

ВЛИЯНИЕ ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж

М. Д. Галанин, З. А. Чижикова

УДК 535.371

Измерено время τ затухания люминесценции растворов родамина 6Ж в этиловом спирте разной концентрации в зависимости от длины волны λ в спектре люминесценции. Показано, что искажение спектра вследствие реабсорбции и зависимость $\tau(\lambda)$ согласуются с теорией лучистого переноса энергии.

Родамин 6Ж — один из наиболее широко применяемых лазерных красителей, и знание его люминесцентных характеристик представляет большой интерес. Однако данные о времени затухания спонтанной люминесценции растворов родамина 6Ж, приводимые в литературе (см., например, /1/), варьируют в довольно широких пределах 4-10 нс в зависимости от концентрации раствора, увеличиваясь при увеличении концентрации. Как отмечалось в /1/, это объясняется затягиванием свечения вследствие реабсорбции и вторичной люминесценции (лучистый перенос энергии).

В данной работе мы провели измерения времени τ затухания люминесценции растворов разной концентрации в разных частях спектра люминесценции. На зависимость $\tau(\lambda)$ ранее не обращалось внимания, хотя она следует из теории лучистого переноса энергии при перекрытии спектров люминесценции и поглощения /2/.

Действительно, в разных участках спектра люминесценции, перекрывающихся со спектром поглощения, показатель поглощения различен. Там, где он больше, люминесценция выходит (при фронтальном возбуждении) из более тонкого слоя, и в этой спектральной области относительная интенсивность вторичной люминесценции меньше и, следовательно, τ должно быть короче, чем в более длинноволновой

области. Для сопоставления с теорией лучистого переноса были измерены также спектры люминесценции и поглощения.

Исследовались растворы специально очищенного родамина 6Ж в чистом этиловом спирте. Измерения τ проводились статистическим методом однофотонного счета на установке, описанной в /3/. Спектральное разрешение при измерениях τ составляло ~ 1 нм. Спектры люминесценции записывались на установке с известной спектральной чувствительностью. Как при измерениях спектров, так и при измерениях τ возбуждение и наблюдение производились под острым углом ($\sim 30^\circ$) друг к другу.

Чтобы убедиться, что изменение спектра люминесценции при увеличении концентрации растворов (в исследованном интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-3} г/мл, т.е. $2,2 \cdot 10^{-5}$ - $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) обусловлено только реabsорбцией, было проведено сравнение 'нераabsорбированного и реabsорбированного спектров. В качестве минимально реabsорбированного спектра был принят спектр раствора с концентрацией 10^{-5} г/мл. В этом случае для возбуждения применялись ртутные линии 365 или 546 нм, которые достаточно хорошо поглощаются в растворе. Возбуждение линией 546 нм является антистоксовым, однако спектр люминесценции был таким же, как при возбуждении линией 365 нм. Сильно реabsорбированный спектр получался для раствора с концентрацией 10^{-3} г/мл при возбуждении линией 436 нм, слабо поглощаемой в растворе.

На рис. 1 показан нераabsорбированный спектр $E_0(\lambda)$ (кривая 2), реabsорбированный спектр $E(\lambda)$ (кривая 3) и спектр поглощения k_λ (на рисунке указаны эффективные сечения поглощения $\sigma(\lambda) = k_\lambda/N$, где N - число молекул в 1 см^3 , спектры люминесценции исправлены на чувствительность установки и нормированы по максимуму). Точками показан результат расчета $E(\lambda)$ при помощи теории реabsорбции и лучистого переноса, данной в /2/. Согласно этой теории

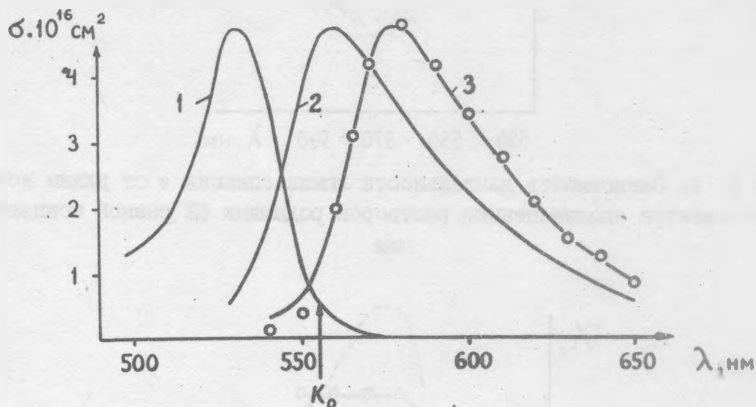
$$\frac{E(\lambda)}{E_0(\lambda)} = \frac{k}{k + k_\lambda} \varphi\left(\frac{k_0}{k_\lambda}\right) \varphi\left(\frac{k_0}{k}\right). \quad (1)$$

Здесь k - показатель поглощения возбуждающего света, k_0 - эффективный показатель поглощения в области перекрытия спектров, а функция $\varphi(x)$, табулированная в /2/, зависит от параметра

$$a = \int E_0(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda,$$

где $\eta(\lambda)$ – зависимость выхода люминесценции от длины волны возбуждения.

В связи с трудностью экспериментального определения $\eta(\lambda)$ величина q рассматривалась как эмпирический параметр и было принято $q = 0,48$, что приблизительно согласуется с перекрытием спектров

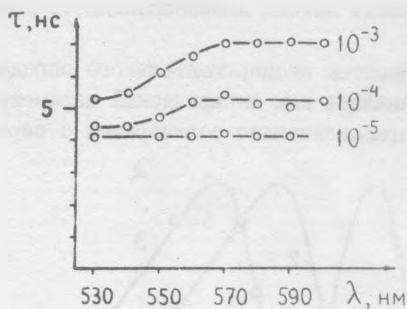


Р и с. 1. Спектр поглощения $\sigma(\lambda)$ (1), спектры люминесценции $E(\lambda)$ (в относительных единицах) растворов родамина 6Ж с концентрацией 10^{-5} г/мл (2) и 10^{-3} г/мл (3). Точки – расчет по формуле (1)

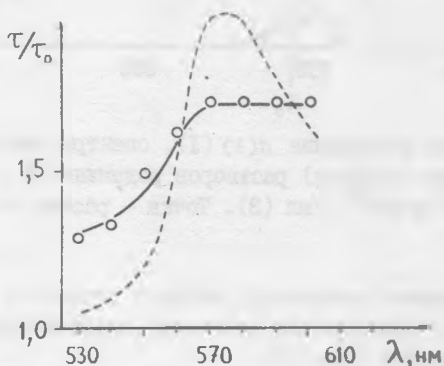
и высоким значением квантового выхода в стоксовой области $\eta_0 \approx 0,9$. Для величины k_0 было принято значение, соответствующее середине области реабсорбции (рис. 1).

Как видно из рисунка, результат расчета по формуле (1) хорошо совпадает с экспериментальным спектром. Это подтверждает, что изменение спектра при увеличении концентрации и изменении длины волны возбуждения обусловлено только реабсорбцией.

На рис. 2 даны экспериментальные зависимости $\tau(\lambda)$ для трех концентраций растворов. При концентрации 10^{-5} г/мл $\tau = 4,1$ нс и не зависит от длины волны в спектре люминесценции. Это значение можно принять за время τ_0 спонтанной люминесценции молекул родамина 6Ж. При 10^{-4} г/мл появляется зависимость $\tau(\lambda)$, а при 10^{-3} г/мл она сильно выражена, причем даже для самой коротковолновой части спектра $\tau > \tau_0$.



Р и с. 2. Зависимость длительности люминесценции τ от длины волны в спектре люминесценции растворов родамина 6Ж разной концентрации



Р и с. 3. Зависимость τ/τ_0 от длины волны в спектре люминесценции (раствор с концентрацией 10^{-3} г/мл). Точки - эксперимент, сплошная кривая - расчет по формуле (2), пунктир - спектр люминесценции

Для сравнения с теорией лучистого переноса применялась формула, данная в /2/ (случай полубесконечной среды):

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\omega(k_0/k) + \omega(k_0/k_\lambda) + \theta(k_0/k)\theta(k_0/k_\lambda) - 1}{\theta(k_0/k) + \theta(k_0/k_\lambda) - 1} - 1, \quad (2)$$

где $\omega(x)$, $\theta(x)$ - функции, табулированные в /2/. При этом принимались прежние значения $q = 0,48$ и $k_0 = 0,5 \cdot 10^{-16} \text{ Н}$, но учитывалось что источник возбуждения в методике /3/ - искра в воздухе, и возбуждение происходит областью 337-350 нм с показателем поглощения $k \sim 1 \cdot 10^{-16} \text{ Н}$.

На рис. 3 даны экспериментальные значения τ/τ_0 и сплошная кривая, вычисленная по формуле (2). Видно, что имеется удовлетворительное согласие эксперимента с расчетом по теории лучистого переноса /2/.

Таким образом, вследствие лучистого переноса наблюдаемые значения τ зависят от концентрации, длины волны в спектре люминесценции и показателя поглощения возбуждающего света. Это необходимо учитывать при исследовании кинетики люминесценции всех систем с перекрывающимися спектрами и высоким выходом люминесценции.

Поступила в редакцию
29 января 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. H.-J. Cirkel, L. Ringwelski, F. P. Schäfer, Zs. Phys. Chem. 81, 158 (1972).
2. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, Наука, М., 1978 г., гл. VI, §6, 7.
3. М. Д. Галанин, М. И. Демчук, Ш. Д. Хан-Магомедова, А. Ф. Чернявский, З. А. Чижикова, Письма в ЖЭТФ, 20, 260 (1974); J. Luminescence, 2, 459 (1975).