

Письма в ЖЭТФ, том 9, стр.502-507

5 мая 1969 г.

**ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ
В СИЛЬНОМ ПОЛЕ ЛАЗЕРА**

М.Д.Галанин, Б.П.Курсанов, Э.А.Чижикова

Обнаружено тушение люминесценции растворов при двухфотонном возбуждении рубиновым лазером. Эффективное сечение этого процесса со-

гласуется с предположением, что тушение происходит вследствие вынужденного перехода на высокие колебательные уровни основного электронного состояния.

Измерялась зависимость интенсивности люминесценции люминесцирующих растворов от интенсивности возбуждения рубиновым лазером. Исследованные растворы были прозрачны на частоте рубина и возбуждение люминесценции происходило при двухфотонном поглощении. Применялся рубиновый лазер с импульсной добротностью (вращающаяся призма), длительность импульса около 30 нсек , энергия несколько десятых джоуля. Излучение лазера фокусировалось линзой ($f = 7 \text{ см}$) внутрь кюветы с исследуемым раствором. Наблюдение люминесценции производилось в направлении, перпендикулярном лазерному лучу при помощи фотоумножителя ЭЛУ-ФТ. Перед ФЭУ стоял фильтр из раствора CuSO_4 . При этом на окно ФЭУ фокусировался небольшой участок ($\sim 5 \text{ мм}$) вблизи фокуса. На этом участке диаметр пучка был около $0,3 \text{ мм}$ и мощность достигала 5 Гвт/см^2 . При дальнейшем повышении мощности происходила пробой (по-видимому, на пылинках). В качестве растворителей применялся этиловый спирт и вода, т.е. слабо нелинейные жидкости. Геометрия пучка не изменялась с увеличением мощности и явления самофокусировки не наблюдалось.

Мощность лазера изменялась при помощи фильтров. Для контроля мощности часть пучка отклонялась стеклянной пластинкой на ФЭК. Сигнал с этого ФЭК, а вместе с сигналом люминесценции с ФЭУ подавался (через разные линии задержки) на осциллограф С1-11. Другой ФЭК стоял на выходе лазерного пучка из кюветы и служил для проверки пропускания и отсутствия нелинейного поглощения или рассеяния.

На рис.1 приведены в двойном логарифмическом масштабе полученные результаты для щелочного раствора флуоресцеина в воде (концентрация 10^{-4} г/мл). Прямая a имеет наклон равный единице и показывает линейность пропускания. Эта линейность согласуется с тем, что двухфотонное поглощение очень мало ($\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, см. работу [1]) и значительное нелинейное рассеяние отсутствует. Пунктирная прямая имеет наклон два. Как видно, интенсивность люминесценции сначала растет квадратично с мощностью возбуждения, а затем эта зависимость постепенно переходит в линейную. Квадратичная зависимость должна наблюдаться для двухфотонного возбуждения. При

нефокусированном пучке мы получали ее во всем интервале исследованных мощностей. Отклонение от квадратичности и переход к линейности должны объясняться тушением, линейно возрастающим с интенсивностью. Как видно из рис.1, отклонение экспериментальных точек от пунктирной прямой достигает одного порядка, т.е. тушение происходит в 10 раз.

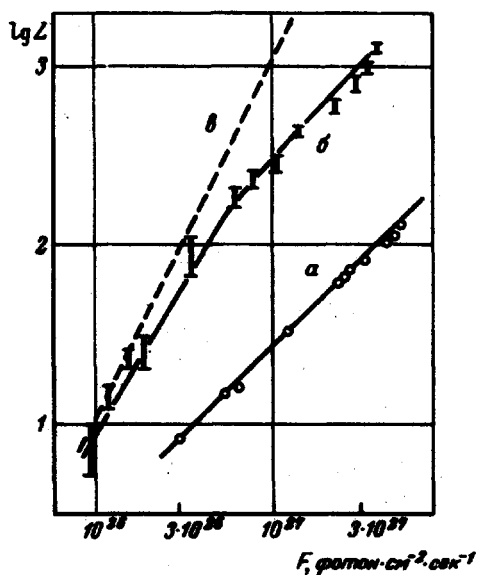


Рис.1. Зависимость пропускания *a* и интенсивности люминесценции *b* от возбуждающего потока *F*. Сплошная кривая *б* по формуле (2)

Аналогичные результаты получены для спиртовых растворов акридин-сульфата и 3-аминофталимида. Для раствора антрацена в спирте во всем исследованном интервале мощности лазера тушение не наблюдалось.

Кинетика люминесценции при квадратичном возбуждении и линейном тушении описывается уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = \delta NF^2 - (1/\tau)n - \beta nF, \quad (1)$$

где N – число молекул в единице объема, n – число возбужденных молекул (в наших условиях $n \ll N$; $N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $n = 10^{13} \text{ см}^{-3}$), F ($\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) – поток в фотонах, δ ($\text{см}^4 \cdot \text{сек}$) – коэффициент двухфотонного поглощения, τ – время жизни на возбужденном уровне, β – эффективное сечение тушения. В случае, когда длительность возбуждающего импульса больше τ , можно считать, что $dn/dt = 0$. (Это же справедливо при измерении интенсивности люминесценции по максимуму импульса [2]). Отсюда получаем:

$$n = \delta NF^2 / [(1/\tau) + \beta F]. \quad (2)$$

Интенсивность люминесценции L пропорциональна числу возбужденных молекул, и, следовательно, эта формула дает зависимость $L(F)$. Эффективные сечения β определялись путем сравнения экспериментальных кривых с этой зависимостью. Если $F_{1/2}$ значение потока, при котором происходит тушение вдвое, то $\beta = 1/\tau F_{1/2}$. В таблице приведены результаты, полученные для четырех исследованных растворов. При оценке величины потока не учитывалось неравномерное распределение мощности по сечению пучка и поэтому в абсолютных значениях β возможны довольно значительные ошибки.

Вещества	$F_{1/2} \cdot 10^{-26}$	τ , нсек*	$\beta \cdot 10^{20}$, см ²	$\sigma_n \cdot 10^{18}$, см ² *	β/σ_n
Флуоресцеин	3	4	80	100	0,008
Акридин	10	30	3	2,4	0,014
3-аминофталимид	12	12	7	12	0,006
Антрацен	> 200	4	< 1	-	-

* Значения τ и σ_n (эффективное сечение поглощения) взяты из литературных данных.

Причиной тушения могло бы быть поглощение лазерного света молекулами на возбужденном электронном уровне. Однако для сложных молекул хорошо известно, что переходы в более высокие состояния приводят обычно к безызлучательному переходу в первое возбужденное, а не в основное состояние и, таким образом, такой процесс не ведет к тушению. Поэтому мы предполагаем, что обнаруженное тушение обусловлено вынужденным испусканием под действием лазерного света. При этом испускается квант рубиновой частоты, а молекула переходит на высокие колебательные уровни основного электронного состояния. Далее происходит безызлучательный переход на более низкие колебательные уровни и, следовательно, такой процесс приводит к тушению люминесценции (рис.2).

Для оценки величины β , вытекающей из этой схемы, можно сравнить эффективное сечение вынужденного перехода с вероятностью спонтанного перехода на той же частоте. Пользуясь соотношением между коэффициентами Эйнштейна и предполагая, что спектры поглощения и

люминесценции подчиняются закону зеркальной симметрии [3], получаем следующую формулу:

$$\frac{\beta(\nu_R)}{\sigma_{\Pi}(\nu_{\Pi})} = \frac{\nu_{\text{Л}}^3}{\nu_R^2 \nu_{\Pi}} \frac{A(\nu_R)}{A(\nu_{\text{Л}})}, \quad (3)$$

где ν_R — частота рубина, ν_{Π} , $\nu_{\text{Л}}$ — частота максимумов спектров поглощения и люминесценции, $\sigma_{\Pi}(\nu_{\Pi})$ — эффективное сечение поглощения в максимуме, $A(\nu_{\text{Л}})$ и $A(\nu_R)$ — интенсивности (в числе квантов) в спектре люминесценции в максимуме и на частоте рубина. Множитель, зависящий от частот равен 1,6 (для флуоресцеина). Таким образом, отношение эффективного сечения тушения к сечению поглощения в максимуме порядка отношения интенсивностей люминесценции на частоте рубина и в максимуме.

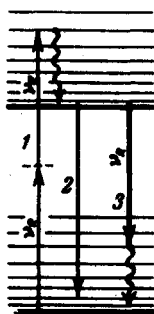


Рис.2. Схема переходов, ν_R — частота рубина; 1 — двухфотонное поглощение; 2 — люминесценция; 3 — вынужденное испускание с последующим безызлучательным переходом

Точные измерения далеких длинноволновых хвостов спектров люминесценции исследованных веществ нам неизвестны (такие измерения достаточно трудны). Однако по длинноволновому спаду спектра люминесценции можно заключить, что отношение $A(\nu_R)/A(\nu_{\text{Л}})$ порядка 0,01. Это согласуется с полученными отношениями β/σ_{Π} (см. таблицу). Для антрацена это отношение должно быть меньше, так как его спектры более коротковолновые. Поэтому тушение для антрацена не наблюдается.

В заключение можно отметить, что обнаруженное тушение возможно затрудняет двухфотонное возбуждение генерации растворов, так как влияет на населенность возбужденного уровня.

Литература

- [1] М.Д.Галанин, З.А.Чижикова, Письма в ЖЭТФ, 4, 41, 1966.
 - [2] М.Д.Галанин, В.Н.Сморчков, З.А.Чижикова. Оптика и спектроскопия, 10, 296, 1965.
 - [3] Б.И.Степанов, В.П.Грибковский. Введение в теорию люминесценции. Минск, 1963.
-