

полнительном пике. 4. Аналогично, при вариации толщин слоев ТИС, существует линейная зависимость между Δ_i и Δ_j ($i, j=1, 2, 3$) и соответственно между n_s и Δ_i . В этом случае при изменении толщин всех трех слоев ТИС мы имеем две переменные при жестко связанной третьей (Δ_k или n_s), определяемой полученным условием связи. 5. При малом изменении всех толщин трехслойной ТИС и при выполнении для одного из пиков согласования условия (20), значение показателя преломления согласуемой на этой длине волны среды будет неизменным. 6. Во всех случаях при вариации толщин слоев структуры на неизменной длине волны основного пика согласования изменяется значение длины волны на дополнительном пике, которое может быть найдено из соотношений (16), (19). Кроме того, полученные соотношения позволяют находить необходимые для согласования изменения длин волн и величин показателей преломления согласуемых сред при вариации показателей преломления и толщин слоев у ТИС с двумя и тремя слоями в периоде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Козарь А. В. // Тез. докл. на Всесоюз. науч. семинаре «Методы синтеза и применение многослойных интерференционных систем». М., 1984. С. 118. [2] Козарь А. В. // Тез. докл. на Всесоюз. науч.-техн. конф. «Проектирование и применение радиоэлектронных устройств на диэлектрических волноводах и резонаторах». Саратов, 1983. С. 136. [3] Козарь А. В. // Опт. и спектр. 1985. 59, № 5. С. 1132. [4] Козарь А. В. // Тез. докл. на Всесоюз. науч. семинаре «Методы синтеза и применение многослойных интерференционных систем». М., 1984. С. 116. [5] Козарь А. В. // Междунар. симп. «Прикладная оптика 89». Прага, 1989. Т. 1. С. 59. [6] Козарь А. В., Рязанова Е. Л. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1990. 31, № 5. С. 52.

Поступила в редакцию
19.07.91

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 5

УДК 535.3:551.463

ЭФФЕКТ НАСЫЩЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНОГО РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

С. В. Пацаева, В. В. Фадеев, Е. М. Филиппова, В. В. Чубаров,
В. И. Южаков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Исследуются особенности проявления эффекта насыщения флуоресценции растворенного органического вещества в воде при возбуждении азотным лазером ЛГИ-505 ($\lambda=337$ нм, $\tau=8$ нс) с плотностью потока фотонов $F=10^{26}$ см⁻².с⁻¹. Полученные экспериментальные результаты обсуждены с точки зрения модельных представлений о природе полосы флуоресценции природного растворенного органического вещества.

Природное растворенное органическое вещество (РОВ) является одним из важнейших компонентов водных экосистем, и поэтому разработка новых методов мониторинга РОВ представляет собой актуальную проблему. Одним из таких методов является лазерная флуориметрия с калибровкой по сигналу комбинационного рассеяния воды [1, 2]. Однако под действием достаточно мощного лазерного излучения могут происходить изменения характеристик полос флуоресценции РОВ, связанные с фотохимическими процессами и эффектом насыщения флуоресценции [1—3]. Эти изменения необходимо учитывать при качествен-

ном и количественном анализе РОВ, а также других примесей в воде (в частности, нефтяных загрязнений), полосы флуоресценции которых накладываются на полосу флуоресценции РОВ.

Влияние фотохимических процессов на спектральные полосы флуоресценции РОВ нами было исследовано и описано ранее [4, 5]. В настоящей работе изучается эффект насыщения флуоресценции РОВ, обусловленный конечным временем жизни молекулы в возбужденном состоянии и проявляющийся в нелинейной зависимости числа квантов флуоресценции от плотности потока возбуждающего излучения. Получены спектры флуоресценции и построены кривые насыщения флуоресценции для различных концентраций РОВ в воде. Экспериментальные результаты обсуждены с точки зрения модельных представлений о природе полосы флуоресценции природного растворенного органического вещества.

Для возбуждения и регистрации спектров флуоресценции РОВ использовался лазерный флуориметр, описанный в работе [4] и включающий азотный лазер ЛГИ-505 ($\tau=8$ нс, $P=20$ кВт, сечение пучка в кювете $S=10^{-4}$ см²), кварцевую кювету с перистальтическим насосом и оптический 500-канальный анализатор Plasma Monitor (фирма PARC, США, модель 1451). Скорость прокачки насосом пробы через кювету и частота повторения лазерных импульсов были подобраны таким образом, чтобы каждый лазерный импульс попадал в новый объем раствора. Это впервые позволило нам изучать эффект насыщения флуоресценции в условиях, когда фотохимические процессы вносят минимальные погрешности в спектральные характеристики РОВ [4]. Лазерный пучок фокусировался в кювету кварцевой линзой с фокусным расстоянием 10 см, максимальное значение плотности потока фотонов при этом составляло $F=10^{26}$ см⁻² с⁻¹.

Спектры флуоресценции РОВ при различной мощности возбуждающего излучения

На рис. 1 представлены нормированные на максимум спектры флуоресценции РОВ при различных значениях плотности потока фотонов F . Линия с максимумом на 381 нм соответствует комбинационному рассеянию воды. В поведении спектров наглядно проявляется эффект насыщения флуоресценции. Прежде всего отметим, что форма спектров неизменна во всем диапазоне изменения F . Это обстоятельство является аргументом в пользу однородного уширения полосы флуоресценции РОВ [1, 3].

Кривые насыщения флуоресценции

Для количественного описания эффекта насыщения введем следующие величины [1, 2]: флуоресцентный параметр $\Phi=N_{f1}/N_{cs}$, $\Phi_0=\lim_{F \rightarrow 0}(N_{f1}/N_{cs})$, фактор насыщения $\Gamma=\Phi_0/\Phi$, где N_{f1} — число регистрируемых квантов флуоресценции, N_{cs} — число квантов комбинационного рассеяния воды. В качестве линейной характеристики интенсивности возбуж-

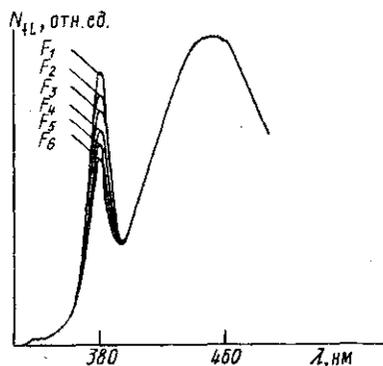


Рис. 1. Спектры флуоресценции РОВ при возбуждении лазерным излучением с различными значениями плотности потока фотонов: $F_1:F_2:F_3:F_4:F_5=1:0,75:0,5:0,21:0,1$, где $F_1=10^{26}$ см⁻² с⁻¹

дающего излучения F использовался сигнал комбинационного рассеяния воды N_{cs} .

На рис. 2 изображены нормированные на максимум кривые насыщения флуоресценции $N_{11}(F)/N(F=1)$ проб с различной концентрацией РОВ. Из рис. 2 видно, что насыщение мало и степень отклонения от прямой (т. е. степень насыщения флуоресценции) увеличивается с уменьшением концентрации РОВ. По каждому спектру флуоресценции, полученному при определенном уровне возбуждения F , была найдена величина Φ^{-1} и построены кривые $\Phi^{-1}(F)$ для проб с различной концентрацией РОВ (рис. 3). Как видно из рис. 3, все зависимости хорошо аппроксимируются прямой. Так как $\Phi^{-1} \rightarrow \Phi_0^{-1}$ при $F \rightarrow 0$, то для получения Φ_0 прямая экстраполировалась до пересечения с осью ординат. После вычисления этого параметра были построены зависимости $\Gamma(F) = \Phi_0/\Phi$, которые аппроксимировались прямыми вида $\Gamma(F) = 1 + \beta F$.

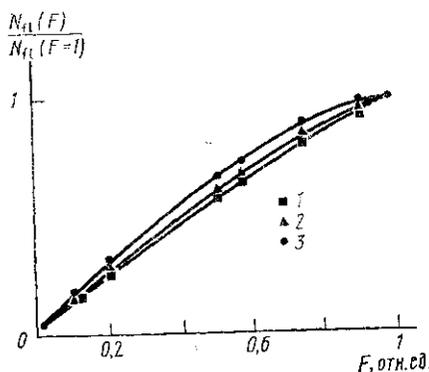


Рис. 2. Кривые насыщения флуоресценции РОВ, нормированные на максимум, для проб воды с различной концентрацией РОВ: $C_1(1) > C_2(2) > C_3(3)$

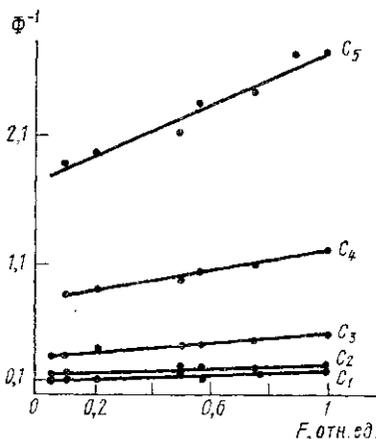


Рис. 3. Зависимость параметра Φ^{-1} от плотности потока фотонов возбуждающего излучения для проб воды с различной концентрацией РОВ: $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$

Эффект насыщения флуоресценции молекул красителей при импульсном лазерном возбуждении подробно изучен в работах [3, 6, 7]. Физический смысл параметра нелинейности β ясен в простейшем случае, когда поглощают и флуоресцируют одни и те же молекулы и имеет место квазистационарный режим возбуждения (длительность лазерного импульса t_i много больше времени жизни молекулы в возбужденном состоянии τ) импульсами с «прямоугольным» распределением интенсивности потока фотонов во времени и поперечном сечении пучка и отсутствует интеркомбинационная конверсия. В этом случае $\beta = \sigma/\sigma$, где σ — сечение поглощения флуоресцирующих молекул РОВ.

Значение параметра нелинейности β имеет тенденцию к уменьшению при увеличении концентрации (таблица)* и разброс значений достаточно велик, чтобы считать параметр β постоянным. Качественно этот эффект виден и из рис. 2 и 3. Отмеченная закономерность будет использована нами при обсуждении природы полосы флуоресценции РОВ.

* Параметр Φ_0 в данном случае приведен как мера концентрации.

Значения параметра нелинейности β для РОВ различной концентрации и нефтепродуктов в воде

	РОВ					Ливийская нефть	Дизельное топливо
$\beta \cdot 10^{-26}$, см ² ·с	0,57	0,48	0,43	0,39	0,42	0,61	0,28
Φ_0	0,58	1,2	2,6	4,23	5	4	2,34

Ранее предполагалось [2, 8], что параметр β одинаков для РОВ разных типов вод, не зависит от концентрации и может использоваться для выделения и идентификации на фоне РОВ других органических примесей в воде (в частности, различных нефтепродуктов). Проведенные нами исследования в указанном выше режиме облучения проб излучением азотного лазера (когда было практически исключено влияние фотохимических процессов на спектры флуоресценции РОВ) показали, что, как уже было отмечено, имеет место концентрационная зависимость параметра β , а значения его для примеси двух различных нефтепродуктов — Ливийской нефти и дизельного топлива в воде — достаточно близки к значениям β для РОВ (см. таблицу). Это обстоятельство затрудняет использование метода нелинейной флуориметрии для идентификации различных нефтяных загрязнений воды с помощью данного источника возбуждения. Возможно, ситуация станет более благоприятной с переходом к другим источникам возбуждения (например, к четвертой гармонике YAG:Nd³⁺-лазера с $\lambda_{ex}=266$ нм) и к более коротким импульсам возбуждения.

Модельные представления о природе полосы флуоресценции природного РОВ

Еще раз отметим два важных экспериментальных факта для РОВ, полученные в данной работе.

1. Постоянство формы спектра флуоресценции РОВ при различных плотностях потока F для всех изученных концентраций РОВ.

2. Тенденция к уменьшению параметра насыщения флуоресценции β при увеличении концентрации РОВ.

Эти результаты, как нам представляется, существенным образом дополняют ранее полученную информацию об особенностях спектрально-люминесцентных характеристик РОВ и их зависимости от различных факторов.

3. Слабая зависимость длины волны максимума спектра флуоресценции λ_{max} от длины волны возбуждающего излучения λ_{ex} в диапазоне изменения λ_{ex} от 200 до 340 нм [3].

4. Практическая идентичность формы полос флуоресценции различных молекулярных фракций РОВ [3].

5. Сдвиг максимума полосы флуоресценции РОВ и деформация спектров возбуждения флуоресценции под действием ультрафиолетового излучения импульсных и непрерывных источников света [4, 5]. При этом наибольшие изменения в спектрах возбуждения флуоресценции наблюдаются в спектральном диапазоне, соответствующем спектру облучающего света.

6. Отсутствие корреляции в поведении спектров поглощения и флуоресценции РОВ, т. е. не все молекулы обладают способностью к флуоресценции и флуоресцирующая часть РОВ, по-видимому, очень мала [5, 9].

Таким образом, накопленные сведения о спектральных характеристиках РОВ позволяют развить выдвинутую ранее [1, 2] гипотезу о наличии в природной органике определенных групп — флуорофоров, которые ответственны за флуоресценцию и составляют очень небольшую часть РОВ. Именно поэтому наблюдается удивительное для многокомпонентной среды постоянство формы спектра флуоресценции РОВ для всех типов вод и для всех молекулярных фракций РОВ при различных длинах волн возбуждающего излучения. Химический состав флуоресцирующих и поглощающих групп сложен и неоднороден, поэтому при УФ-облучении проб проявляется неоднородная структура полос поглощения и возбуждения флуоресценции.

Обнаруженная концентрационная зависимость β позволяет предположить, что с увеличением концентрации РОВ увеличиваются межмолекулярные взаимодействия и вероятность безызлучательного межмолекулярного переноса энергии возбуждения.

Выдвинутые предположения опираются на экспериментальные результаты, однако являются пока модельными и приближенными. Строгое научное обоснование этой гипотезы требует постановки специальных комплексных исследований с применением лазеров с различными длинами волн возбуждения и длительностями импульсов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фадеев В. В. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1983. [2] Чубаров В. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1984. [3] Фадеев В. В., Чекалюк А. М., Чубаров В. В. // ДАН СССР. 1982. 262. С. 338. [4] Пацаева С. В., Филиппова Е. М., Чубаров В. В., Южаков В. И. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1991. 32, № 4. С. 76. [5] Пацаева С. В., Фадеев В. В., Филиппова Е. М., Чубаров В. В., Южаков В. И. // Там же. № 6. С. 71. [6] Чекалюк А. М. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1982. [7] Джасим С. Я. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1991. [8] Сиволов В. А., Фадеев В. В., Чубаров В. В. // 4-я конф. по люминесценции. Сегед (ВНР), 1982. С. 229. [9] Шифрин К. С. Введение в оптику океана. Л., 1983.

Поступила в редакцию
18.11.91

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 5

УДК 543.42

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПИРАЗОЛИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

О. Ю. Родионова, С. Н. Щербо, В. И. Южаков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Исследование концентрационных зависимостей спектрально-люминесцентных свойств люминофора 59 в ряде растворителей (толуол, диоксан, диметилформамид, этанол) показало, что этот краситель при концентрациях, больших 10^{-5} моль/л, образует ассоциаты. Изучение люминесцентных характеристик подтвердило это. Определены квантовые выходы и длительности флуоресценции красителя.

Пиразолиновые красители, синтез и изучение спектрально-люминесцентных характеристик которых начались более 20 лет назад, являются перспективными соединениями для использования в различных областях науки и техники, и, в частности, ввиду особенностей их физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств — в медико-биоло-