

УШИРЕНИЕ СПЕКТРА $S_2 - S_0$ -ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРА РОДАМИНА-6G ПРИ МОЩНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

М.Д. Галанин, З.А. Чижикова

Обнаружено сильное уширение спектра люминесценции, испускаемой из второго возбужденного электронного состояния S_2 молекулы родамина-6G при мощности возбуждения $10^{29} - 10^{30}$ фотонов/см² · с. Это уширение объясняется накоплением колебательной энергии при среднем времени между актами возбуждения, меньшем времени τ_p колебательной релаксации. Получена оценка $\tau_p = (3 \pm 1) \cdot 10^{-13}$ с.

При обычной люминесценции растворов красителей с наносекундным временем жизни избыточная колебательная энергия, созданная при возбуждении, перераспределяется по всем колебаниям и передается в окружающий растворитель за время, короткое по сравнению с временем жизни. Поэтому люминесценция испускается из равновесного колебательно-го состояния, соответствующего температуре среды. Однако высшие электронные состояния сложных молекул имеют, как правило, очень короткие времена жизни порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ с, сравнимые с временем колебательной релаксации. Для родамина-6G нами в работе ¹ был определен квантовый выход люминесценции со второго электронного возбужденного уровня S_2 на основной S_0 равный 10^{-5} и получено время жизни состояния S_2 $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-13}$ с. Это время жизни определяется большой вероятностью безызлучательного перехода $S_2 - S_1$. В ¹ было также отмечено, что спектр $S_2 - S_0$ люминесценции существенно шире, чем соответствующая полоса поглощения. Это уширение было объяснено тем, что за время жизни на уровне S_2 не успевает произойти колебательная релаксация.

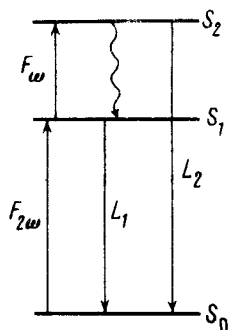


Рис.1. Схема уровней и переходов: $F_{2\omega}$ и F_{ω} – возбуждение гармоникой и основной частотой лазера. Волнистой стрелкой показан безызлучательный переход: L_1 – обычная люминесценция, L_2 – $S_2 - S_0$ -люминесценция

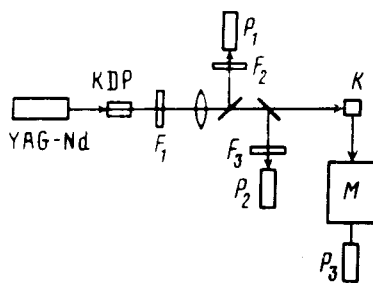


Рис.2. Схема эксперимента: F_1, F_2, F_3 – светофильтры, P_1, P_2, P_3 – фотоумножители, M – монохроматор, K – кювета с раствором

Для возбуждения $S_2 - S_0$ -люминесценции нами был предложен в ¹ двухступенчатый метод. В случае родамина-6G для возбуждения на уровень S_1 можно применить гармонику неодимового лазера ($\lambda = 0,53$ мкм), а для возбуждения $S_1 - S_2$ его основную частоту ($\lambda = 1,06$ мкм) (рис.1). Время жизни на уровне S_1 $\tau = 4,2$ нс. Поэтому исходное состояние S_1 перехода $S_1 - S_2$ является равновесным. Однако, если интенсивность возбуждения по каналу $S_1 - S_2$ настолько велика, что среднее время между актами возбуждения одной и той же молекулы становится короче времени колебательной релаксации,

то переход $S_1 - S_2$ будет происходить из неравновесного состояния и можно ожидать дополнительного уширения спектра. По соответствующей интенсивности возбуждения можно дать оценку времени релаксации ².

Для возбуждения люминесценции применялся ТУАГ — Nd-лазер с неустойчивым резонатором, дававший пуг из 5 — 6 импульсов с длительностью 25 — 30 пс, общей энергией до 30 мДж и расходимостью близкой к дифракционной. При помощи светофильтров F_1 (рис.2) изменялась интенсивность основной частоты лазера без изменения интенсивности гармоник. Фотоумножители P_1, P_2, P_3 служили для контроля энергии основной частоты, гармоник и $S_2 - S_0$ -люминесценции. Излучение фокусировалось на кювету с раствором линзой с фокусным расстоянием 1 м. Абсолютная оценка интенсивности была сделана на основе определения энергии лазерного импульса, известной длительности и измерения распределения энергии по сечению пучка. Эксперименты проводились для раствора родамина-6G в этиленгликоле с концентрацией 10^{-5} м/л.

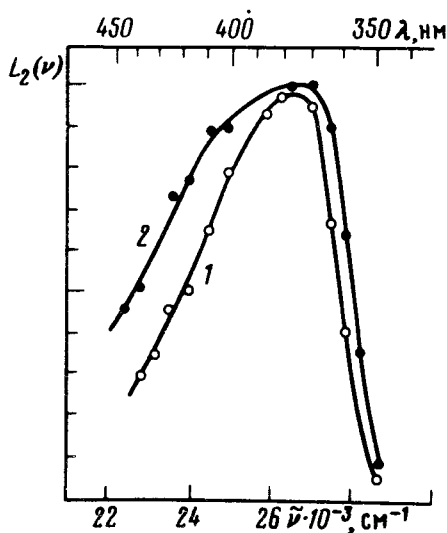


Рис.3. Спектры $S_2 - S_0$ -люминесценции. Интенсивность $5 \cdot 10^{28}$ фотонов/см² · с (1) и $5 \cdot 10^{29}$ фотонов/см² · с (2). Спектры приведены в относительных единицах, пропорциональных числу квантов на интервал частот

На рис.3 показаны результаты измерения спектра люминесценции при относительно слабом возбуждении и на порядок более сильном ($\sim 5 \cdot 10^{29}$ фотонов/см² · с). Как видно, уширение спектра очень значительно: полуширина увеличивается на 1500 см^{-1} . Такое большое уширение нельзя объяснить квазиравновесным „нагреванием” молекулы под действием излучения. Действительно, измерение спектра при нагревании раствора до 180° C и „слабом” возбуждении показало, что при нашей точности измерений уширения не наблюдается. По-видимому, нужно предполагать, что при сильном возбуждении выделявшаяся при безызлучательном переходе $S_2 - S_1$ энергия не успевает перераспределиться по молекуле до следующего акта возбуждения. Следующий акт возбуждения $S_1 - S_2$ застает молекулу в возбужденном колебательном состоянии. Это состояние не успевает релаксировать за короткое время жизни на уровне S_2 , что и приводит к уширению спектра.

Для оценки времени релаксации нужно найти среднее время между актами возбуждения при такой интенсивности, при которой начинается уширение спектра. Если F -поток, выраженный в числе фотонов на см² в секунду и σ эффективное сечение поглощения, то среднее время между возбуждениями в отсутствие насыщения $\bar{t} = 1/\sigma F$. При насыщении \bar{t} приближается к τ_2 . Сечение поглощения $S_1 - S_2$ было определено в ¹ и равно $\sigma = 2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Измерения зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения показали, что насыщения, т.е. отклонения от линейной зависимости не наблюдается до $F \approx 1,5 \cdot 10^{29} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Уширение спектра становится заметным при несколько

ко большой интенсивности. Поэтому для оценки времени релаксации τ_p можно принять значение $F = 1,7 \cdot 10^{29}$. Тогда $\tau_p = \bar{\tau} = 3 \cdot 10^{-13}$ с. Возможная ошибка в этой оценке зависит в основном от неточности определения F , которую мы оцениваем в $\pm 50\%$.

В заключение нужно отметить, что сделанная оценка времени колебательной релаксации показывает, что для молекулы красителя это время значительно короче, чем время колебательной релаксации для более простых молекул, для которых измерения прямыми методами дали значения τ_p порядка единиц и десятков пикосекунд (см., например, ³).

Литература

1. Галанин М.Д., Чижикова З.А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1972, 36, 941.
2. Галанин М.Д., Чижикова З.А. ЖПС, 1982, 37, 1010.
3. Kolmeder C., Zinth W., Kaiser W. Picosecond Phenomena III, Proc. of the Third Int. Conf. on Picosecond Phenomena, Garmish-Partenkirchen, June 16 - 18, 1982, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982, p. 154.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 марта 1984 г.