ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 535.33/.34

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ КОНВЕРСИИ В МОЛЕКУЛАХ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ НЕЛИНЕЙНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРИМЕТРИИ

А. А. Банишев, Д. В. Маслов, В. В. Фадеев

(*кафедра квантовой электроники*)

E-mail: banishev@lid.phys.msu.ru

Продемонстрированы возможности нелинейной лазерной флуориметрии в определении квантового выхода в триплетное состояние. Из кривых насыщения флуоресценции определены значения сечения поглощения и квантового выхода в триплетное состояние для красителей 6-аминофеноленона и родамина 6Ж (используемого в качестве теста).

Введение

Определение квантового выхода в триплетное состояние η молекул сложных органических соединений (СОС) — традиционная задача флуориметрии. Величина η используется для диагностики СОС (на молекулярном уровне) в различных средах [1]. Поиск новых методов определения η является актуальной задачей, поскольку традиционные методы измерения этого параметра [2] часто не удовлетворяют потребностям анализа.

В настоящей работе исследуются возможности нелинейной лазерной флуориметрии в определении параметра η. Для этой цели проведено численное моделирование прямой и обратной задачи нелинейной флуориметрии, определены соотношения параметров модели, при которых η может быть определено с удовлетворительной точностью и с учетом этих результатов методом нелинейной флуориметрии экспериментально определены значения параметра η для двух красителей в водных растворах.

1. Метод нелинейной флуориметрии

В основе метода нелинейной флуориметрии как метода определения молекулярных фотофизических параметров (ФП) СОС лежит измерение зависимости интенсивности флуоресценции N_{fl} от плотности потока фотонов возбуждающего излучения F в той области, где зависимость $N_{\mathrm{fl}}(F)$ является нелинейной. В этом случае говорят о насыщении флуоресценции, а нелинейную кривую $N_{\mathrm{fl}}(F)$ называют кривой насыщения флуоресценции. Насыщение флуоресценции лежит в основе метода нелинейной флуориметрии [3], суть которого состоит в определении (путем решения обратной задачи по заданной модели формирования флуоресцентного отклика) молекулярных ФП СОС из вида зависимости $N_{\mathrm{fl}}(F)$. В настоящей работе использовалась трехуровневая модель формирования флуоресценции, состоящая из основного, первого возбужденного синглетного и первого возбужденного триплетного состояний [4]. Для сопоставления экспериментальных и теоретических данных удобно оперировать не зависимостью $N_{\mathrm{fl}}(F)$ [3], а зависимостью (также называемой кривой насыщения) $\Phi^{-1}(F) = N_{\mathrm{ref}}/N_{\mathrm{fl}}$, где N_{ref} — реперный сигнал, в качестве которого мы использовали часть возбуждающего излучения, направленного отводной пластинкой в реперный канал системы регистрации.

2. Численное моделирование задачи определения параметра η

Целью численного моделирования были выявление особенностей поведения кривых насыщения флуоресценции СОС $\Phi^{-1}(F)$ при изменении значения η и оценка погрешностей определения параметра η при решении двух обратных задач. Первая задача — двухпараметрическая (одновременно из кривой насыщения определяются параметры $\{\eta;\sigma\}$ при известном τ или $\{\eta;\tau\}$ при известном σ, где σ — сечение поглощения, а τ — время затухания флуоресценции возбужденного синглетного состояния СОС), вторая — однопараметрическая (из кривой насыщения определяется η при известных σ и τ).

В результате было установлено, что для одновременного определения параметров $\{\eta;\sigma\}$ или $\{\eta;\tau\}$ с приемлемой точностью (не хуже 30%) необходимо, чтобы шумы кривых насыщения были меньше 10% (корневой шум, 10% — шум при максимальном значении F, экспериментальной кривой насыщения). При этом:

а) для двухпараметрической обратной задачи $\{\eta;\sigma\}$ погрешности определения η и σ не будут превышать 10%, если $\eta/\alpha \approx 1$ ($\alpha \equiv \tau/\tau_p$, где τ_p — длительность лазерного импульса), погрешность кривой насыщения менее 3%, а использованный в модели формфактор аппроксимирует пространственно-временнóе распределение лазерного импульса, с точностью не хуже 10%. Чем сильнее отношение η/α отличается от единицы (как в большую, так и в меньшую сторону), тем меньше должны быть шумы кривой насыщения для определения η и σ с той же точностью;

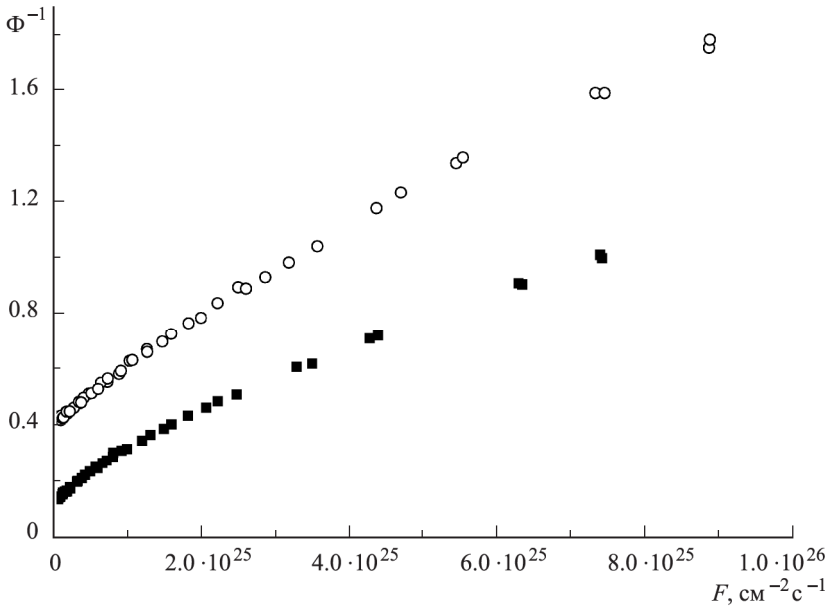
б) двухпараметрическая обратная задача $\{\eta;\tau\}$ практически симметрична задаче $\{\eta;\sigma\}$. Различие состоит лишь в том, что при $\eta/\alpha \gg 1$ кривая $\Phi^{-1}(F)$ зависит от $\sigma \times \eta$, но не зависит от τ. Значит, с хорошей точностью будет определяться η, но при этом практически невозможно будет определить τ;

в) точность решения обратной однопараметрической задачи по определению η не так критична к шумам экспериментальных кривых, как двухпараметрическая. При значениях отношения $\eta/\alpha \geqslant 0.3$ параметр η восстанавливается с точностью не хуже 20% при уровне шумов вплоть до 5%. При $\eta/\alpha < 0.3$ возможно определить значение η при уровне шума $\leqslant 1\%$.

3. Эксперимент

В экспериментальной части работы нами использовался лазерный флуориметр, описанный в [5], способный работать в двух режимах: а) в режиме снятия кривых насыщения (рисунок) измерялся проинтегрированный по времени сигнал флуоресценции; б) в режиме измерения кинетической кривой измерялась зависимость сигнала флуоресценции (пропорционального числу фотонов в стробе приемника) от времени задержки строба (ширина 10 нс, шаг перемещения 2.5 нс) относительно лазерного импульса; методика измерения изложена в [5]. Независимое определение σ (задачи (б) и (в) пункта 2) проводилось на спектрофотометре (с/ф) HITACHI-557.

Эксперименты проводились на следующих объектах: растворы красителей родамина 6Ж и 6-аминофеноленона концентрацией 10^{-8} моль/л. При этой концентрации возможно снятие кривых насыщения флуоресценции с точностью 1% (в максимуме кри-



Кривые насыщения флуоресценции красителей родамина 6Ж (темные квадраты) и 6-аминофеноленона (светлые кружки). Φ — флуоресцентный параметр (см. текст), F — плотность потока фотонов возбуждающего лазерного излучения

Фотофизические параметры исследуемых красителей

Параметры	Родамин 6Ж, наши измерения				6-аминофеноленон, наши измерения		
	Метод			Литература	Метод		
	1	2	3		1	2	3
σ, 10^{-16} см^2	2.3 ± 0.4	2.5	2.5	2.5 [4]	0.6 ± 0.1	0.5	0.5
τ, нс	4.5	4.3 ± 1	4.5	4 [4]	3.5	3.1 ± 1	3.5
η	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.002 [4]	0.16 ± 0.04	0.18 ± 0.04	0.16 ± 0.04
η/α	< 0.03				0.6		

вой). Для определения погрешностей кривые насыщения снимались 6 раз. Полученный набор экспериментальных данных позволил апробировать все три алгоритма решения обратной задачи, изложенные выше. Результаты представлены в таблице.

1. Двухпараметрическая задача $\{\eta;\sigma\}$. Используя τ, определенное из кинетической кривой, определили σ и η из кривых насыщения.

2. Двухпараметрическая задача $\{\eta;\tau\}$. Использовали σ, определенное на с/ф, определили τ и η из кривой насыщения.

3. Однопараметрическая задача $\{\eta\}$. Использовали τ и σ, определенные из кинетической кривой и на с/ф соответственно, определяли η из кривой насыщения.

Выводы

В работе изучены условия, при которых возможно определение квантового выхода в триплетное состояние η из кривой насыщения флуоресценции. Показано, что его определение возможно путем решения обратных двухпараметрических задач ($\{\sigma;\eta\}$, $\{\tau;\eta\}$) или однопараметрической задачи.

Решением обратной задачи нелинейной флуориметрии определены значения σ, τ и η для а) красителя родамина 6Ж, которые в пределах погрешностей совпали с известными из литературы; б) красителя 6-аминофеноленона. Полученное высокое значение η для 6-аминофеноленона объясняет тот факт, что этот краситель хорошо генерирует при возбуждении 2-й гармоникой ИАГ:Nd-лазера (532 нм), однако не генерирует при ламповой накачке [6].

Литература

1. *Sanabia J.E., Goldner L.S.* // J. Phys. Chem. 2004. **B108**, N 39. P. 15293.
2. *Bryant F.D., Santus R.* // J. Phys. Chem. 1975. **79**, N 25. P. 2711.
3. *Fadeev V.V., Dolenko T.A., Filippova E.M.* et al. // Opt. Com. 1999. **166**. P. 25.
4. *Джасим С.Я.* Эффект насыщения флуоресценции при импульсном лазерном возбуждении: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1991.
5. *Банишев А.А., Маслов Д.В., Фадеев В.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2006. **3**. С. 143.
6. *Корольков М.В., Денисов Л.К., Кокин В.Н.* и др. // Всесоюз. совещ. «Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах»: Сб. тезисов. Томск, 1986. С. 115.

Поступила в редакцию
12.09.2007