

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ИЗ ВЫСОКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ДВУХКВАНТОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Исследование поляризованной люминесценции молекул позволяет получать различного рода информацию о строении и свойствах молекул и, в частности, определять ориентацию моментов переходов в молекуле [1]. Новые возможности в этом плане предоставляет изучение люминесценции при двухфотонном возбуждении и люминесценции из высокоэнергетических возбужденных состояний, так называемой синей люминесценции (СЛ). В этих случаях оказывается возможным устанавливать ориентацию моментов переходов не только между основным и возбужденным, но и между возбужденными состояниями.

В настоящей работе изучена поляризованная СЛ растворов родамина 6Ж, родамина С и 3,6 тетраметилдиамино-N-метилфталимида (Ф) в глицерине и этиловом спирте с целью изучения относительного расположения моментов переходов и особенностей процесса возбуждения СЛ.

Измерения степени поляризации проводились по двухлучевой методике. Для возбуждения использовалось излучение основной частоты лазера на неодимовом стекле (9430 см^{-1}) и его второй гармоники. При помощи кристаллической пластинки (пластинка $\lambda/2$ для излучения основной частоты и λ для излучения второй гармоники) можно было изменять взаимную ориентацию векторов поляризации возбуждающих потоков. Для изменения интенсивности световых потоков использовалась система калиброванных нейтральных фильтров. Максимальная энергия излучения основной частоты и второй гармоники за один импульс ($\sim 30 \text{ нс}$) составляли 0,5 и 0,03 Дж соответственно. Длинноволновая составляющая люминесценции отделялась от СЛ при помощи системы фильтров, пропускающей излучение в диапазоне 360—420 нм, причем максимум пропускания отвечал длине волны 380 нм.

Поскольку частоты возбуждающих световых потоков нерезонансны переходам из основного состояния в состояния, благодаря заселению которых может наблюдаться СЛ, процесс ее возбуждения должен быть многоквантовым. Проверка показала, что световые потоки по отдельности не вызывают появления СЛ. Зависимости ее интенсивности от интенсивности основной частоты излучения при постоянной интенсивности второй гармоники являются линейными. В случае постоянства интенсивности основной частоты с увеличением интенсивности второй гармоники зависимость в начале также линейна, а затем начинает проявляться эффект насыщения. Поскольку излучение второй гармоники резонансно переходу с поглощением в первое возбужденное состояние S_1 , из совокупности этих эффектов можно заключить, что флуоресцирующее состояние S_f заселяется под действием излучения основной частоты. Процесс возбуждения, таким образом, является двухквантовым, и в нем участвует по одному кванту различной частоты. Тогда степень поляризации СЛ в жестких растворах будет определяться взаимной ориентацией моментов переходов из основного состояния S_0 в S_1 , из S_1 в более высокое S_n , и из S_f в S_0 . Обозначим единичные векторы этих моментов через μ_1 , μ_2 и μ_3 соответственно. Если регистрация люминесценции осуществляется в направлении оси Y лабораторной системы координат, в зависимости от ориентации векторов поляризации излучения основной частоты и второй гармоники ($\vec{e}_1$ и $\vec{e}_2$), степень поляризации будет определяться следующими выражениями:

при $\vec{e}_1 \parallel Z, \vec{e}_2 \parallel Z$

$$P = \frac{-2 - 4(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)^2 + 3(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)^2 + 3(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2 + 12(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)}{4 + 8(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)^2 + (\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)^2 + (\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2 + 4(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)}, \quad (1)$$

при $\vec{e}_1 \parallel Z, \vec{e}_2 \parallel Y$

$$P = \frac{-5 + 4(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)^2 + 4(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2 + 11(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)^2 - 12(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)}{11 - 6(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)^2 - 6(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2 + (\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)^2 + 4(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)}, \quad (2)$$

при $\vec{e}_1 \parallel Y, \vec{e}_2 \parallel Z$

$$P = \frac{-5 + 4(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)^2 + 11(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2 + 4(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)^2 - 12(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)}{11 - 6(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)^2 + (\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2 - 6(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)^2 + 4(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2)(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)(\vec{\mu}_1\vec{\mu}_3)}, \quad (3)$$

В случае маловязких растворов, когда длинноволновая люминесценция полностью деполаризована за счет вращательной деполаризации, СЛ будет по-прежнему поляризована [2, 3] за счет малого времени жизни в возбужденном состоянии. Степень поляризации при этом не будет зависеть от ориентации вектора $\vec{e}_1$ относительно лабораторной системы координат и ориентации $\vec{\mu}_1$ относительно $\vec{\mu}_2, \vec{\mu}_3$, так как распределение молекул в состоянии S_1 является изотропным. При $\vec{e}_2 \parallel Z$ степень поляризации будет определяться формулой Левшина — Перрена

$$P = \frac{3(\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2 - 1}{3 + (\vec{\mu}_2\vec{\mu}_3)^2} \text{ и } P = 0 \text{ } \vec{e}_2 \parallel Y. \quad (4)$$

Таким образом, анализируя значение степени поляризации люминесценции в жестких и маловязких растворах, можно установить взаимную ориентацию моментов переходов.

В табл. 1 приведены измеренные значения степени поляризации при различных ориентациях векторов поляризации в маловязком (этанол) и вязком (глицерин) растворителях.

Для объяснения результатов, полученных в маловязком растворителе, необходимо в соответствии с формулой (4), предположить, что для родаминов векторы моментов переходов $\vec{\mu}_2$ и $\vec{\mu}_3$ примерно перпендикулярны, а для Ф примерно параллельны. Анализ поляризационных спектров длинноволновой люминесценции [1, 4] приводит к выводу о перпендикулярности моментов переходов $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_3$ для всех изучаемых веществ.

Из данных табл. 1 видно, что степень поляризации меняется при изменении ориентации вектора $\vec{e}_2$. Это противоречит предположению об изотропном распределении молекул в состоянии S_1 или предполагаемому механизму возбуждения. Как показали выполненные измерения, длинноволновая флуоресценция из состояния S_1 полностью деполаризована, так что предположение об изотропности распределения в состоянии S_1 вполне обосновано. Видимо, наряду со ступенчатым поглощением имеется еще один канал возбуждения, который заселяет состояния S^n .

Таблица 1
Значения степени поляризации СЛ для исследуемых веществ

Вещество, растворитель	Способ возбуждения		
	$\vec{e}_1 \parallel Z, \vec{e}_2 \parallel Z$	$\vec{e}_1 \parallel Z, \vec{e}_2 \parallel Y$	$\vec{e}_2 \parallel Z, \vec{e}_1 \parallel Y$
Родамин 6Ж, этанол	—0,25	—0,16	0,00
Родамин С, этанол	—0,24	—0,17	0,00
Ф, этанол	0,24	0,32	—0,08
Родамин 6Ж, глицерин	—0,24	—0,10	0,00
Родамин С, глицерин	—0,25	—0,13	0,00
Ф, глицерин	0,13	0,31	—0,08

Таблица 2

Значения степени поляризации
двухфотонновозбуждаемой составляющей СЛ
для предложенных моделей

Вещество	Модель	Способ возбуждения		
		$\vec{e}_1 \parallel Z, \vec{e}_2 \parallel Z$	$\vec{e}_1 \parallel Z, \vec{e}_2 \parallel Y$	$\vec{e}_2 \parallel Z, \vec{e}_1 \parallel Y$
Родамин 6Ж	$\vec{\mu}_1 \parallel \vec{\mu}_2$	—0,5	—0,2	—0,2
Родамин С	$\vec{\mu}_1 \perp \vec{\mu}_2$			
Ф	$\vec{\mu}_2 \parallel \vec{\mu}_3$ $\vec{\mu}_1 \perp \vec{\mu}_2$	0,2	0,5	—0,2

Таблица

Экспериментальные значения
поляризационного отношения

$$\rho = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \text{ для растворов}$$

родаминов и Ф в этиловом
спирте и глицерине

Вещество	Растворитель	
	Гли- церин	Этиловый спирт
Родамин 6Ж	2,2	1,0
Родамин С	2,3	1,0
Ф	0,85	0,9—1,0

В [5] показано, что для системы, взаимодействующей с двумя потоками резонансного излучения, наряду со ступенчатым должно наблюдаться двухфотонное поглощение. Естественно предположить, что оно и является дополнительным каналом заселения. Как показано в [5] для случая слабого возбуждения, угловая зависимость вероятности такого поглощения в наших обозначениях будет определяться величиной $(\vec{\mu}_1 \vec{e}_1)^2 (\vec{\mu}_2 \vec{e}_2)^2$. Если в качестве первого приближения это будет справедливо и в нашем случае, степень поляризации люминесценции, возбуждаемой двухфотонным поглощением, независимо от вязкости выразится формулами (1)—(3).

В табл. 2 приведены рассчитанные по формулам (1)—(3) значения степени поляризации двухфотонно возбуждаемой составляющей СЛ соответствующие предложенным моделям взаимной ориентации моментов переходов для исследованных соединений. Как видно, эти модели позволяют полностью качественно объяснить экспериментальные данные для маловязких растворов.

Для вязких растворов, если пренебречь вращательным движением молекул, угловые зависимости ступенчатого и двухфотонного поглощения будут совпадать, и степень поляризации СЛ определится формулами (1)—(3). Результаты измерений (см. табл. 1) качественно вполне согласуются с результатами теоретических расчетов (см. табл. 2).

Поскольку в жестких растворах угловое распределение молекул, возбуждаемых за счет ступенчатого поглощения и двухфотонным образом, совпадает, а для маловязких — различается, дополнительную информацию о процессах заселения высоких возбужденных состояний можно получить из измерений поляризационных отношений, т. е. отношений ρ сечений поглощения при параллельной и ортогональной взаимной ориентации векторов поляризации возбуждающих потоков излучения.

Как показывает несложный расчет, в жестких и маловязких растворах соответственно:

$$\rho = \frac{2(\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2)^2 + 1}{2 - (\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2)^2}; \quad (5)$$

$$\rho = \frac{\sigma_g [2(\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2)^2 + 1] + \sigma_c}{\sigma_g [2 - (\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2)^2] + \sigma_c}, \quad (6)$$

где σ_g и σ_c — молекулярные константы, определяющие вероятность ступенчатого и двухфотонного поглощения.

В соответствии с формулами (5), (6) для родаминов в глицерине ρ должно иметь значение близкое к 3, для спиртового раствора эта величина должна быть меньше. Для Φ_r должно быть меньше единицы в глицерине и иметь несколько большее значение в спирте. Выполненные нами по люминесцентной методике [6] измерения поляризационного отношения приведены в табл. 3 и согласуются с изложенными теоретическими представлениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул, кристаллов.— М., 1959.
2. Аристов А. В., Шевандин В. С.— Опт. и спектр., 1978, т. 44, с. 473.
3. Богданов В. Л., Клочков В. П. Там же, с. 707.
4. Саржевский А. М.— Докл. АН БССР, 1961, т. 5, с. 199.
5. Апанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом.— Минск, 1977.
6. Воропай Е. С., Дударев И. А., Клищенко А. П., Саржевский А. М.— ЖПС, 1975, т. 23, с. 273.

Поступила в редакцию
23.05.79.

Кафедра общей физики