

УДК 535.361

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛЕДОВ АНТРАЦЕНА В ФОТОННЫХ ЛОВУШКАХ

В. С. Горелик, А. С. Шульга

В работе получены спектры фотолюминесценции малых количеств антрацена, находящегося в фотонной ловушке, представляющей собой особый вид резонаторной кюветы. В фотонных ловушках ввод и вывод излучения осуществляется с помощью световодов. Использование ультрафиолетовых светодиодных источников возбуждающего излучения и миниполихроматора позволило осуществлять регистрацию спектров фотолюминесценции в диапазоне 340–500 нм при экспозиции $\sim 10^{-3}$ с.

В настоящее время важной задачей является идентификация различных групп биологически активных веществ, выявление присутствия определенных компонентов в гетерогенных системах и установление их молекулярной структуры. При этом особенный интерес представляет анализ предельно малых количеств вещества – следов молекулярных соединений. Перспективным методом решения этой задачи является использование неразрушающих спектрометрических методов, основанных на анализе спектров фотолюминесценции.

В данной работе ставилась задача анализа следов молекулярных соединений на основе регистрации их спектров фотолюминесценции.

Методика эксперимента. В качестве образца для исследования было выбрано полиароматическое молекулярное соединение – антрацен, характеризующееся люминесценцией в фиолетовой области спектра. Ранее спектры фотолюминесценции этого соединения исследовались в работах [1–4]. При этом на основании экспериментальных данных была установлена структура энергетических уровней молекулы, а пики в спектрах люминесценции отождествлены с соответствующими переходами.

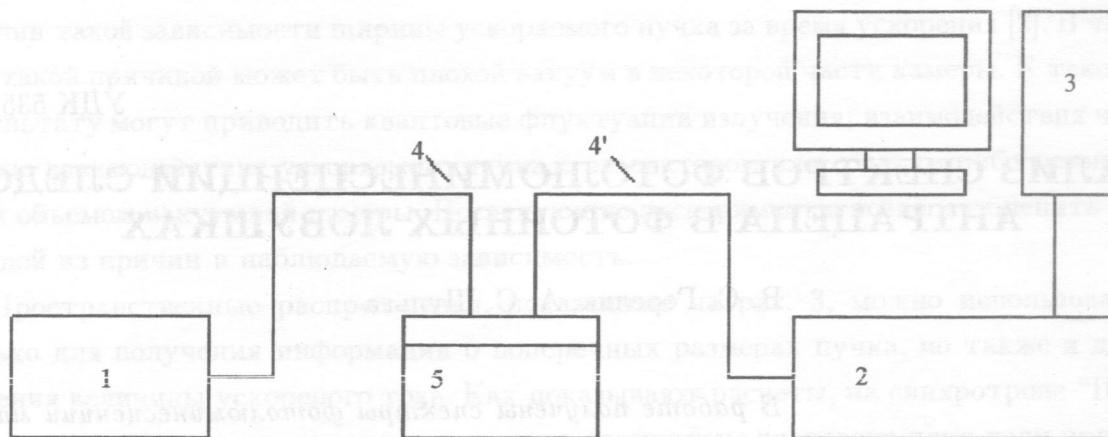


Рис. 1. Схема установки для исследования вторичного излучения при ультрафиолетовом возбуждении светодиодами. Цифрами указаны: 1 – светодиодный источник; 2 – миниполихроматор; 3 – компьютер; 4, 4' – световоды; 5 – кювета с веществом.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для возбуждения люминесценции применялись светодиоды, излучающие в ультрафиолетовой области спектра, с длинами волн $\lambda = 365$ и 382 нм. Полуширина линии излучения используемых светодиодов составляла соответственно 13 и 16 нм.

Из спектра поглощения, полученного в работе [1] (рис. 2), видно, что излучение светодиодов в области 350–370 нм поглощается антраценом. Согласно данным работ [1, 2], полоса поглощения антрацена с максимумом при $\lambda \approx 363$ нм соответствует чисто электронному переходу.

Излучение светодиода по полимерному (из полиметилметакрилата) световоду (4) попадало во фторопластовую кювету (5) с исследуемым веществом, схема которой представлена на рис. 3. Свет из кюветы выводился с помощью другого световода (4') и поступал на вход полихроматора (2). Результаты измерений передавались в компьютер (3) по USB-интерфейсу.

Регистрация спектра излучения осуществлялась с помощью прибора Ocean Optics S2000 в интервале длин волн 200–1100 нм с использованием в качестве оптического детектора линейки светочувствительных элементов. Спектральное разрешение составляло ~ 1 нм. Время измерения полного спектра изменялось от $3 \cdot 10^{-3}$ до 1 с в зависимости от интенсивности вторичного излучения.

Хорошие отражающие свойства тефлона и относительно небольшой размер входного и выходного отверстий фотонной ловушки (диаметр оптоволокну составлял 200 мкм)

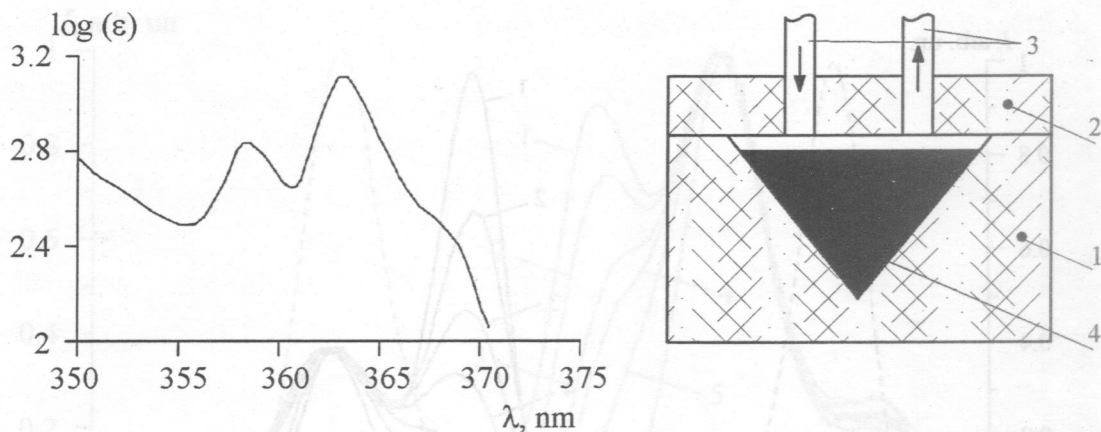


Рис. 2. Спектр поглощения антрацена в спектральном диапазоне 350 – 375 нм.

Рис. 3. Принципиальная схема кюветы (фотонной ловушки) с резонатором конической формы: 1, 2 – тefлоновый резонатор с крышкой; 3 – световоды для ввода и вывода излучения; 4 – исследуемое вещество.

позволили увеличить путь излучения в ловушке за счет многократного отражения от стенок. Это существенно повысило эффективность процесса фотолюминесценции в веществе, заполняющем ловушку, по сравнению со схемой “на просвет”.

Внешние габариты цилиндрической кюветы составляли 3.2 × 1.6 см. При этом объем исследуемого вещества в фотонной ловушке не превышал 0.5 мл.

Результаты исследования. Получены спектры антрацена в твердотельном состоянии (измельченный порошок) и в виде растворов в толуоле, *n*-гептане и хлороформе. Исследования проводились при комнатной температуре.

Т а б л и ц а 1

Положение пиков в спектрах вторичного излучения антрацена в виде порошка и находящегося в растворах

Исследуемый образец	Длина волны максимума излучения, нм				
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Порошок антрацена	–	–	422	444	470
Раствор антрацена в хлороформе	–	410	426	450	–
Раствор антрацена в толуоле	–	407	426	454	–
Раствор антрацена в <i>n</i> -гептане	382	400	421	446	475

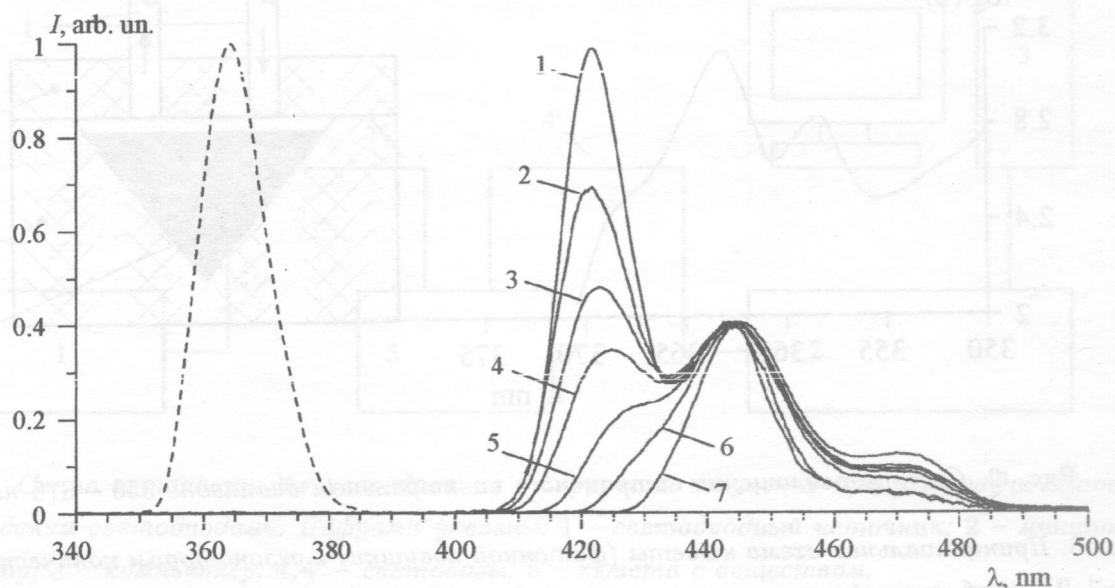


Рис. 4. Спектры вторичного излучения антрацена в твердом мелкодисперсном состоянии при возбуждении светодиодом $\lambda = 365$ нм. Цифры на графике соответствуют увеличению количества вещества в кювете. Спектры нормированы на интенсивность пика $\lambda \approx 445$ нм. Пунктиром показан спектр возбуждающего излучения.

Полученные спектры фотолюминесценции антрацена представлены на рис. 4–6. Как видно из этих рисунков, спектр вторичного излучения представляет собой ряд широких пиков – вибронных повторений основного перехода, расстояние между которыми определяется основной вибронной частотой молекулы $\nu \approx 1400$ см^{-1} [2]. Длины волн, соответствующие максимумам интенсивности, приведены в таблице 1.

При использовании светодиодов с разной длиной волны излучения ($\lambda = 365$ и 382 нм) положение и форма пиков в спектре вторичного излучения практически не изменялась.

На рис. 4, 5 показаны спектры люминесценции антрацена в твердотельном состоянии при различном количестве порошкообразного вещества в кювете (1 – наименьшее количество – менее 10^{-3} г, 7 – наибольшее $\sim 10^{-1}$ г). Спектры нормированы на максимум одного из пиков ($\lambda \approx 445$ нм), что позволяет наблюдать изменение формы спектра с изменением количества вещества. Увеличение количества вещества в кювете приводило к более интенсивному процессу реабсорбции в коротковолновой области спектра, что

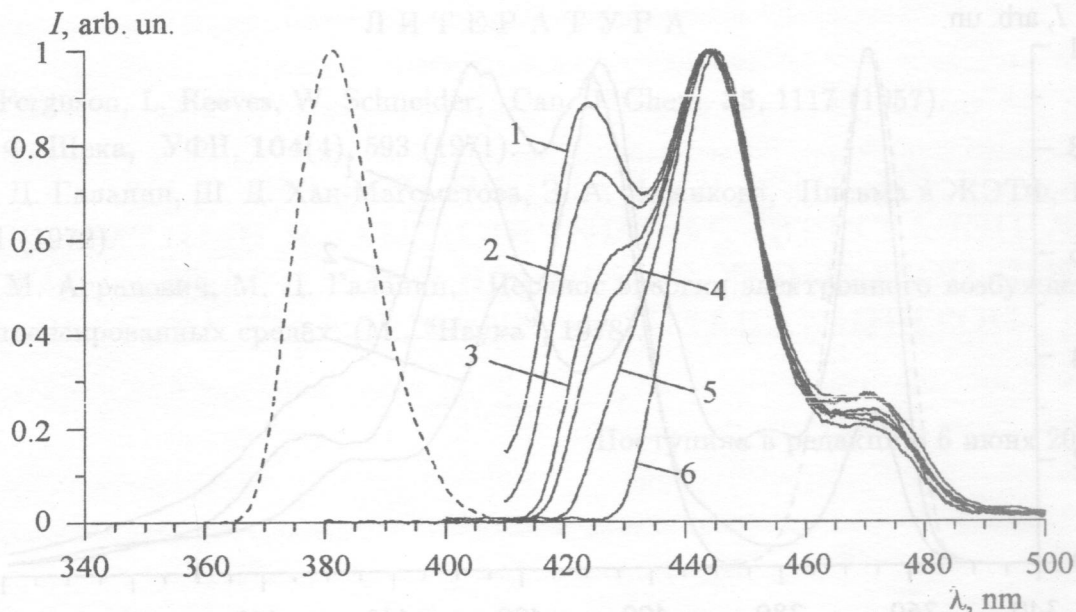


Рис. 5. Спектры вторичного излучения антрацена в твердом мелкодисперсном состоянии при возбуждении светодиодом $\lambda = 382$ нм. Цифры на графике соответствуют увеличению количества вещества в кювете. Спектры нормированы на интенсивность пика $\lambda \approx 445$ нм. Пунктиром показан спектр возбуждающего излучения.

проявлялось в уменьшении интенсивности полосы излучения $\lambda \approx 420$ нм (см. рис. 4, 5). Минимальное количество вещества, при котором отчетливо регистрировался сигнал люминесценции во вторичном излучении, составляло порядка 10^{-4} г.

На рис. 6 приведены спектры вторичного излучения антрацена, растворенного в толуоле, хлороформе и *n*-гептане. Используемые растворители прозрачны в данной области длин волн; вторичное излучение в спектрах чистых растворителей отсутствовало.

Переход от мелкодисперсного твердого вещества к растворам позволил выявить полосы излучения в коротковолновой области (382 и 400 нм), которые не наблюдались из-за реабсорбции в твердотельных образцах.

Положение полос фотолюминесценции в спектрах изменялось при растворении антрацена в различных растворителях (см. рис. 6). Значения, наиболее близкие к полученным для твердотельного вещества, наблюдаются при использовании в качестве растворителя *n*-гептана.

Использование фотонных ловушек позволило получить спектры фотолюминесценции с высокой контрастностью при количествах вещества в кювете порядка 10^{-4} г (концентрация при полном заполнении кюветы – менее 1 г/л). Совершенствование ме-

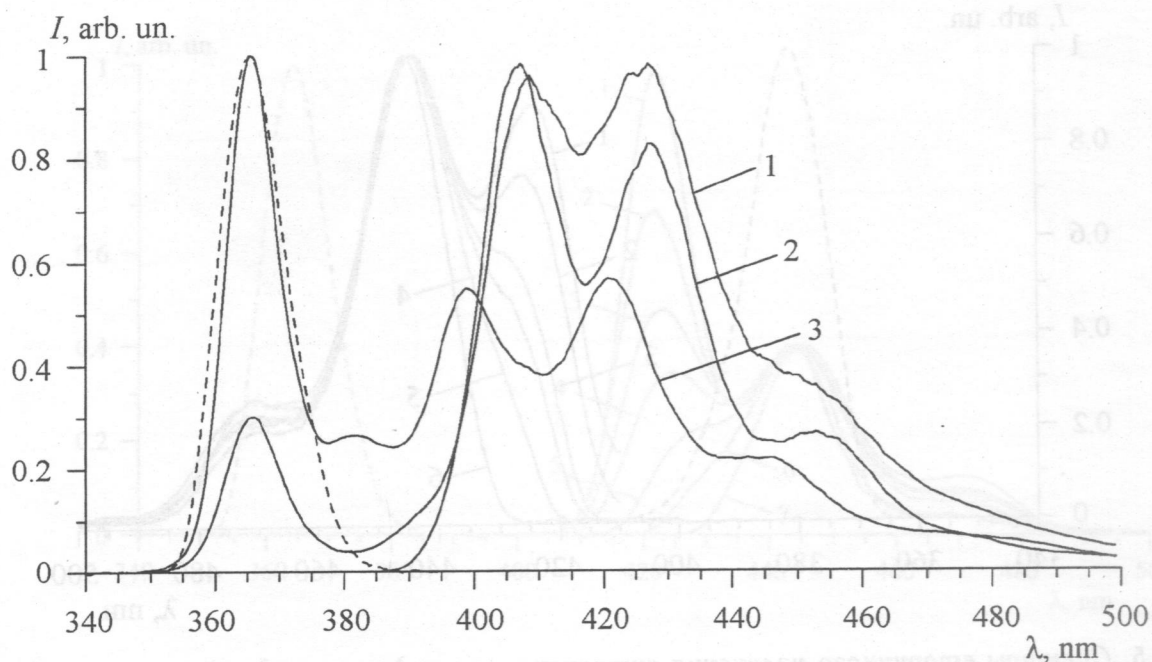


Рис. 6. Спектры излучения антрацена, находящегося в виде растворов: 1 – в толуоле, 2 – в хлороформе, 3 – в *n*-гептане при возбуждении светодиодом $\lambda = 365$ нм. Пунктиром показан спектр возбуждающего излучения.

тодики эксперимента, в том числе улучшение характеристик фотонной ловушки открывает возможность оперативного анализа различных биологически активных веществ в малых количествах (по оценкам – менее 10^{-6} г).

Наблюдаемое смещение положения пиков в спектрах люминесценции растворов антрацена в толуоле и хлороформе относительно положения для порошка антрацена на величину 5–10 нм обусловлено межмолекулярным взаимодействием с растворителем.

Как выяснилось, спектр вторичного излучения исследуемого вещества, находящегося в виде порошка, при неполном заполнении фотонной ловушки зависит от распределения его по объему кюветы. Для получения возобновляемых результатов необходимо обеспечивать равномерное заполнение кюветы веществом.

Предложенная методика получения спектров фотолюминесценции следов вещества с использованием ультрафиолетовых светодиодных источников и фотонных ловушек применима для различных классов веществ, в частности для ароматических соединений, обладающих полосой поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Ferguson, L. Reeves, W. Schneider, *Can. J. Chem.* **35**, 1117 (1957).
- [2] Е. Ф. Шека, *УФН*, **104**(4), 593 (1971).
- [3] М. Д. Галапин, Ш. Д. Хап-Магомедова, З. А. Чижикова, *Письма в ЖЭТФ*, **16**(3), 141 (1972).
- [4] В. М. Аграпович, М. Д. Галапин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*. (М., "Наука", 1978).

Поступила в редакцию 6 июня 2007 г.