

ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

В.С. Горелик, Е.А. Козулин

Получены спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДВЛ) ряда ароматических кристаллических структур: бензойной и ацетилсалициловой кислот, нафталина и др. Установлено, что во всех исследованных ароматических соединениях спектр ДВЛ состоит из асимметричной интенсивной полосы, положение максимума которой изменяется в пределах от 310 до 385 нм.

Люминесценция как метод изучения строения и физико-химических свойств вещества давно используется для получения данных по органическим соединениям. В этой области существует достаточно много статей и монографий, относящихся к люминесценции в органических молекулах /1, 2/, в белках и аминокислотах /2, 3, 4/, нуклеиновых кислотах /5/. Большинство работ посвящено люминесценции в растворах с использованием однофотонного возбуждения. В последнее время, после создания мощных лазеров появилась возможность изучения нелинейно-оптических явлений в органических объектах. К таким явлениям относится двухфотонно-возбуждаемая люминесценция (ДВЛ) /6, 7/, вторая оптическая гармоника (ВОГ) и др.

В данной работе ставилась задача получения спектров ДВЛ ряда органических кристаллов с ароматической структурой в целях их сопоставления и выявления характерных параметров ДВЛ.

В экспериментальной установке для наблюдения ДВЛ была использована схема "на отражение". Образец в виде мелкодисперсного порошка помещался в кварцевую кювету толщиной около 1 мм. Возбуждающее излучение фокусировалось в виде пятна площадью около 1 мм² на исследуемый образец. Рассеянное излучение собиралось системой кварцевых линз на входную щель монохроматора МСД-2. Излучение из выходной щели монохроматора попадало на ФЭУ-106 и далее на усилитель постоянного тока и потенциометр КСП-1. Для возбуждения люминесценции использовался малогабаритный лазер на парах меди с воздушным охлаждением. Интегральная мощность лазера составляла 3 Вт, а пиковая мощность — около 10 кВт; частота повторения лазерных импульсов равнялась 10 кГц, их длительность — 12 нс. Из двух линий генерации лазера была использована линия с длиной волны $\lambda = 510,6$ нм. В силу того, что излучение газовой среды медного лазера содержало большое количество линий разряда, было необходимым использование светофильтра GG-7 перед исследуемым объектом для удаления этих

линий. Перед входной щелью монохроматора устанавливался светофильтр UG-5 для исключения попадания в монохроматор возбуждающего излучения. Таким образом, в получившееся "окно прозрачности" попадала линия ДВЛ исследуемого образца. Так как установка оказалась довольно чувствительной к излучению дневного света и люминесцентных ламп, требовалась ее полная изоляция от внешних источников света.

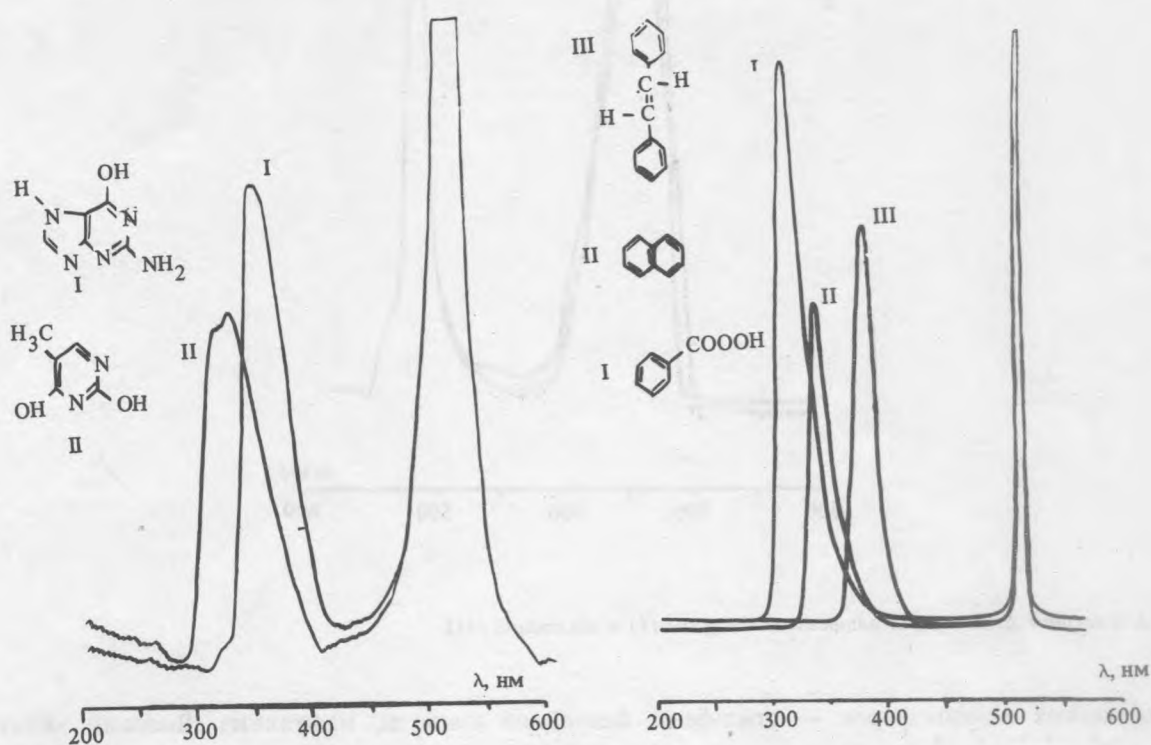


Рис. 1. Спектры ДВЛ и структура молекул гуанина (I) и тимина (II).

Рис. 2. Спектры ДВЛ и структура молекул бензойной кислоты (I), нафталина (II), стильбена (III).

В результате исследований, проведенных на данной установке, был получен ряд спектров ДВЛ органических соединений: гуанина и тимина (рис. 1), стильбена, бензойной кислоты, нафталина (рис. 2), ацетилсалициловой кислоты, тимидина (рис. 3). Все спектры, приведенные на рисунках, получены при комнатной температуре. Масштаб по шкале интенсивности на рис. 1 и 3 уменьшен в 10 раз по сравнению с рис. 2. Таким образом, спектры ДВЛ тимина, гуанина, тимидина и ацетилсалициловой кислоты примерно на порядок менее интенсивны, чем спектры ДВЛ известных

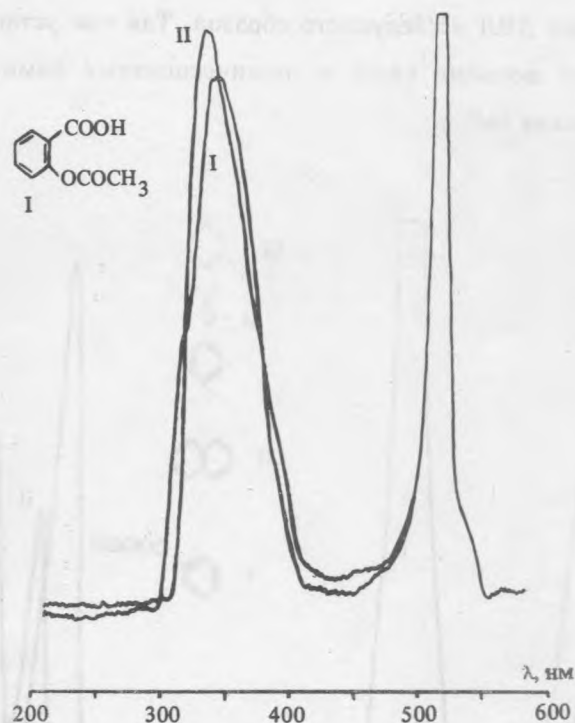


Рис. 3. Спектры ДВЛ ацетилсалициловой кислоты (I) и тимидина (II).

органических люминофоров — стильбена, бензойной кислоты, нафталина. Высокий квантовый выход люминесценции в этих веществах обусловлен наличием в их структуре бензольных колец. Достаточно низкое расположение возбужденного электронного уровня π^* в кольце обуславливает достаточно высокую вероятность перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных возбуждений под воздействием излучения. Таким образом, все полученные спектры представляют собой асимметричные синглеты с относительно крутым фронтом со стороны коротковолновой области и пологим со стороны возбуждающей. Основные параметры спектров приведены в таблице 1.

Коротковолновая граница наблюдаемых полос, по-видимому, соответствует энергии синглетного возбужденного уровня E_c . Излучательные переходы с синглетного электронного уровня на колебательные уровни основного электронного состояния определяют наблюдаемую форму полосы ДВЛ. Переходы с триплетного возбужденного уровня, отвечающие за фосфоресценцию, менее

Т а б л и ц а 1

Сравнительные характеристики спектров ДВЛ для некоторых органических кристаллов. E_c — энергия синглетного возбужденного уровня, λ_{\max} — положение максимума, $\Delta\lambda$ — ширина линии, I_0 — относительная пиковая интенсивность

№ П/п	Вещество	E_c , нм	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	I_0 , отн. ед.
1.	Тимин	285	340	63	14
2.	Бензойная кислота	290	310	60	200
3.	Ацетилсалициловая кислота	300	350	62	19
4.	Тимидин	310	345	55	21
5.	Гуанин	325	360	48	18
6.	Нафталин	325	340	43	115
7.	Стильбен	360	385	40	140

вероятны и не оказывают существенного влияния на наблюдаемый спектр ДВЛ. Излучение с энергией выше синглетного возбужденного уровня должно поглощаться в объеме образца. Согласно рис. 1, для тимина величина E_c соответствует 285 нм, для гуанина — 325 нм, а для стильбена — 360 нм. Относительно малая интенсивность линий ДВЛ тимина, гуанина, тимидина и ацетилсалициловой кислоты может быть обусловлена процессами тушения люминесценции. Тушение люминесценции возрастает с увеличением количества водородных связей в кристалле, обусловленных наличием гидроксильных и карбоксильных групп. Как видно из рисунков, возрастание тушения люминесценции сопровождается уширением линий. Это уширение можно объяснить усложнением колебательного спектра молекулы за счет дополнительных водородных связей.

В кристаллах бензойной кислоты, нафталина и стильбена происходит смещение всего спектра ДВЛ в сторону более длинных волн. Это коррелирует с усложнением структуры соответствующих молекул. Аналогичная ситуация реализуется в случае тимина и гуанина.

Таким образом, в данной работе впервые получены спектры ДВЛ для ряда органических кристаллических структур: бензойной и ацетилсалициловой кислот, нафталина и др. Проведен

сравнительный анализ полученных спектров ДВЛ. Обнаружена взаимосвязь между интенсивностями, шириной полос ДВЛ и молекулярным строением кристаллов. Определены энергии синглетных возбужденных уровней исследованных веществ. Выявлены новые возможности в анализе колебательных уровней основного электронного состояния и межмолекулярных связей в органических веществах с помощью спектров ДВЛ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л а к о в и ч Дж. Основы люминесцентной спектроскопии. М., Мир, 1936.
2. Д е м ч е н к о А.П. Люминесценция и динамика структуры белков. Киев, Наукова думка, 1988.
3. П и к у л и к Л.Г. ЖПС, **2**, 210 (1967).
4. Д е м ч е н к о А.Р. Ess. Biochem., **22**, 120 (1986).
5. L a k o w i c z J.R. J. Biochem. and Biophys. Methods, **2**, 91 (1980).
6. G o r e l i k V.S., A g a l t z o v A.M., Z l o b i n a L.I. J. of Molecular Structure, **266**, 121 (1992).
7. C a t a l a n o I.M., C i n g o l a n i A., M i n a b r a A. Phys. Rev. B, **9**, 707 (1973).

Поступила в редакцию 6 июля 1992 г.