

Численные оценки показали, что случай быстрой электрон-электронной релаксации (14) осуществляется при энергиях накачки $W \geq 10^4$ эрг/см² для импульсов с длительностью $\tau_n \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ с. Время формирования t_{eh} больцмановского распределения носителей с общей электронно-дырочной температурой для импульсов с энергией $W \sim W_s^6 \sim 10^5$ эрг/см² и длительностью $\tau_n \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ с имеет порядок $10^{-13} - 10^{-14}$ с, а время установления фермиевского распределения [5] $t_F \sim 4 \cdot 10^{-10} - 4 \cdot 10^{-11}$ с, т. е. больше длительности τ_n самого импульса накачки. Таким образом, при данном режиме фотовозбуждения наблюдается насыщение концентрации свободных носителей и в то же время полупроводник остается невырожденным.

5. Итак, при использовании импульсов накачки с энергией $W \ll 10^4$ эрг/см² и длительностью τ_n , удовлетворяющей (10), реализуется случай медленной электрон-электронной релаксации. Концентрация свободных носителей растет с увеличением энергии накачки, но не достигает насыщения. Максимальная концентрация свободных носителей при таком режиме фотовозбуждения $n \ll 10^{16} - 10^{17}$ см⁻³. Импульс накачки в случае медленной электрон-электронной релаксации поглощается без изменения формы.

При фотовозбуждении полупроводника импульсами с энергией 10^4 эрг/см² $< W < 5 \cdot 10^5$ эрг/см² и длительностью $\tau_n \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ с реализуется случай быстрой электрон-электронной релаксации, в системе свободных носителей устанавливается больцмановское распределение. Концентрация свободных носителей в этом случае достигает насыщения (16а). В процессе распространения импульс накачки испытывает нелинейное поглощение (18).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Галицкий В. М., Гореславский С. П., Елесин В. Ф. ЖЭТФ, 1969, 59, с. 207. [2] Елесин В. Ф. ЖЭТФ, 1975, 69, с. 572. [3] Левинсон И. Б., Левинский Б. Н. ЖЭТФ, 1976, 71, с. 300. [4] Глазман Л. И. ЖЭТФ, 1981, 80, с. 349. [5] Глазман Л. И. ФТП, 1983, 17, с. 790. [6] Ильинова Т. М., Фортыгин А. А., Чердынцева Г. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1981, 45, с. 1485. [7] Полуэктов И. А., Попов Ю. М., Ройтберг В. С. Квант. электроники, 1974, 1, с. 1316. [8] Хохлов Р. В., Ильинова Т. М., Фортыгин А. А. ФТП, 1980, 14, с. 450. [9] Богданова М. В., Ильинова Т. М., Фортыгин А. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1979, 43, с. 1517.

Поступила в редакцию
10.12.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, Т. 27, № 3

УДК 535.37

ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ФЛУОРЕСЦЕННОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ВНЕШНИМИ ТЯЖЕЛЫМИ АТОМАМИ

Л. В. Левшин, Л. К. Соколова, Г. А. Кецле, В. В. Брюханов

(кафедра общей физики для физического факультета)

Эффекты усиления спин-орбитального возмущения в молекулах люминофоров под влиянием внешних тяжелых атомов (ВТА) интенсивно изучаются со времени открытия этого явления [1]. В настоящее время методами оптического детектирования магнитного резонанса возбужденных триплетных состояний люминофоров показано [2, 3],

что эффект имеет электронную природу. При этом существует анизотропия внешнего спин-орбитального возмущения в заселении и излучательной дезактивации спиновых подуровней возбужденного триплетного состояния люминофоров в нулевом магнитном поле [3]. Вместе с тем в литературе отсутствуют экспериментальные результаты по влиянию ВТА на обратные интеркомбинационные переходы $T_1^i \rightsquigarrow S_1$ ($i=x, y, z$ — нумерация спиновых подуровней) в молекулах люминофоров. При высоких температурах у большинства молекул красителей возникает замедленная термически активированная флуоресценция (ЗФЛ) типа E , обусловленная обратным интеркомбинационным переходом из триплетного в синглетное возбужденное состояние. Представляет интерес изучить влияние ВТА на константы скоростей прямых и обратных безызлучательных интеркомбинационных переходов $S_1 \rightsquigarrow \rightarrow T_1$ и $T_1 \rightsquigarrow S_1$ в условиях комнатных температур.

В работе изучалось влияние ионов иода (соль KI) на возбужденные состояния молекул эозина и эритрозина в водных растворах при комнатных температурах. Исследования проводились на модифицированной установке импульсного фотолиза, собранной на базе монохроматора МДР-3, приемника ФЭУ-79 и осциллографа СФ-13. Установка позволяла регистрировать спектры триплет-триплетного (Т-Т) поглощения и ЗФЛ растворов люминофоров. Их возбуждение осуществлялось импульсной лампой ИФП-2000, питаемой от малоиндуктивных импульсных касторовых конденсаторов. Временное разрешение установки составляло $\sim 10^{-4}$ с. Для отсекаания рассеянного света импульсных ламп и быстрой флуоресценции (ФЛ) люминофоров был сконструирован механический фотозатвор в виде быстровращающегося диска с частотой 400 Гц. Время открывания щели монохроматора составляло $\sim 10^{-6}$ с. Красители эозин и эритрозин марки ЧДА перекристаллизовывались и растворялись в бидистиллированной воде. Обезгаживание растворов с целью удаления из них растворенного кислорода осуществлялось с помощью вакуумного поста до 10^{-4} Тор над поверхностью.

Рассмотрим полученные результаты по влиянию ВТА на процессы дезактивации триплетных состояний молекул флуоресцентных красителей на примере эозина. После импульсного фотовозбуждения обескислороженных водных растворов эозина в первой полосе поглощения через светофильтр ЗС-1 происходило интенсивное накопление его молекул в триплетных состояниях ($C=1 \cdot 10^{-7}$ моль/л), регистрируемое по изменению оптической плотности Т-Т-поглощения на длине волны $\lambda=620$ нм. Одновременно с этим наблюдалось разгорание ЗФЛ и фосфоресценции (ФОС) молекул эозина с максимумами на длинах волн 550 и 580 нм. При этом величины константы скорости затухания свечений и константы скорости суммарной дезактивации триплетных состояний, вычисленной из кинетических кривых уменьшения оптической плотности Т-Т-поглощения, в пределах ошибок эксперимента совпадали между собой и равнялись $K_T=2 \cdot 10^2$ с $^{-1}$. Следует отметить, что спектры ФЛ и ЗФЛ также совпадали, а константы затухания ЗФЛ и ФОС оставались одинаковыми по спектру свечения молекул. При добавлении к водному раствору эозина соли KI происходило увеличение заселенности триплетных состояний красителя, обусловленное усилением спин-орбитального возмущения в его молекулах под влиянием ВТА иода. При этом спектры ЗФЛ и ФЛ в присутствии ВТА также совпадали между собой, а константы затухания ЗФЛ и ФОС были одинаковы. Это свидетельствует о мономолекулярной природе испускания ЗФЛ красителя, которую можно отнести к типу E , и отсутствию в растворе эксиплексной флуоресценции.

На рис. 1 показаны изменения оптической плотности Т-Т-поглощения, интенсивности ЗФЛ и ФОС эозина в воде при постоянной энергии световой накачки, происходящие при возрастании концентрации соли KI. Из рис. 1 видно, что интенсивности свечения ЗФЛ и ФОС растут нелинейно с возрастанием содержания ВТА, и при концентрации KI свыше $C=10^{-3}$ моль/л начинают уменьшаться (кривые 2, 3). При этом также наблюдается замедление роста оптической плотности Т-Т-поглощения (кривая 1). Таким образом, под влиянием ВТА происходит увеличение скорости интеркомбинационных переходов $S_1, \omega \rightarrow T_1$ у молекул эозина, регистрируемое по изменению Т-Т-поглощения его растворов, и усиление излучательных переходов с три-

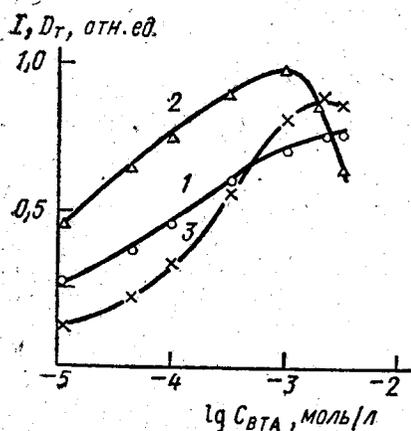


Рис. 1. Зависимость оптической плотности Т-Т-поглощения D_T (1), интенсивности ЗФЛ (2) и ФОС (3) эозина в воде ($C=1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) при постоянной энергии накачки от концентрации KI

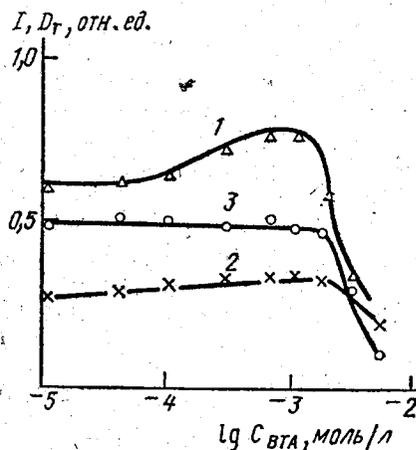


Рис. 2. Зависимость интенсивности ЗФЛ (1) и ФОС (2) эозина в воде ($C=1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) при постоянной оптической плотности Т-Т-поглощения D_T (3) от концентрации KI

плетного уровня. Вместе с тем полученные результаты не дают ответа на вопрос о влиянии ВТА на скорость обратного интеркомбинационного перехода $T_1, \omega \rightarrow S_1$. Действительно, из рис. 1 (кривая 1) видно, что разгорание ЗФЛ типа E у эозина под влиянием ВТА может быть связано с ростом заселенности триплетного состояния красителя под влиянием того же ВТА.

С целью выяснения роли ВТА в процессе разгорания ЗФЛ было изучено его влияние при постоянной концентрации триплетных молекул. Экспериментально этот прием был достигнут путем одновременной регистрации Т-Т-поглощения, ЗФЛ и ФОС при одинаковой геометрии возбуждения и уменьшающейся энергии световой накачки растворов красителя при возрастании концентрации KI.

На рис. 2 показаны зависимости интенсивностей ФОС и ЗФЛ при постоянной оптической плотности Т-Т-поглощения эозина в воде ($C=1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) от концентрации KI. Из рис. 2 видно, что интенсивности ЗФЛ и ФОС эозина несколько возрастают, проходят через максимум при концентрации $C \approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и затем быстро падают. При этом оптическая плотность Т-Т-поглощения также значительно уменьшается (кривая 1). Рассмотрим изменение интенсивности ФОС

эозина в присутствии KI (кривая 2). Так как возрастание ФОС красителя происходит при постоянной концентрации его триплетных молекул в растворе, то оно связано с доминирующим влиянием ВТА на константу скорости испускания ФОС. Аналогичное влияние ВТА на ФОС люминофоров в жидких растворах было обнаружено ранее для родаминовых красителей [4]. Однако эффективность влияния ВТА на константу скорости ФОС ($K_{\text{Фос}}$) в случае эозина не так значительно, как для родаминовых красителей. Это, по-видимому, обусловлено структурными особенностями молекул эозина, которые имеют четыре атома брома, увеличивающие внутреннее спин-орбитальное возмущение в молекулах красителя, вследствие чего влияние ВТА сказывается здесь в меньшей мере. Из рис. 2 видно, что интенсивность ЗФЛ максимальна при концентрации KI в растворе $\sim 10^{-3}$ моль/л и возрастает по сравнению с первоначальной интенсивностью примерно на 30%. Можно предположить следующую схему влияния ВТА на скорость обратных интеркомбинационных переходов в молекулах эозина.

Интенсивность ЗФЛ на данной длине волны в стационарном случае определяется соотношением

$$I_{\text{зфл}} = I_{\text{АФт}} (K_e / K_T) \Phi_{\text{фл}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{А}}$ — интенсивность поглощения света; $\Phi_{\text{т}}$, $\Phi_{\text{фл}}$ — квантовые выходы в триплетное состояние и быстрой флуоресценции люминофоров; K_e — константа скорости ЗФЛ типа E; K_T — константа суммарной дезактивации триплетного состояния. Известно [5], что

$$K_e = K_{TS} \cdot e^{-\Delta E / (kT)}, \quad (2)$$

где K_{TS} — константа скорости обратного интеркомбинационного перехода колебательно-возбужденных триплетных молекул T_1 в синглетное возбужденное состояние, ΔE — энергия синглет-триплетного расщепления $S_1 - T_1$. Из теории безызлучательных переходов в сложных молекулах известно [6], что константы прямых $S_1 \rightarrow \tilde{T}_1$ и обратных $\tilde{T}_1 \rightarrow S_1$ интеркомбинационных переходов должны быть одинаковы, поскольку они определяются одним и тем же электронным матричным элементом перехода. Вместе с тем для молекул флуоресцентных красителей в жидких растворах известно [7], что $K_{ST} > K_{TS}$. Следует отметить, что метод, с помощью которого обычно оценивается константа скорости обратного интеркомбинационного перехода [5], основывается на измерении скорости испускания ЗФЛ типа E. Обнаруженное в работе усиление ЗФЛ типа E свидетельствует об увеличении константы скорости K_{TS} по сравнению с константой K_{ST} под влиянием ВТА.

Аналогичное усиление ЗФЛ типа E под влиянием ВТА KI было обнаружено и в водных растворах эритрозина ($C = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) примерно в той же области концентрации ВТА. Однако при этом увеличение интенсивности ЗФЛ у водных растворов эритрозина происходило всего на $\sim 16\%$ также при постоянной концентрации триплетных молекул красителя. Таким образом, усиление обратного интеркомбинационного перехода под влиянием ВТА в исследованных молекулах красителей происходит неодинаково и обусловлено их структурой. Действительно, влияние ВТА на триплетное состояние эритрозина менее значительно, что, по-видимому, связано с наличием в структуре его молекул четырех атомов иода, обуславливающих более сильное внутреннее спин-орбитальное возмущение по сравнению с атомами брома в молекулах эозина.

При увеличении концентрации КІ в воде свыше $C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л происходит тушение ЗФЛ и ФОС, а также ускорение суммарной дезактивации триплетных состояний красителей под влиянием ВТА. На рис. 3 представлены изменения констант скоростей уменьшения оптической плотности Т-Т-поглощения затухания ЗФЛ и ФОС эозина от концентрации КІ в водном растворе. Из него видно, что вплоть до концентрации $C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л все константы в пределах ошибок эксперимента совпадают между собой, затем резко возрастают. Следует отметить также, что наклон кривых роста констант дезактивации указанных процессов неодинаков. Это может указывать на существование различных каналов тушения возбужденных молекул. Так, замедление затухания ЗФЛ типа *E* у эозина (кривая 2) по сравнению с мономолекулярным процессом испускания ФОС красителя (кривая 3) может быть связано с образованием комплексов молекул эозина с ионами иода. Кроме того, при больших концентрациях соли КІ в растворе может происходить изменение структуры гидратных оболочек взаимодействующих молекул, приводящих к тому, что константа тушения ЗФЛ и ФОС будет возрастать.

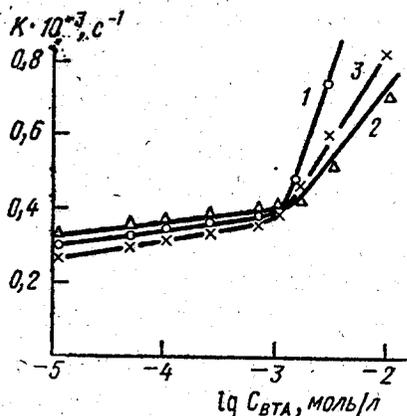


Рис. 3. Зависимость констант скоростей затухания Т-Т-поглощения (1), ЗФЛ (2) и ФОС (3) эозина в воде ($C=1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) при $D_{\lambda} = \text{const}$ от концентрации КІ в воде

В работе были вычислены константы тушения ВТА триплетных состояний молекул эозина по формуле

$$K_Q = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{\Delta Q} [\text{м}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}], \quad (3)$$

где K_{T_2} и K_{T_1} — константы скорости дезактивации триплетных состояний, ΔQ — разность концентраций Q_2 и Q_1 ВТА в моль/л. Для области концентрации ВТА $\Delta Q = 10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л, $K_Q = 1 \cdot 10^5$ м⁻¹·л·с⁻¹, для области концентраций ВТА $\Delta Q = 1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$, $K_Q = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹·л·с⁻¹.

Таким образом, под влиянием ВТА иода в водных растворах флуоресцирующих красителей происходит перераспределение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов. При больших концентрациях ВТА в молекулах флуоресцирующих красителей наблюдается преимущественное ускорение безызлучательной дезактивации возбужденных состояний по сравнению с излучательной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kasha M. J. Chem. Phys., 1952, 20, p. 71. [2] Lin C. T. J. Luminescence, 1976, 12/13, p. 375. [3] Weinzierl G., Friedlich J. J. Chem. Phys. Let., 1981, 80, N 1, p. 55. [4] Брюханов В. В., Левшин Л. В., Кецле Г. Н. Журн. прикл. спектр., 1977, 27, № 1, с. 66. [5] Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. [6] Siebrand W. Dup. Moll. Coll. Part A: N. Y.—Ldn., 1976, p. 249—302. [7] Кецле Г. А., Левшин Л. В., Сойников Ю. А. Опт. и спектр., 1982, 52, с. 657.

Поступила в редакцию
25.04.85