллографе С8-13.

В этих предварительных экспериментах зафиксирована вторая полоса люминесценции с максимумом у ~ 430 нм, которая практически совпадает с измеренной нашим методом (рис. 2, кривая 3), в то время как первая была сильно искажена из-за реабсорбции.

Поскольку в предлагаемой нами схеме регистрации с модуляцией поляризации возбуждающего света обычная люминесценция $S_1 \rightarrow S_0$, например, принадлежащая примеси, не должна регистрироваться, представляет интерес продемонстрировать эту особенность метода путем добавления люминесцирующих добавок.

На рис. 2 (кривая 5) представлен спектр люминесценции Zn-ТБП, зарегистрированный обычным способом (по постоянному току). На рис. 2 (кривая 6) изображен спектр того же раствора, но с добавкой $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ М РОРОРа. Как видно из сопоставления спектров, вклад люминесценции РОРОРа при данной концентрации и данных условиях возбуждения приблизительно равен вкладу люминесценции Zn-ТБП, в результате чего вид спектра при добавлении РОРОРа существенно меняется. В то же время при использовании регистрации с модуляцией поляризации возбуждающего света спектры люминесценции образцов без добавки и с добавкой мало отличаются друг от друга (сравните кривые 7 и 8 на рис. 2). Наличие значительной деполяризованной составляющей люминесценции проявляется в некотором увеличении уровня шумов.

Литература

- [1] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Изв. АН СССР, сер. физич., 36, 941, 1972.
- [2] T. Gregory, F. Hirayama, S. Lipsky. J. Chem. Phys., 58, 4696, 1973.
- [3] L. Bajema, M. Goufman. J. Molec. Spectr., 39, 421, 1971.
- [4] И. Е. Залесский, В. Н. Котло, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. ДАН СССР, 210, 312, 1973.
- [5] И. Е. Залесский, В. Н. Котло, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. ДАН СССР, 218, 324, 1974.
- [6] В. Н. Котло, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман. Изв. АН СССР, сер. физич., 39, 1972, 1975.
- [7] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Краткие сообщ. по физике, № 4, 35, 1971.
- [8] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов, гл. 3. «Мир», М., 1972.
- [9] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука и техника», Минск, 1968.

Поступило в Редакцию 23 июля 1981 г.

УДК 533.9

НАБЛЮДЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ В ПЛАЗМЕ ПРИ МАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ

С. П. Дмитриев и А. И. Окуневич

Обычно в опытах по оптической ориентации регистрируется изменение при магнитном резонансе ориентации (φ_0^1) или выстраивании (φ_0^2) парамагнитных атомов. Сигнал L оптического детектирования в общем случае зависит также и от концентрации (φ_0^3) этих атомов. Так, например, если для детектирования используется неполяризованный свет, то