

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.737; 541.6

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РОДАМИНА 6Ж В ЭТАНОЛЕ

А. Н. Соловьев, В. И. Южаков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Установлено, что в области температур 210—180 К квантовый выход флуоресценции родамина 6Ж в этаноле уменьшается; указываются возможные причины этого явления.

Ксантеновому красителю родамину 6Ж (Р6Ж), который является одним из наиболее используемых в практических целях (квантовая электроника, молекулярная спектроскопия, химический анализ), посвящено большое количество работ. Однако до сих пор нет ясности, например, в вопросах о путях дезактивации синглетного возбуждения его молекул в растворах (происходит ли она исключительно в результате внутренней и интеркомбинационной конверсии [1] или имеет место и фотохимическая дезактивация [2]), о температурной зависимости квантового выхода флуоресценции растворов Р6Ж. Еще в работе [3] было отмечено, что квантовый выход люминесценции разбавленных растворов Р6Ж постоянен в широком интервале температур для различных растворителей. Этот же вывод был сделан в [4], а в [5] было показано, что интегральная поглощательная способность Р6Ж остается постоянной в области температур 173—333 К.

В данной работе изучались температурные зависимости спектров поглощения и люминесценции и квантового выхода флуоресценции этанольных растворов Р6Ж.

Использовался перекристаллизованный краситель, а в качестве растворителя — дважды перегнаный и осушенный этиловый спирт. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Specord M40», флуоресцентные характеристики изучались на спектрофлуориметре «Hitachi MPF-4», а фосфоресценция исследовалась на спектрофлуориметре «Jobin Yvon» с осциллографом С8-13. Температурные исследования выполнялись с помощью специальных криостатов [6]. Растворы красителя помещались в кюветы малой толщины, чтобы оптическая плотность не превышала 0,05, и этим исключалось влияние реабсорбции. Для повышения точности измерений квантовый выход определялся при возбуждении различными длинами волн и при использовании кювет разной толщины. Ошибка измерений величины относительного квантового выхода флуоресценции раствора родамина 6Ж при различных температурах не превышала 1,5%.

На рис. 1 изображена зависимость квантового выхода флуоресценции от температуры этанольного раствора Р6Ж при концентрации красителя $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (кривая 1). При охлаждении раствора до температуры 210 К квантовый выход практически остается постоянным. В области температур 210—180 К происходит его падение примерно на 6%, а при дальнейшем понижении температуры вплоть до азотной — постепенный рост до значения, соответствующего комнатной температуре. Таким образом, квантовый выход флуоресценции Р6Ж в этаноле имеет провал в области температур $T=210 \div 180$ К.

Две причины могут вызвать падение квантового выхода флуоресценции: увеличение вероятности внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ и интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$.

Квантовый выход V_T интеркомбинационного перехода $S_1 \rightarrow T_1$ для спиртовых растворов Р6Ж при комнатной температуре крайне мал [1]. Для раствора Р6Ж в пропиловом спирте он равен $V_T \sim 0,003$ [7], а время жизни триплетного состояния $\tau_T \approx 8 \cdot 10^{-4}$ с [8]. Нами измерены фосфоресцентные характеристики разбавленного спиртового раствора Р6Ж при $T=77$ К. Максимум спектра этого свечения находится при $\lambda=668$ нм, квантовый выход фосфоресценции равен $2 \cdot 10^{-6}$ (в пропиловом спирте при комнатной температуре $3,6 \cdot 10^{-7}$ [8]), а время затухания фосфоресценции 1,2 с. При этом не зафиксировано замедленной флуоресценции. Проведенные оценки, выполненные с помощью известных соотношений [9], показали, что при охлаждении этанольного раствора Р6Ж до 190 К скорость $S_1 \rightarrow T_1$ интерконверсии увеличивается всего лишь в 1,5 раза. Следовательно, падение квантового выхода флуоресценции Р6Ж в области $\sim 180 \div 200$ К является результатом увеличения скорости внутренней конверсии.

Увеличение вероятности внутренней конверсии возбужденных молекул Р6Ж может быть связано со статическим неоднородным уширением электронных уровней. Возбуждение молекулы красителя приводит к нарушению конфигурационного равновесия системы флуоресцирующая молекула — растворитель. Это обуславливает дополнительное влияние растворителя на возбужденные молекулы красителя, связанное со стремлением системы к равновесному состоянию. При комнатных температурах время ориентационной межмолекулярной релаксации $\tau_{ор}$ много меньше длительности возбужденного состояния $\tau_{фл}$ [10], поэтому флуоресцентный переход происходит из равновесного состояния системы краситель — растворитель. При понижении температуры раствора $\tau_{ор}$ увеличивается и при температурах, близких к тем-

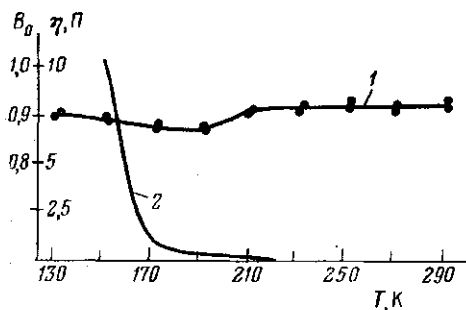


Рис. 1

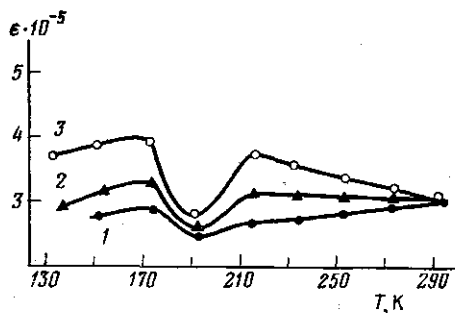


Рис. 2

пературе затвердевания раствора, становится сравнимым с $\tau_{фл}$, а при последующем охлаждении — и больше $\tau_{фл}$. Это вызывает значительное неоднородное уширение спектральных уровней Р6Ж [11]. Ряд экспериментальных данных [11, 12] указывает на то, что в этом случае квантовый выход флуоресценции растворов многих органических соединений уменьшается. Если принять, что изменение влияния растворителя на квантовый выход B красителя связано с энергией активации E , то с помощью соотношения [13]

$$1/B - 1 = A \exp \{-E/(kT)\} + C,$$

где k — постоянная Больцмана, A и C — константы, можно определить эту энергию E . Расчеты дают $E \approx 1,4$ ккал/моль ≈ 500 см⁻¹, что примерно в 6 раз меньше S_1-T_1 расщепления у мономеров Р6Ж.

Результаты измерения спектров поглощения Р6Ж в этаноле указывают на то, что при температурах 180—200 К этанол аномально влияет на молекулы этого красителя. Эти эффекты обнаружены нами для концентрированных растворов Р6Ж. На рис. 2 приведены зависимости значения коэффициента экстинкции в максимуме спектра поглощения Р6Ж ($\lambda = 534$ нм) от температуры для концентраций: $C = 5 \cdot 10^{-2}$ (1), 10^{-2} (2) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3). В области температуры ~ 210 К коэффициент экстинкции красителя начинает падать, достигая минимума при $T = 195$ К, а затем снова увеличивается. Такой же провал интегрального поглощения при этих температурах наблюдается и у этанольного раствора родамина В. Однако для других красителей (например, пиронин Ж, акридиновый желтый, кристаллический фиолетовый) подобного явления в этой температурной области не обнаружено. Для растворов низкой концентрации Р6Ж ($C \approx 10^{-4}$ моль/л и ниже) падение коэффициента экстинкции в указанном температурном интервале не проявляется. Отмеченные эффекты, очевидно, связаны с особенностью молекулярного строения родминовых красителей. На рис. 1 (кривая 2) приведена взятая из [14] температурная зависимость коэффициента вязкости этанола. Падение квантового выхода флуоресценции (см. рис. 1, 2) и уменьшение поглощательной способности концентрированных растворов Р6Ж (см. рис. 2) происходят при тех температурах, при которых начинает возрастать вязкость растворителя.

Таким образом, у раствора родамина В в этаноле при охлаждении наблюдается аномальный ход температурной зависимости квантового выхода флуоресценции, связанный, по-видимому, с увеличением вероятности внутренней конверсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Чибисов А. К., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Славнова Т. Д. // Опт. и спектр. 1976. 38, № 1. С. 83. [2] Кузнецов В. А., Шамраев В. Н. // Журнал прикл. спектр. 1974. 20, № 2. С. 204. [3] Левшин В. Л. // Журнал физ.

химии. 1935. 6, № 1. С. 1. [4] Аристов А. В., Викторова Е. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1970. 34, № 3. С. 645. [5] Стальмахович С. И., Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В., Кечек А. Г. // Журн. прикл. спект. 1983. 38, № 4. С. 642. [6] Левшин Л. В., Наумов А. В., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Приб. и техн. эксперимента. 1982. № 2. С. 198. [7] Коробов В. Е., Чибисов А. К. // Опт. и спект. 1975. 38, № 6. С. 1221. [8] Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В. // Опт. и спект. 1978. 44, № 2. С. 392. [9] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972. С. 91. [10] Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р. Препринт физ. фак. МГУ, № 10/1981. М., 1981. [11] Томин В. И., Рубинов А. Н. // Журн. прикл. спект. 1981. 35, № 2. С. 237. [12] Гулис И. М., Комяк А. И. // Там же. 1980. 32, № 5. С. 897. [13] Bowen E. J., Sahu J. // J. Phys. Chem. 1959. 63, N 1. P. 4. [14] Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.; Л., 1952. С. 424—431.

Поступила в редакцию
05.04.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 2

УДК 535.37

МЕХАНИЗМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ CaS—Eu

М.-Л. Ю. Аллсалу, М. И. Данилкин, В. Д. Кузнецов, И. Е. Кузнецов,
В. В. Михайлин, Э. Ю. Педак, В. О. Семан

(кафедра теоретической физики)

При сопоставлении изменений магнитной восприимчивости CaS—Eu и величины ЭПР-сигнала Eu^{2+} с пиками термостимулированной люминесценции определены знаки освобождаемых носителей. Показано, что при возбуждении в полосе Eu^{2+} заполняются как электронные, так и дырочные центры захвата.

В настоящее время возрос интерес к щелочноземельным сульфидам (ЩЗС), активированным церием и европием, как к катодолюминофорам [1]. Необходимость создания высокоэффективных люминофоров с заданными свойствами придает актуальность исследованиям механизмов передачи энергии и роли собственных и примесных дефектов в различных люминесцентных процессах.

Высокую эффективность CaS—Ce и CaS—Eu как катодолюминофоров отмечал Леман [2], оговаривая зависимость их эффективности от присутствия хлора либо других галогенов в шихте при прокаливании. Предположение о стабилизации хлором катионных вакансий в ЩЗС [3] позволяет объяснить роль хлора отчасти тем, что катионные вакансии, ассоциированные с хлором, облегчают диффузию активаторов и могут компенсировать заряд Ce^{3+} [3]. Однако опыты с последовательными прокаливаниями образцов [2] показывают, что дело, видимо, не только в растворении активаторов, но и в участии других дефектов в передаче энергии к ним. Например, в работе [3] предполагается участие катионных вакансий в переносе дырок к Ce^{3+} в CaS—Ce. Люминесценция Eu^{2+} эффективно сенсibiliзируется в CaS при введении Ce^{3+} [2]. Возможна сенсibiliзация люминесценции Eu^{2+} собственными дефектами и примесными ионами галогенов, поэтому в настоящей работе исследуется механизм возбуждения Eu^{2+} при освобождении захваченных этими дефектами носителей.

Одним из наиболее интенсивных пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) у образцов CaS—Eu, активированных с хлорсодержащим плавлен в различных условиях, является пик 200—210 К [4]. Этот же пик в образцах CaS—Cl связывается автором [3] с освобождением дырок с катионных вакансий, ассоциированных с хлором. Подчеркнем, что у CaS—Eu пик 210 К регистрируется в полосе свечения Eu^{2+} после возбуждения образцов на высокоэнергетическом краю активаторной полосы (2,84 эВ) до насыщения при $T=77-80$ К. Если пик ТСЛ 210 К действительно дырочный, то возникает противоречие с представлениями о том, что Eu^{2+} в ЩЗС является «эталонным источником электронов» [5]. В этом случае для пика 210 К необходимо объяснить как механизм запасания светосуммы, так и механизм возбуждения ТСЛ в полосе свечения Eu^{2+} .

Характерная люминесценция европия в ЩЗС хорошо изучена [6] и представляет собой $4f^65d-4f^7$ -излучательный переход в ионе Eu^{2+} . Согласно традиционным представлениям, возбужденное состояние Eu^{2+} образуется либо при внутрицентровом возбуждении, либо после захвата электрона предварительно ионизированным до трехзарядного состояния европием (ионизация может быть результатом как ухода элект-