

ИНТЕНСИВНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ
ИЗ ВТОРОГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Г. Г. Дядюша, О. В. Пржонская, Е. А. Тихонов, М. Т. Пак

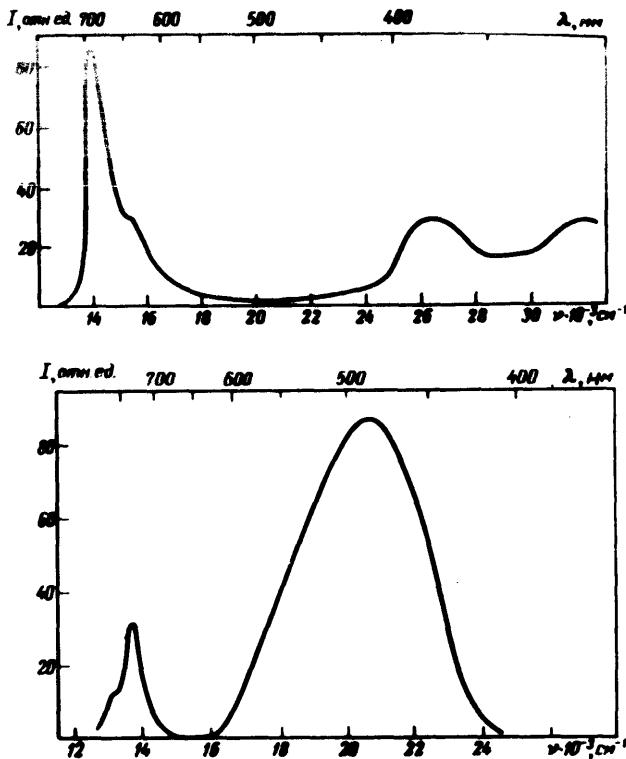
По сообщениям ряда авторов [1, 2] флуоресценция молекул в растворах, связанная с переходами из высших возбужденных состояний, является очень слабой из-за быстрой бузызлучательной деградации энергии, и для ее регистрации требуется чувствительная аппаратура или мощные источники возбуждения [3, 4]. Нами обнаружено интенсивное коротковолновое свечение ряда растворов цианиновых красителей, которое можно интерпретировать как излучение из второго возбужденного электронного состояния ($S_2 \rightarrow S_0$).

Исследовавшиеся растворы (красители I–IV, см. таблицу) обладают следующими спектральными характеристиками: 1) первый электронный переход ($\lambda \sim 600 + 900 \text{ нм}$, возможная симметрия $'A_1 - 'B_1$) характеризуется большой силой осциллятора (~ 1), квантовый выход флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ достаточно высокий для эффективной генерации при возбуждении рубиновым ОКГ с модулированной добротностью [5]; 2) поглощение в максимуме второго электронного перехода ($\lambda \sim 330 + 400 \text{ нм}$) в 3–6 раз слабее, чем в максимуме первого, этот переход можно интерпретировать как полносимметричный $'A_1 - 'A_1$; его интенсивность определяется протяженностью молекулы вдоль оси симметрии.

Для возбуждения растворов красителей использовались вторая гармоника (ВГ) рубинового ОКГ с мощностью 5 МэВ и ртутная лампа ДРШ-250 ($\lambda = 313, 366, 405 \text{ нм}$). Возникающая при этом флуоресценция характеризуется такими закономерностями. При возбуждении красителя II в спектре флуоресценции наблюдаются две полосы: обычная длинноволновая и коротковолновая, обладающая большим стоксовым сдвигом и бесструктурным контуром. Коротковолновая флуоресценция красителя II более чем на порядок превышает интенсивность флуоресценции азулена из второго возбужденного электронного состояния [1].

На рис. 1 представлены спектры поглощения (a) и флуоресценции (b) раствора красителя II в абсолютном спирте при $T = 300^\circ\text{K}$ (расторвитель в данных условиях никакого свечения не обнаруживал).

Краситель III, характеризующийся большим энергетическим зазором между S_1 и S_2 , чем краситель II, при возбуждении во второе синглетное состояние (ВГ или $\lambda = 366 \text{ нм}$) излучает только в коротковолновой области. Краситель IV, имеющий наибольшую длину цепи сопряжения и наименьшую величину квантового выхода, при данной чувствительности опыта не обнаруживал свечения из S_1 и S_2 . У раствора красителя I с наименьшим энергетическим зазором между S_1 и S_2 и максимальным перекрытием электронно-колебательных состояний излучение наблюдается только в длинноволновой области.



Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б)
раствора красителя II в абсолютном спирте
при $T = 300^{\circ}\text{K}$

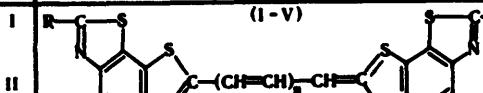
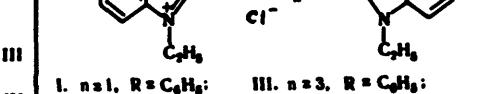
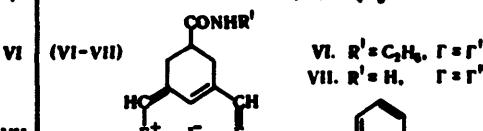
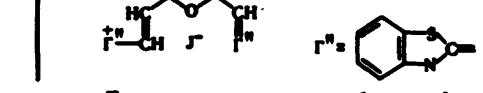
Перечисленными выше спектральными характеристиками 1) и 2) обладают также красители V – VIII (см. таблицу), отличающиеся структурой концевых групп и наличием различных ядер в полиметиновой цепи. Возбуждение молекул красителей VI, VII, VIII в состояние S_2 приводит к появлению двух полос флуоресценции, а у красителя V, являющегося аналогом красителя III, – только одной коротковолновой полосы.

Для подтверждения того, что наблюдаемое коротковолновое свечение, является флуоресценцией, обусловленной переходами из второго возбужденного состояния молекул органических красителей в растворах, и не связано с фотохимическим разложением красителей или наличием в них примесей, был проведен ряд дополнительных экспериментов.

При стационарном возбуждении растворов красителей светом с $\lambda = 366 \text{ нм}$ не наблюдалось усиления интенсивности коротковолновой флуоресценции и изменений в спектрах поглощения.

Интенсивность коротковолновой флуоресценции достаточно велика уже при концентрациях красителей в растворе $\sim 10^{-6} \text{ м/л}$. Использование таких малых концентраций исключает возможность свечения предполагаемых примесей, так как их концентрация в растворах (использовавшиеся красители были аналитически чистыми) была бы порядка $10^{-8} - 10^{-9} \text{ м/л}$.

ТАБЛИЦА КРАСИТЕЛЕЙ

№ н/п	Структурные формулы	максимальное поглощение, н.н.		энерг. зазор между S_1 и S_2	максимальная флуоресценция, н.н.		
		S_1	S_2		S_1	S_2	
I		(I - V)	600	350	250	630	—
II			695	380	315	720	490
III			800	385	415	840	500
IV	I. n=1, R=C ₆ H ₅ ; II. n=2, R=C ₆ H ₅ ; III. n=3, R=C ₆ H ₅ ; IV. n=4, R=C ₆ H ₅ ; V. n=3, R=C ₆ H ₅ S;		920	420	500	970	—
V			810	410	400	840	500
VI		(VI-VII)	680	360	330	710	470
VII			650	330	320	678	470
VIII		(VIII)	730	380	370	745	440

Приложение: растворитель - абсолютный спирт

При одновременном возбуждении красителя II излучением рубинового ОКГ и его ВГ наблюдалось снижение интенсивности коротковолновой флуоресценции. Это свидетельствует о том, что длинноволновая и коротковолновая полосы флуоресценции принадлежат одной молекуле.

При двухступенчатом возбуждении моноимпульсом рубинового лазера (мощность $\sim 50 \text{ Мжк}$) того же красителя можно было одновременно наблюдать генерацию на переходе $S_1 \rightarrow S_0$ и коротковолновую флуоресценцию. Было установлено, что зависимость интенсивности коротковолновой флуоресценции от интенсивности накачки является линейной. Такая зависимость будет наблюдаться в том случае, если генерация из S_1 состояния стационарная, а коротковолновая флуоресценция связана с переходами $S_2 \rightarrow S_0$ в той же молекуле. В случае примесной флуоресценции возбуждение носило бы двухфотонный характер и подобная зависимость была бы квадратичной.

Слабую связь между первым и вторым возбужденными электронными состояниями можно объяснить, вероятно, преимущественной локализацией возбуждения для первого перехода на полиметиновой цепи, а для второго — на гетероциклических ядрах молекулы.

В заключение отметим, что исследовавшиеся красители могут быть использованы для получения генерации на переходе $S_2 \rightarrow S_0$.

Авторы благодарят сотрудников Института органической химии АН УССР Ю.Л.Слонимского и С.Г.Фридман за предоставление красителей.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
3 августа 1971 г.

Литература

- [1] M.Beer, H.C.Longvet-Higgins. J. Chem. Phys., 23, 1390, 1955.
 - [2] C.I.M.Brugman, R.P.H.Rettschnick, G.I.Hoytink. Chem. Phys. Lett., 8, 574, 1971.
 - [3] W.E.K.Gibbs. Appl. Phys. Lett., 11, 113, 1967.
 - [4] М.Д.Галанин, З.А.Чижикова. XVII Всесоюзный съезд по спектроскопии, тезисы доклада, Минск, 1971.
 - [4] Е.А.Тихонов, М.Т.Шпак. УФЖ, 12, 2077, 1967.
-