лочногалоидных кристаллов. Рига, 1979. [5] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. [6] Васильев А. Н., Михайлин В. В.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолетового излучения и взаимодействию излучения с веществом. М., 1982. С. 146.

Поступила в редакцию
25.02.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 3

УДК 535.37

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РОДАМИНА 6Ж В ГЛИЦЕРИНЕ

И. А. Струганова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Органические красители широко используются в физике, химии, биологии, медицине, а также на производстве. Своим широким применением красители обязаны, в частности, большой ширине спектров поглощения и флуоресценции их растворов. Считается, что эта ширина определяется как квазинепрерывным расположением колебательных подуровней молекул красителей в растворах, так и различиями в структуре и составе их сольватных оболочек, приводящими к конфигурационному неоднородному уширению (КНУ) электронных уровней флуоресцирующих молекул [1—8]. КНУ электронных спектров растворов красителей исследуется достаточно давно [1, 2], однако в литературе до сих пор практически отсутствуют работы, позволяющие на основе экспериментальных данных оценить, какой вклад дает КНУ в спектры жидких растворов.

Отличительной особенностью КНУ в жидкостях является его динамический характер: в результате тепловых движений молекул сольватные оболочки могут со временем изменять свои конфигурации, что вызывает изменение частоты 0—0 перехода флуоресцирующего центра. Однако как в основном, так и в возбужденном электронных состояниях существуют определенные равновесные распределения сольватов по конфигурациям и, следовательно, определенные равновесные распределения флуоресцирующих центров по частотам испускания, что и приводит к КНУ электронных спектров. Экспериментально оценить величину КНУ можно следующим образом. В условиях КНУ электронных уровней флуоресцирующих молекул монохроматическим импульсом достаточно короткой длительности будут возбуждаться преимущественно молекулы с частотами электронных переходов, близкими к частоте возбуждения (т. е. молекулы с близкими конфигурациями сольватных оболочек). За счет этого сразу после окончания возбуждения спектр флуоресценции будет уширен преимущественно за счет переходов на различные колебательные подуровни основного состояния. Через определенное время релаксации τ_R в возбужденном состоянии установится определенное равновесное распределение сольватных оболочек по конфигурациям (а флуоресцирующих центров — по частотам 0—0 переходов), что вызовет установление КНУ спектра флуоресценции. Отличие полуширин спектров флуоресценции сразу после окончания возбуждения и через определенное время t характеризует величину КНУ спектра флуоресценции

через время t после окончания возбуждения. Оценка величины КНУ спектров флуоресценции растворов красителей таким образом была проведена недавно впервые в [7]. Однако регистрация спектров флуоресценции в коротких временных интервалах является достаточно трудной экспериментальной задачей. Вместе с тем изменение в процессе испускания ширины спектра флуоресценции должно отражаться также на зависимости времени затухания флуоресценции по полосе испускания [8], измерить которую в ряде случаев бывает проще, чем спектры флуоресценции в коротких временных интервалах.

Цель данной работы состояла в том, чтобы на основании полученных в [8] экспериментальных результатов оценить величину КНУ электронных уровней возбужденных молекул красителя родамина 6Ж в глицерине и время релаксации их неравновесного распределения по частотам 0—0 перехода в равновесное.

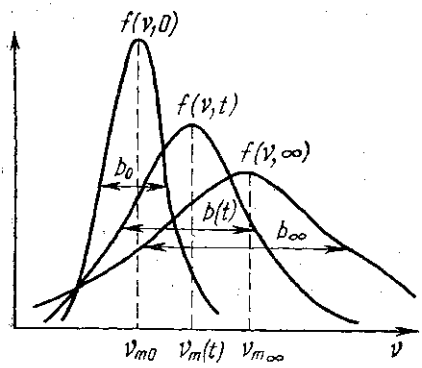

Рис. 1. Модель трансформации в условиях КНУ электронных уровней молекул неравновесного распределения флуоресцирующих центров по частотам испускания $f(\nu, 0)$ в равновесное $f(\nu, \infty)$

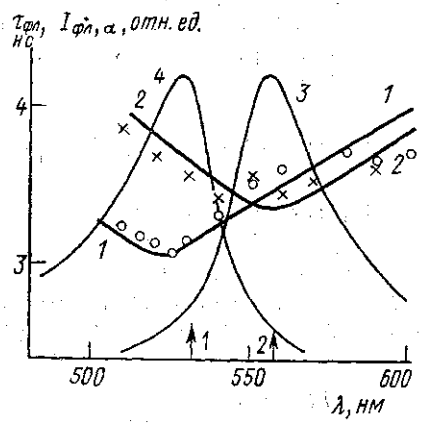

Рис. 2. Рассчитанные (сплошные линии) и измеренные (кружки, крестики) зависимости времени затухания флуоресценции родамина 6Ж в глицерине $\tau_{фл}$ (*1*, *2*) по спектру испускания (*3*) при возбуждении: *1* — 532 нм, *2* — 558 нм; спектр поглощения родамина 6Ж в глицерине ($C = 10^{-6}$ моль/л) — (*4*)

Рассмотрим в условиях КНУ электронных уровней процесс трансформации неравновесного распределения флуоресцирующих центров в растворе по частотам испускания $f(\nu, 0)$ в равновесное $f(\nu, \infty)$ (рис. 1) и влияние этой трансформации на зависимость времени затухания флуоресценции раствора от частоты испускания. Сделаем для этого ряд упрощающих предположений.

Предположим, что дезактивация возбужденного состояния идет только излучательным путем и что распределение $f(\nu, t)$ имеет гауссову форму в любой момент времени:

$$f(\nu, t) \sim \frac{1}{\sigma(t)} \exp\left\{-\frac{(\nu - \nu_m(t))^2}{2\sigma^2(t)}\right\}, \qquad (1)$$

где

$$\sigma(t) = \frac{b(t)}{2\sqrt{\ln 4}},$$

$b(t)$ и $\nu_m(t)$ — зависящие от времени полуширина и частота максимума распределения $f(\nu, t)$.

Пусть в процессе релаксации $b(t)$ и $\nu_m(t)$ изменяются по законам

$$b(t) = b_\infty + (b_0 - b_\infty)\, e^{-t/\tau_{R1}} = \frac{b_\infty}{a}\left(a + (1-a)\, e^{-t/\tau_{R1}}\right), \tag{2}$$

$$\nu_m(t) = \nu_{m\infty} + (\nu_{m0} - \nu_{m\infty})\, e^{-t/\tau_{R2}}, \tag{3}$$

где b_∞, b_0, $\nu_{m\infty}$, ν_{m0} — полуширины и частоты максимумов распределений $f(\nu, \infty)$ и $f(\nu, 0)$ соответственно, τ_{R1} и τ_{R2} — времена релаксации полуширины и максимума распределения $f(\nu, t)$, $a = b_\infty/b_0$ — параметр, характеризующий величину КНУ равновесного спектра флуоресценции.

Предположим также, что все молекулы высвечивают с одинаковой вероятностью $1/\tau_0$, где τ_0 — среднее время жизни их возбужденного состояния, и что длительность импульса возбуждения $\tau_и \ll \tau_0$, τ_{R1}, τ_{R2}.

В таком случае в момент времени t после окончания импульса возбуждения распределение интенсивности флуоресценции $I(\nu, t)$ будет иметь вид

$$I(\nu, t) \sim f(\nu, t) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0}\right\},$$

$$I(\nu, t) \sim \frac{1}{\sigma(t)} \exp\left\{-\frac{(\nu - \nu_m(t))^2}{2\sigma^2(t)}\right\} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0}\right\}. \tag{4}$$

Измеряемое время затухания флуоресценции $\tau_{фл}$ на частоте ν (как полагалось в [8]) есть время, по истечении которого интенсивность флуоресценции на частоте ν уменьшается в e раз. Следовательно, $\tau_{фл}$ определяется соотношением

$$\frac{I(\nu, \Delta t)}{I(\nu, \tau_{фл}(\nu) + \Delta t)} = e, \tag{5}$$

где Δt — временное разрешение прибора.

Выражения (2)—(5) позволяют по известным Δt, b_∞, $\nu_{m\infty}$, ν_{m0}, τ_0, τ_{R1}, τ_{R2}, a рассчитать зависимости времен затухания флуоресценции $\tau_{фл}$ от длины волны наблюдения λ. При различном соотношении между этими величинами кривые $\tau_{фл}$ могут быть монотонными [3, 6] или иметь минимум [8]. Отметим, что минимум («провал») в зависимостях $\tau_{фл}$ от λ согласно (2)—(5) будет наблюдаться лишь в том случае, если начальное неравновесное распределение молекул по частотам испускания $f(\nu, 0)$ будет у́же равновесного $f(\nu, \infty)$ $(a > 1)$. Таким образом, наличие «провала» в зависимости $\tau_{фл}$ от λ может служить косвенным признаком наличия КНУ электронных уровней возбужденных молекул.

Рассчитаем с помощью (2)—(5) значения времени затухания флуоресценции родамина 6Ж в глицерине при комнатной температуре для разных λ и сравним ее с полученными в [8] экспериментальными результатами.

Временное разрешение установки составляло $\Delta t \sim 1$ нс [8]. Величины b_∞, $\nu_{m\infty}$, ν_{m0} для родамина 6Ж в глицерине можно оценить из следующих соображений. Как показали проведенные измерения, с понижением температуры исследуемого раствора от +40 до —35° С максимум его спектра флуоресценции при возбуждении на синем крае и в центральной части спектра поглощения смещается в коротковолновую сторону, а при возбуждении на красном крае спектра поглощения, напро-

тив, испытывает длинноволновое смещение. При более высоких, чем $+40°$ С, и более низких, чем $-35°$ С, температурах положение максимума спектра флуоресценции раствора не изменяется. При температурах ниже $+40°$ С положение спектра флуоресценции раствора зависит от частоты возбуждения, при температурах выше $+40°$ С подобной зависимости в пределах ошибок измерений ($\Delta\lambda \sim 1$ нм) не наблюдается. Согласно представлениям, развитым в [1, 2, 5], подобные температурные зависимости положения максимумов спектров флуоресценции растворов красителей связаны с КНУ электронных уровней их молекул и с температурной зависимостью скорости переориентации сольватов. В диапазоне температур, где наблюдается температурное смещение спектров флуоресценции, время ориентационной релаксации τ_R сравнимо со средним временем жизни возбужденного состояния τ_0. При более низких температурах $\tau_R \gg \tau_0$ и спектр флуоресценции должен определяться начальным неравновесным распределением возбужденных молекул по частотам испускания $f(\nu, 0)$. При более высоких температурах, напротив, $\tau_R \ll \tau_0$ и спектр флуоресценции будет определяться равновесным распределением $f(\nu, \infty)$. Положим полуширину b_∞ и частоту максимума $\nu_{m\infty}$ равновесного распределения $f(\nu, \infty)$ равными полуширине и частоте максимума спектра флуоресценции раствора при температуре $+40°$ С: $b_\infty \sim 1300$ см$^{-1}$, $\nu_{m\infty} \sim 18000$ см$^{-1}$. Частоту максимума ν_{m0} распределения $f(\nu, 0)$ положим равной частоте максимума спектра флуоресценции раствора при температуре $-35°$ С при соответствующем возбуждении: $\lambda_b = 532$ нм, $\nu_{m0} \sim 18300$ см$^{-1}$, $\lambda_b = 558$ нм, $\nu_{m0} \sim 18000$ см$^{-1}$ (температурное смещение практически отсутствует).

Среднее время жизни возбужденного состояния τ_0 оценим по измеренным в [8] зависимостям времени затухания флуоресценции раствора. Согласно предложенной модели релаксации τ_0 должно быть больше значения $\tau_{фл}$ в центре «провала» ($\sim 3{,}1$ нс при возбуждении 532 нм и $\sim 3{,}4$ нс при возбуждении 558 нм), но меньше значений $\tau_{фл}$ по краям измеренных зависимостей ($\sim 3{,}65$ нс) — рис. 2; положим $\tau_0 = 3{,}5$ нс.

В (2)—(5) остаются незаданными 3 величины: два времени релаксации τ_{R1} и τ_{R2} и отношение полуширин полос распределений $f(\nu, \infty)$ и $f(\nu, 0)$ $a = b_\infty / b_0$. С помощью (2)—(5) были рассчитаны зависимости $\tau_{фл}$ по спектру испускания для различных значений τ_{R1}, τ_{R2}, a. Наибольшее соответствие рассчитанных и измеренных зависимостей [8] наблюдалось при $\tau_{R1} \sim 0{,}7 \pm 0{,}2$ нс, $\tau_{R2} \sim 0{,}5 \pm 0{,}2$ нс, $a \sim 1{,}2 \pm 0{,}1$ (см. рис. 2).

Полученные значения величин τ_{R1}, τ_{R2}, a хорошо согласуются с экспериментально измеренными в [7] величинами: $a = 1{,}4 \pm 0{,}2$, $\tau_{R1} \sim \tau_{R2} \sim 1{,}0 \pm 0{,}2$ нс. Такое соответствие говорит о том, что предложенная методика может быть использована для оценки величины КНУ спектров флуоресценции растворов красителей.

Автор выражает глубокую благодарность Л. В. Левшину и П. В. Елютину за внимание к работе и полезные дискуссии, М. Л. Любимовой за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Бахшиев Н. Г., Мазуренко Ю. Т., Питерская И. В.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1968. **32**, № 8. С. 1360—1365. [2] Рубинов А. Н., Томин В. И.//Опт. и спектр. 1970. **29**, № 6. С. 1082—1086. [3] Мазуренко Ю. Т., Удальцов В. С.//Опт. и спектр. 1978. **44**, № 4. С. 714—719. [4] Немкович Н. А., Мацейко В. И., Рубинов А. Н., Томин В. И.//Письма в ЖЭТФ. 1979. **29**, № 12. С. 780—783. [5] Коява В. Т., Попечиц В. И., Саржевский А. М.//Опт. и спектр. 1980. **48**, № 5. С. 896—902. [6] Рубинов А. Н., Томин В. И.//Журн. прикл. спектр. 1983. **38**, № 1. С. 42—61. [7] Левшин Л. В., Струганова И. А., Толеу-

таев Б. Н.//Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах». Томск, 1986. С. 98—99. [8] Левшин Л. В., Струганова И. А., Толеутаев Б. Н.//Журн. прикл. спектр. 1986. 44, № 5. С. 769—776.

Поступила в редакцию
03.03.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 3

УДК 535.375.5

РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ В ДВУХОСНОМ КРИСТАЛЛЕ ВБЛИЗИ БИНОРМАЛИ

Т. В. Лаптинская, А. Н. Пенин, М. В. Чехова

(кафедра квантовой радиофизики)

Трехфотонное параметрическое рассеяние света на поляритонах (РП) [1] дает уникальную по информативности возможность исследования анизотропии линейных и нелинейных оптических свойств и анизотропии динамических характеристик кристаллических решеток в широком частотном диапазоне от единиц до сотен обратных сантиметров. Однозначная связь спектра сигнального излучения со спектром флуктуаций поля и тем самым со спектром собственных состояний кристалла определяется выполнением в любом параметрическом процессе условий пространственного и временного синхронизма:

$$\omega_S=\omega_L-\omega_P, \quad \mathbf{k}_S=\mathbf{k}_L-\mathbf{k}_P. \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{k}_L$, $\mathbf{k}_S$, $\mathbf{k}_P$ — волновые векторы накачки, сигнала и поляритона соответственно.

В работе исследуется связанная с анизотропией особенность спектра РП, возникающая при распространении поляритонной волны вдоль или вблизи оптической оси двухосного кристалла (бинормали).

В качестве модели анизотропной среды выбран кристалл иодноватой кислоты α-HIO_3. Анизотропия фононов этого кристалла хорошо изучена с помощью комбинационного рассеяния света [2, 3]. Оптические характеристики кристалла в видимом диапазоне спектра измерены с высокой точностью. Это дало возможность во многих случаях проводить количественные оценки. А характер анизотропии оптических и нелинейных оптических свойств и значительная величина квадратичной восприимчивости [4] позволяли достаточно легко получать спектры РП при различных ориентациях треугольника волнового синхронизма Δ, определяемого векторами $\mathbf{k}_L=\mathbf{k}_S+\mathbf{k}_P$, относительно элементов симметрии кристалла.

В видимой области спектра бинормали расположены в плоскости XZ кристалла. Дисперсия направления бинормалей в полосе прозрачности незначительна. Однако по мере приближения к полосе поглощения, определяемой кристаллической решеткой, все большее влияние начинает оказывать анизотропия решеточных колебаний, и дисперсия направления бинормалей увеличивается. Для определения направления бинормалей и их дисперсии в окрестности наиболее высокочастотных колебаний по спектрам РП измерялись главные значения диэлектрической проницаемости в диапазоне 1000—5000 см$^{-1}$. Соответствующие дисперсионные кривые приведены на рис. 1. Главные значения сил осцилляторов S_i трех наиболее высокочастотных колебаний: деформационного колебания δ(OH) с частотой $\omega=1165$ см$^{-1}$, бифонона деформа-