

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СО ВТОРОГО ВОЗБУЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО УРОВНЯ РОДАМИНА 6Ж

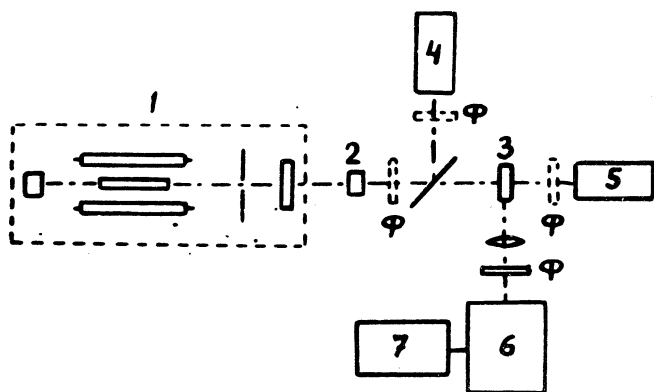
М. Д. Галанин, З. А. Чижикова

Обычно считается, что люминесценция сложных молекул наблюдается практически только с первого возбужденного электронного уровня. При возбуждении в более высокие электронные состояния происходит очень быстрый безызлучательный переход в первое возбужденное состояние. Так в /1/ было найдено, что время жизни во втором возбужденном состоянии молекул антрацена порядка 10^{-12} сек. Однако при достаточно мощном возбуждении лазерами наблюдалась люминесценция растворов красителей и при переходах с более высоких возбужденных состояний /2,3/.

В настоящей работе мы измерили для раствора родамина 6Ж в этиловом спирте спектр и квантовый выход люминесценции со второго возбужденного синглетного уровня. Возбуждение производилось двухступенчатым путем при помощи излучения неодимового лазера ($\lambda = 1060$ нм) и его гармоники ($\lambda = 530$ нм). Наблюдалась синяя люминесценция в области 350–400 нм.

Лазер имел следующие характеристики: мощность $2,6 \cdot 10^{26}$ фотонов/см² сек, длительность импульса 30 нсек, для гармоники – $1,6 \cdot 10^{24}$ и 20 нсек. Излучение лазера на неодимовом стекле с вращающейся призмой (1, рис. 1) преобразовывалось во вторую гармонику кристаллом КДФ (2) и оба излучения падали на кювету с раствором (3). Фотоэлементы ФЭК-15 (4 и 5) регистрировали падающее и прошедшее через кювету излучение. Импульсы с фотоэлементов через разные линии за-

держки подавались на осциллограф С1-11. Люминесценция регистрировалась фотоумножителем ЭЛУ-ФТ. При измерении спектра использовался монохроматор (дисперсия около 2 нм/мм).



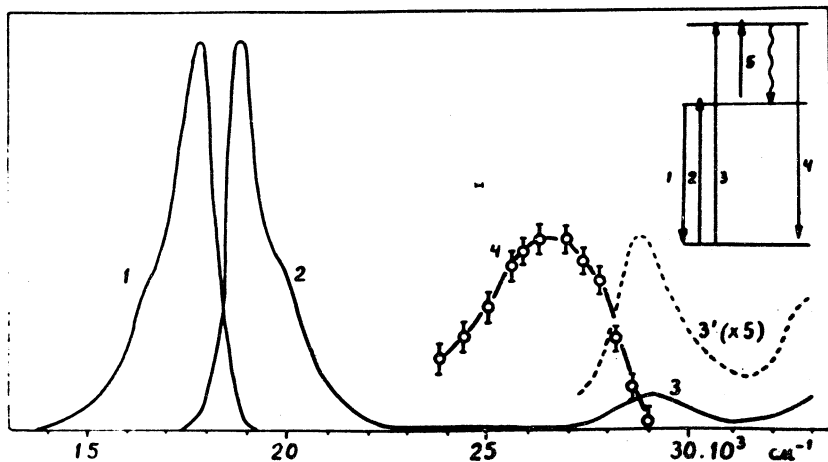
Р и с. 1. Схема экспериментальной установки.

1 - лазер, 2 - кристалл КДФ; 3 - кювета с раствором; 4,5 - ФЭК; 6 - монохроматор; 7 - ФЭУ.

Синяя люминесценция наблюдалась только при одновременном возбуждении на длинах волны 530 и 1060 нм и отсутствовала при возбуждении этими излучениями по отдельности. Это исключает объяснение наблюдаемого свечения двухфотонным возбуждением какой-либо примеси. Было также проверено, что интенсивность люминесценции линейно растет с интенсивностью возбуждения ($\lambda = 1060$ нм), если поддерживать интенсивность излучения с $\lambda = 530$ нм постоянной.

Поэтому мы считаем, что синяя люминесценция объясняется следующим образом. Излучение с $\lambda = 530$ нм, попадающее в максимум первой полосы поглощения, создает некоторую концентрацию молекул на первом возбужденном уровне (переход 2, рис. 2). Эти молекулы поглощают излучение с $\lambda = 1060$ нм и переходят во второе возбужденное состояние (переход

5, рис. 2). Люминесценция происходит при излучательном переходе из этого состояния в основное (переход 4). Параллельно с этим процессом должно происходить также антистоксово комбинационное рассеяние на элек-



Р и с. 2. Спектры поглощения и люминесценции раствора родамина 6Ж.

Вверху показаны соответствующие переходы; 1- спектр обычной люминесценции; 2,3 - спектр поглощения (пунктирная кривая 3 - увеличена в 5 раз); 4 - спектр синей люминесценции.

тронных уровнях [3], которое в данном случае попадает в ту же спектральную область. Однако, как следует из результатов измерений, интенсивность свечения на несколько порядков больше, чем можно ожидать для комбинационного рассеяния.

Квантовый выход синей люминесценции измерялся путем сравнения с обычной люминесценцией родамина 6Ж с максимумом на $\lambda = 560$ нм (1, рис. 2), возбуждавшейся гармоникой. При этих измерениях свечение раствора попадало непосредственно на фотоумножитель

через системы фильтров, которые подбирались так, чтобы пропускать излучение в области $\lambda = 350-450$ нм (фильтр ФС-1) или излучение в области $\lambda > 590$ нм (КС-10). В последнем случае добавлялся ослабляющий фильтр, чтобы примерно уравнивать величину импульсов. Для определения поглощения служили фотоэлементы 4 и 5, отношение импульсов с которых измерялось в отсутствии и в присутствии кюветы с раствором. Поглощение для $\lambda = 1060$ нм в присутствии излучения с $\lambda = 530$ нм возрастало на $5 \pm 1\%$. Пропускание для $\lambda = 530$ нм, составлявшее в обычных условиях 8%, увеличивалось при мощном возбуждении до 20%. Однако генерации и заметной суперлюминесценции не наблюдалось.

С учетом пропускания фильтров, спектральной чувствительности фотоумножителя, поглощения и мощности обоих возбуждающих пучков, квантовый выход синей люминесценции по отношению к обычной оказался равным 10^{-5} от числа поглощенных квантов с $\lambda = 1060$ нм. Учитывая, что квантовый выход обычной люминесценции близок к единице, можно считать это значение абсолютным выходом синей люминесценции. Возможная ошибка этого значения - вдвое в ту или другую сторону.

На рис. 2 показаны результаты измерения спектра (4) и приведены спектр поглощения (2,3) и спектр обычной люминесценции (1). Спектральная чувствительность установки была определена по эталонной лампе. Спектры люминесценции даны в числе квантов на интервал частот. Как видно из рисунка, спектр синей люминесценции хорошо соответствует второй полосе поглощения, но он заметно шире. Возможно, что это отражает особенности люминесценции со второго электронного уровня, связанные с очень малым временем жизни. Если считать, что выход люминесценции, как обычно, определяется конкуренцией между излучательным и безызлучательными переходами, то можно оценить это время следующим образом. Время жизни на первом

возбужденном уровне для родамина 6Ж 4,5 нсек *). Вторая полоса поглощения на порядок слабее первой. С учетом различия частот излучательное время жизни для этой полосы $2 \cdot 10^{-8}$ сек и, следовательно, время жизни на втором уровне равно $2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-13}$ сек. Это время еще достаточно велико, чтобы определять ширину спектра по соотношению $\Delta\nu \cdot \tau \sim 1$, но по-видимому, меньше времени колебательной релаксации и установления квазиравновесия на электронных уровнях, для которого в /4/ получено $6 \cdot 10^{-12}$ сек.

В заключение отметим, что при таком малом времени жизни молекулы не должны успевать поворачиваться даже в мало вязком растворе, и можно было бы ожидать, что синяя люминесценция будет поляризована, как наблюдалось в /3/. Однако измерения показали, что поляризация мала (поляризационное отношение $1 \pm 0,1$). Это объясняется, по-видимому, тем, что для поляризационного спектра молекул типа родамина при возбуждении вблизи второй полосы поглощения характерны малые значения степени поляризации /5/.

Поступила в редакцию
12 февраля 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. Е. А. Андреешев, С. Ф. Килин, И. М. Розман. Известия АН СССР, сер. физ., 32, 1973 (1968).
2. W. E. K. Gibbs. *Appl. Phys. Letts.*, 11, 113 (1967).
3. А. П. Ведуга, М. Д. Галанин, Б. П. Кирсанов, З. А. Чижикова. Письма в ЖЭТФ, 11, 157 (1970).
4. P. M. Rentzepis, M. R. Torr, R. P. Jones. *Phys. Rev. Letts.*, 25, 1742 (1970).
5. П. П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. ГИФМЛ, М, 1959 г.

*) Авторы благодарят А. Ю. Борисова за измерение этой величины.