УДК 535.37;621.375

О РАЗЛИЧИИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ГЕНЕРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ И ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж

А. И. Акимов, Л. В. Левшин, А. М. Салецкий
(*кафедра общей физики для физического факультета*)

Исследованы концентрационные зависимости спектральных и энергетических характеристик излучения генерируемого водными и этанольными растворами родамина 6Ж. Установлено возникновение двухполосной генерации излучения водными растворами этого красителя.

Варьированием состава и свойств растворителей можно существенно изменять спектрально-люминесцентные характеристики растворенного вещества [1], что должно приводить к изменению и генерационных свойств раствора. Это связано с тем, что в зависимости от используемых растворителей обычно изменяются вероятности интеркомбинационных переходов в триплетные состояния молекул красителей, их склонность к ассоциации и вероятность передачи энергии возбуждения соседним молекулам. Наиболее широкое распространение получили лазеры на спиртовых растворах родаминовых красителей, обладающих высоким КПД и возможностью в широких пределах плавно перестраивать частоту генерации. Однако их использованию в решении ряда задач (голография, лазерная локация и т. д.) мешает достаточно высокий уровень термооптических искажений, вызывающих существенную нестабильность в работе лазеров на красителях. Их значительного снижения можно достичь, переходя к водным растворам родаминовых красителей. Однако такие системы обладают малым КПД генерации. Его падение обычно связывают с образованием нелюминесцирующих ассоциатов молекул красителей в водных средах. Вместе с тем наряду с указанным тушащим действием ассоциатов существует и представление о возможности генерации излучения простыми ассоциатами (димерами) [2]. В этой связи в настоящей работе проведено исследование генерационных характеристик водных растворов родамина 6Ж (Р6Ж) в широком диапазоне концентраций. Для сравнения были изучены и этанольные растворы этого красителя.

Объектом исследования являлся Р6Ж марки ДКЭ. Его спектрально-люминесцентные свойства изучались на спектрофотометре «Specord M-40» и спектрофлуориметре MPF-4 «Hitachi». Генерационные характеристики исследовались в неселективном резонаторе с коэффициентами отражения зеркал в области генерации 0,99 и 0,65 в кювете сечением 1×1 см. Возбуждение производилось при поперечной накачке второй гармоникой рубинового лазера с $\lambda=347$ нм. Плотность мощности накачки составляла ~20 МВт/см^2 при длительности импульса ~25 нс. Спектры генерации фотографировались на спектрографе ИСП-51. Энергия генерации измерялась с помощью тепловых приемников излучения.

Для анализа полученных экспериментально энергетических характеристик растворов Р6Ж воспользуемся теоретическим соотношением для КПД генерации (η_g) лазера на красителях с поперечной накачкой [3]:

$$\eta_g=\frac{\nu_g}{\nu_{ex}}\left[1-\frac{1}{N_p}-\frac{\ln N_p}{N_p}\right](1-\Phi_{ex})(1-\Phi_g), \qquad (1)$$

где N_p — число порогов генерации; Φ_{ex} и Φ_g — потери мощности накачки и генерации при синглет-синглетном и триплет-триплетном возбуждающем поглощении; ν_{ex} и ν_g — частоты накачки и генерации. При анализе энергетических характеристик генерации пренебрежем поглощением высших синглетных и триплетных состояний (в (1) опустим два последних члена).

Из (1) видно, что с возрастанием N_p увеличивается и КПД генерации. При постоянстве условий возбуждения лазера на красителях определим число порогов N_p, используя выражение для значения величины пороговой накачки [4]. В итоге получим:

$$N_p = \left\{ \frac{8\pi h (\nu_{fl}^{max})^3 \sigma}{c^3 B \nu_{ex}} \; \frac{B_{21}^{max} \left[\exp\left\{ -\frac{h(\nu_{fl} - \nu_g)}{kT} \right\} - \frac{K_l}{\varkappa_{21}(\nu_g)} \right]}{1 - \exp\left\{ -\frac{h(\nu_{ex} - \nu_g)}{kT} \right\}} \right\}^{-1}, \qquad (2)$$

где ν_{fl}^{max} — частота максимума люминесценции исследуемого красителя; B_{21}^{max} — максимальное значение коэффициента Эйнштейна для вынужденного излучения; $\varkappa_{21} = B_{21}/C$ — предельное усиление (C — концентрация молекул); c — скорость света в вакууме; B — квантовый выход люминесценции красителя; K_l определяется из соотношения $K_l = [\ln(1/r_1 r_2)/2l] + \rho$ (ρ — коэффициент потерь на рассеяние и поглощение примесями; l — длина активного слоя; r_1 и r_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора).

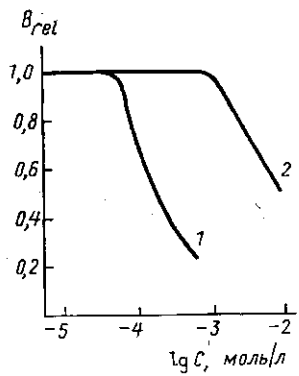

Рис. 1. Зависимость относительного квантового выхода B_{rel} флуоресценции для водного (1) и этанольного (2) растворов Р6Ж

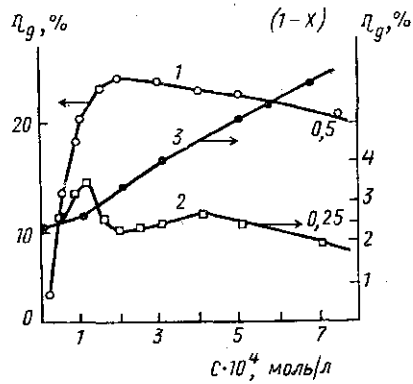

Рис. 2. Зависимости КПД генерации (1, 2) и степени ассоциации (1—X) (3) Р6Ж от концентрации в этанольном (1) и водном (2, 3) растворах

Из формулы (2) видно, что число порогов N_p существенно зависит от квантового выхода люминесценции красителя B. При постоянстве энергии накачки чем больше B, тем больше N_p. Если бы квантовый выход флуоресценции не зависел от концентрации, то при ее увеличении должно было бы наблюдаться увеличение N_p (в формуле (2) значение концентрации влияет на предельное усиление). В реальных же условиях в исследуемой системе возникает концентрационное тушение флуоресценции. Из рис. 1 видно, что при концентрациях $C > 10^{-4}$ моль/л

(для водного раствора) и $C>10^{-3}$ моль/л (для этанольного раствора) наблюдается падение квантового выхода свечения. Отсюда согласно (1) и (2) следует, что с увеличением концентрации водного раствора Р6Ж до 10^{-4} моль/л и этанольного до 10^{-3} моль/л при постоянстве квантового выхода свечения КПД генерации должен увеличиваться. При дальнейшем возрастании концентрации у обоих растворов должно происходить падение η_g.

На самом деле наблюдается иная картина. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости КПД генерации η_g от концентрации красителя для этанольного и водного растворов Р6Ж. Из него видно, что в обоих случаях при малых С происходит рост η_g Р6Ж. При этом максимальное значение η_g для этанольного раствора Р6Ж гораздо выше, чем у его водного раствора, что и соответствует формулам (1) и (2). Слабое уменьшение η_g, наблюдаемое у этанольного раствора Р6Ж в области концентраций $C>2\cdot10^{-4}$ моль/л, определяется изменяющимися условиями проникновения накачки в раствор.

Более сложный характер имеет экспериментальная зависимость $\eta_g(C)$ для водного раствора этого красителя (кривая *2*), где можно выделить четыре области концентраций, в пределах которых КПД генерации меняется по-разному. До $C=1\cdot10^{-4}$ моль/л происходит увеличение КПД генерации, в области $10^{-4}<C<2\cdot10^{-4}$ моль/л наблюдается его падение. Рост на начальном участке зависимости $\eta_g(C)$, как уже отмечалось выше, связан с увеличением числа молекул, участвующих в процессе формирования вынужденного излучения. При дальнейшем возрастании концентрации Р6Ж происходит образование его ассоциатов. На рис. 2 (кривая *3*) представлена экспериментально определенная зависимость степени ассоциации $1-X$ (где X — доля мономеров в растворе) молекул Р6Ж от концентрации, рассчитанная из концентрационных изменений спектров поглощения исследованных растворов [1].

Из рис. 2 видно, что в пределах выбранных значений концентраций с ростом C происходит монотонное увеличение $(1-X)$. Вследствие этого возникает концентрационное тушение люминесценции Р6Ж (рис. 1, кривая *1*) как за счет неактивного поглощения возбуждающего света его ассоциатами, так и за счет процессов переноса энергии электронного возбуждения с мономеров на эти ассоциаты Р6Ж. Этим можно объяснить наблюдаемое при концентрациях $C\geqslant10^{-4}$ моль/л падение КПД генерации (рис. 2, кривая *2*). При $C>2\cdot10^{-4}$ моль/л вновь наблюдается рост КПД генерации, который может быть связан с генерацией излучения ассоциатами Р6Ж. Это подтверждается двумя фактами.

Первый — наблюдается непосредственная связь между концентрационными зависимостями η_g и $(1-X)$ (рис. 2, кривые *2, 3*), что соответствует теоретическим предпосылкам (формулы (1) и (2)).

Второй факт заключается в следующем. Вследствие того, что в выражение (2) входит множитель $(\nu_{fl}^{max})^3$, смещение спектра флуоресценции в длинноволновую область должно приводить к существенному увеличению N_p, т. е. к возрастанию η_g. Как показали наши измерения спектральных характеристик флуоресценции водных растворов Р6Ж, спектр флуоресценции ассоциатов Р6Ж действительно сдвинут на ~50 нм в длинноволновую область по сравнению с мономерной полосой флуоресценции. Таким образом, за счет резкого увеличения концентрации ассоциированных молекул Р6Ж и длинноволнового смещения их спектра флуоресценции происходит увеличение N_p при постоянстве энергии накачки, что приводит к генерации получения ассоциатами и возрастанию η_g. При концентрациях Р6Ж $C>4\cdot10^{-4}$ моль/л воз-

буждается лишь тонкий слой раствора, что приводит к увеличению порога генерации и, как следствие, к падению ее КПД (рис. 2, кривая 2).

Участие ассоциатов в процессе формирования вынужденного излучения растворами Р6Ж должно сказаться и на спектральных характеристиках генерации. Согласно теоретическим представлениям [5] частота максимума спектра генерации ν_g^{max} может быть определена с помощью следующего соотношения:

$$\nu_g^{max} = \frac{\sigma^2}{4\Delta\nu} \ln\left(\frac{N_2}{N_1} \frac{\nu_{fl}^{max}}{\nu_{abs}^{max}}\right) + \nu_{00}, \qquad (3)$$

где N_1 и N_2 — заселенности нижнего и верхнего лазерного уровней, ν_{00} — частота 0—0-перехода; σ — полуширина спектра люминесценции; $\Delta\nu$ — стоксов сдвиг спектров поглощения и люминесценции; ν_{abs}^{max}, ν_{fl}^{max} — частоты максимумов спектров поглощения и люминесценции соответственно.

Из (3) следует, что положение максимума спектра генерации зависит от отношения N_2/N_1, а при постоянстве условий накачки (которое осуществлялось в нашей системе) и от концентрации молекул красителей. Вследствие того что величина логарифма в (3) отрицательна $\left(\frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{\nu_{fl}^{max}}{\nu_{abs}^{max}} < 1\right)$, частота генерации меньше частоты ν_{00} и должна зависеть от концентрации Р6Ж. Однако на опыте наблюдается более сложный характер концентрационных изменений спектра генерации водных растворов Р6Ж.

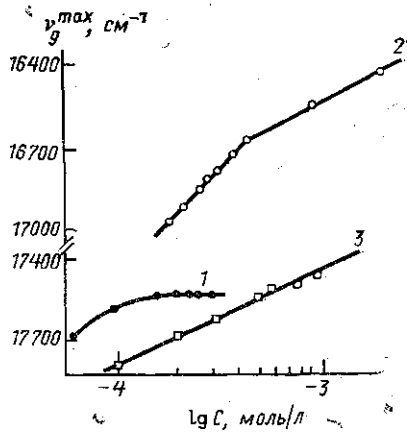

Рис. 3. Зависимости положения максимумов полос генерации растворов Р6Ж от концентрации в водном (1, 2) и этанольном (3) растворах

В области $C < 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л с ростом концентрации происходит слабый длинноволновый сдвиг максимума спектра генерации (рис. 3, кривая 1). В интервале $C = 2 \cdot 10^{-4}$—$4 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается двухполосная генерация Р6Ж (рис. 3, кривые 1, 2). При этом положение максимума первой полосы изменяется мало. Это связано с тем, что одновременно с ростом концентрации раствора происходит и увеличение концентрации ассоциированных молекул, что определяет примерное постоянство концентрации мономерных молекул Р6Ж, участвующих в процессе генерации излучения и, как следует из (3), стабильность спектрального состава генерации. Вторая полоса в спектре генерации водного раствора Р6Ж формируется его ассоциатами (рис. 3, кривая 2). В связи с тем, что концентрация ассоциатов увеличивается, происходит длинноволновый сдвиг этой полосы. При еще больших концентрациях ($C > 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), когда раствор характеризуется высокой степенью ассоциации ($1 - X > 0{,}5$), спектр генерации состоит из одной (длинноволновой) полосы. При этом максимум излучения в ней испытывает длинноволновый концентрационный сдвиг, так как степень

ассоциации в этой области концентраций продолжает расти (рис. 2, кривая *3*). В противоположность водному раствору Р6Ж спектр генерации его этанольного раствора содержит одну полосу, причем в исследованной области концентраций наблюдается линейная зависимость между положением максимума спектра генерации и логарифмом концентрации Р6Ж (рис. 3, кривая *3*).

Таким образом, совокупность представленных экспериментальных данных указывает на генерацию излучения ассоциатами Р6Ж. Для более детального выявления роли ассоциатов красителей в процессе генерации излучения необходимы исследование генерационных характеристик растворов ряда красителей, характеризующихся различной структурой ассоциатов, а также проведение температурных опытов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. М., 1989. [2] Chin S. L., Leclerc L., Bedard G.//Opt. Commun. 1972. **6**, № 3. P. 264. [3] Степанов Б. И.//Журн. прикл. спектр. 1971. **15**. С. 359. [4] Рубинов А. Н., Томин В. И.//Итоги науки и техники. Сер. Радиотехника. М., 1976. Т. 9. С. 35. [5] Тихонов Е. Н., Шпак М. Т. Нелинейные оптические явления в органических соединениях. Киев, 1979.

Поступила в редакцию
17.01.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 6

УДК 535.37

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНА Ce^{3+} В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ca_{1-x}Sr_xS$

А. Н. Бельский, О. Крашни, В. В. Михайлин, М.-Л. Ю. Аллсалу

(*кафедра теоретической физики*)

Измерены спектры свечения Ce^{3+} в твердых растворах $Ca_{1-x}Sr_xS$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) при возбуждении в активаторной полосе и на краю фундаментального поглощения. Показано, что с помощью модели кристаллического поля кубической симметрии в целом можно интерпретировать эволюцию спектров с изменением концентрации при активаторном возбуждении (кроме $x=0{,}05$ и $0{,}9$), но нельзя объяснить возникающие в них особенности при возбуждении на краю фундаментального поглощения. Высказано предположение, что при межзонном возбуждении происходит радиационно-индуцированное искажение некоторой доли цериевых центров свечения. Обнаружено ступенчатое изменение параметров люминесценции при изменении x от 0 до 1, что указывает, по-видимому, на локальную неоднородность твердого раствора.

1. Введение

Получение надежных результатов при изучении люминесценции кристаллофосфоров на основе смешанных щелочноземельных сульфидов (ЩЗС) долгое время было затруднено из-за недостаточной фазовой чистоты данных соединений [1]. Появление технологии синтеза ЩЗС с высокой степенью фазовой чистоты [2] позволило начать систематические исследования люминесцентных характеристик кристаллофосфоров на их основе.

Люминесценция активаторного иона Ce^{3+} в CaS и SrS довольно подробно изучена [3—6], однако вопрос об изменении спектров данной люминесценции при разных видах возбуждения остался за рамками этих исследований, практически нет данных о люминесценции церия в твердых растворах сульфидов кальция и стронция.