

## Временные характеристики и спектры фосфоресценции охлажденных углеродосодержащих аналогов матрицы Шпольского

Ю. К. Алешин,<sup>1, а</sup> Д. Ю. Ципенюк,<sup>2, б</sup> А. В. Воропинов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

<sup>2</sup> *Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук. Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38.*

<sup>3</sup> *"LaserGraphikArt Ltd". Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38.*

Поступила в редакцию 22.11.2019, после доработки 10.01.2020, принята к публикации 14.01.2020.

В статье приведены результаты исследований временных и спектральных характеристик фосфоресценции охлажденных до криогенных температур органических соединений. Полученные после проведенного анализа данные дают возможность предложить физический механизм возбуждения длительной фосфоресценции и оценить перспективы создания новых активных лазерных сред (на основе аналога матрицы Шпольского).

**Ключевые слова:** фосфоресценция, органические соединения, активная среда, криогенная температура, матрица Шпольского.

УДК: 535.8, 535.015, 53.096. PACS: 42.55.-f.

### ВВЕДЕНИЕ

Спектры сложных органических соединений при нормальных условиях представляют собой сплошные широкие полосы. По этой причине получить из таких спектров информацию о строении молекул и их составе невозможно. Эффект возникновения у охлажденных до криогенных температур сложных органических соединений квазилинейчатых электронно-колебательных спектров был открыт Э. В. Шпольским и его сотрудниками в середине прошлого века [1, 2]. Эффект Шпольского позволяет анализировать спектры, состоящие из узких спектральных линий, что дает возможность применять такие объекты в качестве активных оптических сред.

Широкое применение эффекта Шпольского в аналитических исследованиях дало возможность развитию оптической селективной лазерной спектроскопии примесных молекул в твердых средах [3, 4]. Сегодня оптическая спектроскопия примесных молекул в твердых растворах является востребованным аналитическим инструментом, используемым для решения задач в физике, физической химии, квантовой оптике, биофизике и технологических применениях.

В работах [5, 6] авторы экспериментально подтвердили возможность создания активных лазерных сред, основанных на аналогах матрицы Шпольского, и провели серию экспериментов по проверке данной гипотезы. Для этого была создана экспериментальная установка, позволяющая изучать фосфоресценцию матриц, охлажденных до криогенных температур. В работах [5, 6] нами были учтены результаты более ранних исследований по изучению нелинейных оптических свойств наноструктурированных матриц на основе искусственного опала SiO<sub>2</sub>, заполненных различными жидкостями на основе органических веществ (ацетон, этанол) и замороженных до температуры жидкого азота [7, 8].

В ходе серии экспериментов [5, 6] был исследован обнаруженный в [7, 8] эффект «фотонного пламени»,

закрывающийся в длительном послесвечении в видимой сине-зеленой области спектра длительностью от 1 до 12 с при возбуждении замороженных матриц сфокусированным одномодовым излучением гигантского импульса рубинового лазера. Было обнаружено, что возбуждение сверхдлительной (10–60 с) фосфоресценции в замороженных до криогенных температур органических веществах возможно и без применения опаловой матрицы. Достаточно использование в качестве накачки широкополосного непрерывного излучения от ртутной лампы [5, 6]. Одним из возможных объяснений такого послесвечения может служить механизм, аналогичный эффекту Шпольского. Другие возможные механизмы возбуждения сверхдлительной фосфоресценции также рассмотрены в заключительной части нашей работы.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований временных и спектральных характеристик фосфоресценции охлажденных до криогенных температур различных органических соединений.

### 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для проведения экспериментов по изучению спектральных и временных характеристик фосфоресценции образцов, охлажденных до температуры жидкого азота, нами была собрана установка. Нами учитывались особенности измерения оптических характеристик матриц Шпольского, полученных при исследовании подобных объектов, представленных в работе [6]. Схема установки приведена на рис. 1.

В качестве источника оптической накачки *I* в установке применялась ртутная лампа ДРТ-230. Потребляемая мощность ДРТ-230 составляет 230 Вт, лучистый поток в диапазоне  $\lambda = 240\text{--}320$  нм равняется 24.6 Вт, а распределение мощности излучения по областям А, В и С по отношению ко всей мощности излучения: область А — 315–400 нм — 21%; область В — 280–315 нм — 25%; область С — 230–280 нм — 11%.

<sup>а</sup> E-mail: vovur@mail.ru

<sup>б</sup> E-mail: tsip@kapella.gpi.ru

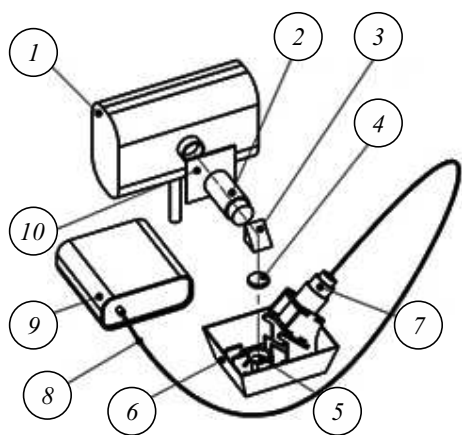


Рис. 1. 1 — ртутная лампа, 2 — коллиматор, 3 — поворотная призма, 4 — фокусирующая линза, 5 — образец на медном хладопроводе, 6 — кювета с жидким азотом, 7 — коллиматор световода, 8 — кварцевый волоконный световод, 9 — спектрометр, 10 — сменный светофильтр/механический прерыватель излучения

Излучение накачки через фокусирующий кварцевый коллиматор 2 и поворотную призму 3 фокусировалось кварцевой линзой 4 на поверхность исследуемого образца 5. Исследуемые образцы были помещены на поверхность металлического хладопровода, частично погруженного в жидкий азот, который был налит в открытую сверху кювету-термос 7.

Время облучения образцов излучением накачки варьировалось и составляло в различных экспериментальных сериях от 15 до 60 с. Фосфоресценция образцов 5 через кварцевую фокусирующую систему линз 7 сопряженную с кварцевым световодом 8 регистрировалась цифровым спектроанализатором 9 фирмы Ocean Optics, сопряженным с компьютером. В конструкции установки предусмотрена возможность установки 10 сменных светофильтров для выделения различных диапазонов в спектре накачки ртутной лампы, или механического затвора излучения.

Для измерения спектров фосфоресценции охлажденный образец освещался излучением накачки в течение 60 с. После окончания времени облучения световой поток механически перекрывался непрозрачным металлическим затвором. Скорость полного перекрытия светового потока накачки была измерена экспериментально и составила 0.2–0.3 с. При регистрации спектров мы записывали контрольный спектр шума линейки, который мы затем вычитали из рабочих спектров. Времена экспозиций шумового и экспериментальных спектров в каждой серии были одинаковыми. Для оценки разброса интенсивности спектральных данных мы проводили регистрацию серий из 15–20 спектров одних и тех же образцов в одинаковых условиях. Разрешающая способность спектрометра составила порядка 0.4 нм/канал (всего 2045 каналов).

Мы исследовали фосфоресценцию охлажденных до температуры жидкого азота следующих образцов:

- этанол химически чистый для хроматографии  $C_2H_5OH$  99.8%, ТУ 6-09-1710-77; бидистиллированная вода с удельным сопротивлением 0.6 МОм;

- бензин «Калоша» (бензин БР-2, Нефрас С2 80/120, ТУ 38.401-67-108-92) изготовитель АРИКОН ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания»;
- масло иммерсионное для микроскопии (производитель ООО «МиниМед», ТУ 9398-011-29508 133-2009);
- диффузный клей Cosmo SL-650.110 / Cosmofen PMMA (производитель Weiss Chemie).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для выяснения вопроса, какой областью спектра излучения ртутной лампы возбуждается длительная фосфоресценция в охлажденных образцах, нами была проведена специальная серия экспериментов. Мы использовали набор сменных оптических фильтров для выделения различных областей в спектре ртутной лампы. После установки фильтра в положение 12 (рис. 1) производилась засветка замороженного образца бензина «Калоша» в течение 60 с, а затем световой поток от ртутной лампы перекрывался непрозрачным экраном и регистрировался спектр фосфоресценции образца с экспозицией 5 с в области от 250 до 1000 нм. В серии экспериментов были использованы светофильтры УФС-5; УФС-1; УФС-2; УФС-6; УФС-8; БС-12; БС-3; БС-4; БС-7; СЗС-17; СЗС-7; СЗС-8; СЗС-9. Оптические свойства использованных светофильтров приведены в каталоге [11].

По результатам проведенной серии экспериментов был сделан вывод, что возбуждение длительной (более 1 с) фосфоресценции в замороженном бензине «Калоша» идет от ультрафиолетовой области спектра ртутной лампы (короче 300 нм). Исследование замороженных образцов этанола и иммерсионного масла дало аналогичные результаты. При этом в замороженной бидистиллированной воде длительная фосфоресценция излучением ртутной лампы не возбуждается.

На рис. 2. приведена временная динамика затухания спектра фосфоресценции этанола, замороженного до температуры жидкого азота. Возбуждение фосфоресценции проводилось непрерывным излучением

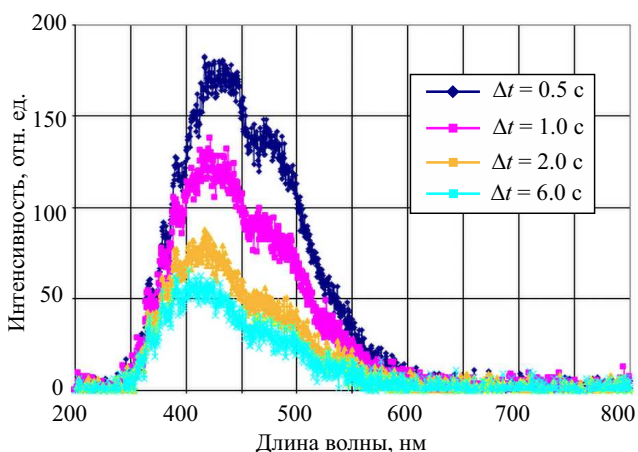


Рис. 2. Временная динамика спектра фосфоресценции особо чистого этанола замороженного в жидком азоте. Возбуждение от непрерывного излучения ртутной лампы; время 60 с, время экспозиции измерения спектров 0.5 с, спектры зафиксированы через 0.5, 1.0, 2.0, 6.0 с (расположение сверху вниз)

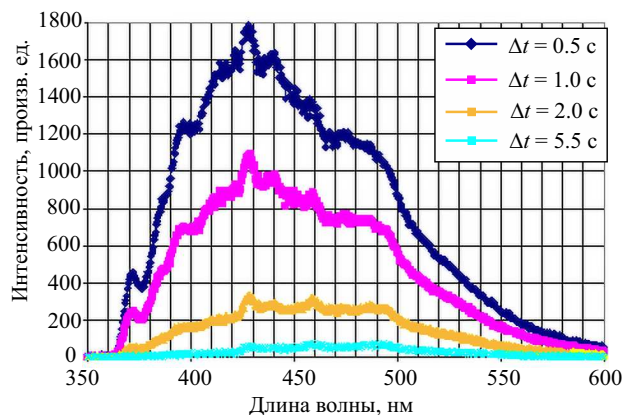


Рис. 3. Временная динамика спектра флуоресценции иммерсионного масла замороженного в жидком азоте, возбуждение от непрерывного излучения ртутной лампы, время 60 с; время экспозиции измерения спектров 0.5 с, спектры зафиксированы через 0.5, 1.0, 2.0, 5.5 с (расположение сверху вниз)

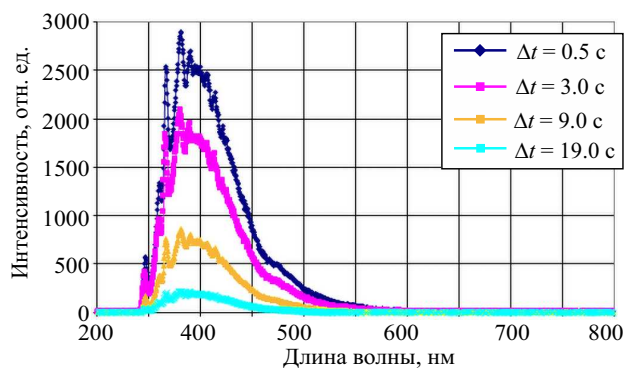


Рис. 4. Временная динамика затухания спектра флуоресценции бензина «Калоса» (БР-2 изготовлен по ТУ-38.401-67-108-92) замороженного в жидком азоте, возбуждение от непрерывного излучения ртутной лампы в течение 60 с, время экспозиции спектров 0.5 с, спектры зафиксированы через 0.5, 3.0, 9.0, 19.0 с (расположение сверху вниз)

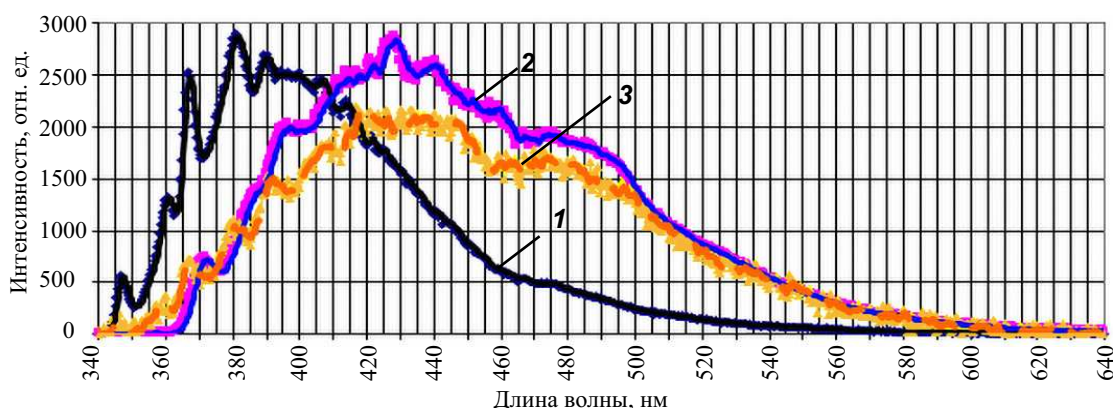


Рис. 5. Сравнение формы спектров флуоресценции бензина «Калоса», этанола, иммерсионного масла; экспозиция 0.5 с, задержка после выключения накачки 0.5 с

ртутной лампы в течении 60 с, время экспозиции спектров 0.5 с, спектры 1, 2, 3 и 4 зафиксированы через соответственно 0.5; 1.0; 2.0; 6.0 с после перекрытия непрозрачным экраном излучения ртутной лампы.

На рис. 3 приведена временная динамика затухания спектра флуоресценции иммерсионного масла замороженного до температуры жидкого азота. Измерения проводились по вышеописанной методике.

На рис. 4 приведена временная динамика затухания спектра флуоресценции бензина «Калоса», замороженного до температуры жидкого азота. Измерения проводились по вышеописанной методике.

На рис. 5 приведено сравнение относительной формы флуоресценции спектров этанола 1, иммерсионного масла 2 и бензина «Калоса» 3, снятых с экспозицией 0.5 с через 0.5 с после перекрытия непрозрачным экраном излучения накачки.

Из рис. 5 видно, что формы всех трех спектров флуоресценции коррелируют между собой. Спектры иммерсионного масла и этанола уширены по сравнению со спектром бензина «Калоса». Полуширина спектра флуоресценции бензина «Калоса» на уровне 1500 отн. ед. (рис. 5) составляет около 33 нм, в то время как полуширина спектров этанола

и иммерсионного масла около 55 нм. Можно также отметить, что имеет место сдвиг в длинноволновую область на 20–25 нм спектров флуоресценции иммерсионного масла и этанола относительно спектра бензина «Калоса».

Относительная интенсивность спектров флуоресценции изученных образцов заметно различается. Как видно из сравнения, относительная интенсивность при одинаковых условиях возбуждения флуоресценции у бензина «Калоса» составляет около 3000 отн. ед., у иммерсионного масла — около 1800 отн. ед., а у этанола — всего 180 отн. ед.

Имеется различие во временной динамике формы спектров флуоресценции на рис. 2, 3 и 4. Со временем спектры флуоресценции этанола и бензина «Калоса» пропорционально затухают по всему диапазону от 300 до 600 нм. Динамика затухания спектра флуоресценции иммерсионного масла другая: как видно из рис. 3, быстрее происходит затухание коротковолновой части (область 350–425 нм) спектра флуоресценции по сравнению с длинноволновой (область 475–525 нм), в результате чего форма спектров, зафиксированных через 0.5 и 1.0 с, существенно отличается от формы спектров, зафиксированных через 2.0 и 5.5 с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучению спектральных свойств различных органических и неорганических веществ при криогенных температурах посвящено множество исследований [9–21]. Литературный анализ позволяет сделать следующие выводы. Эффект длительной фосфоресценции обычно связывают с безызлучательным переходом в триплетной схеме излучения. Обнаружено, что спектры фосфоресценции образцов могут деградировать со временем, а сам спектр может сдвигаться в зависимости от матрицы, в которую «помещена» фосфоресцирующая молекула/атом.

Наши результаты находятся в качественном соответствии с вышеперечисленными свойствами криогенной фосфоресценции органических соединений выявленных в работах авторов из литературного обзора. Вместе с этим полученные экспериментальные результаты показывают перспективность изучения возможности создания криогенных лазеров на основе органических соединений.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведение измерений Центру коллективного пользования «Технологический и диагностический центр для производства, исследования и аттестации микро- и наноструктур» ИОФРАН и компании LaserGraphicArt Ltd.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shpol'skii E. V., Il'ina A. A., Klimova L. A. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1952. **87**. P. 935.
2. Shpol'skii E. V. // Sov. Phys. Usp. 1962. **5**. P. 522.
3. Наумов А. В. // УФН. 2013. **183**. С. 633. (Naumov A. V. // Phys. Usp. 2013. **56**. P. 605.)
4. Orrit M., Bernard J., Personov R. I. // J. Phys. Chem. 1993. **97**. 10256.
5. Voropinov A. V., Tsipenyuk D. Yu. / Proc. XXIX Int. Conf. «Lasers in Science, Technology, and Medicine». Moscow, Russia, 2018. P. 93.
6. Алешин Ю. К., Ципеньюк Д. Ю., Платонов В. Н., Воропинов А. В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2019. № 1. С. 48. (Aleshin Yu. K., Tsipenyuk D. Yu., Platonov V. N., Voropinov A. V. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2019. **74**, N 1. P. 52.)
7. Cherniega N. V., Kraiskii A. A., Kraiskii A. V. et al. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2010. **37**. P. 89.
8. Tcherniega N. V., Kudryavtseva A. D., Tsipenyuk D. Yu. // Proc. ICNP/AOM Joint Conf., Hong Kong, China, 2013.
9. Gorelik V. S., Kudryavtseva A. D., Tareeva M. V., Tcherniega N. V. // JETP Lett. 2006. **84**. P. 485.
10. Cherniega N. V., Kudryavtseva A. D. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. **3**. P. 513.
11. ГОСТ 9411-91 Стекло оптическое цветное. Технические условия. [https://standartgost.ru/g/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2\\_9411-91](https://standartgost.ru/g/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2_9411-91)
12. Экспериментальные методы химической кинетики. Учеб. пособ. / Под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина. М.: Изд-во Московского университета, 1985.
13. Жданова Н. В., Дерябин М. И. // Наука. Инновационные технологии. Физико-математические науки. 2016. **1**, 7.
14. Разбирин Б. С., Шека Е. Ф., Старухин А. Н. и др. // ФТТ. 2009. **51**, № 6. 1238.
15. Заболотский А. А., Кучьянов А. С., Бенемецкий Ф. А., Плеханов А. И. // ЖЭТФ. 2018. **152**, № 2. С. 210.
16. Ермолина Е. Г., Кузнецова Р. Т., Гадиров Р. М., Майер Г. В. // Вестник Томского государственного университета. 2010. **340**. С. 228.
17. Аверюшкин А. С., Жевандров Н. Д. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1987. **11**. С. 21.
18. An Z., Zheng C., Tao Y. et al. // Nat. Mater. 2015. **14**. P. 685.
19. Курко Д. Л. // Физика низких температур. 2015. **41**, № 4. С. 393.
20. Kirko D. L., Savelov A. S., Kadetov V. A., Pis'ma Zh. // Tekh. Fiz. 1995. **21**. P. 78.
21. Brown D. C. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2005. **11**. P. 587.

### The Time Characteristics and Phosphorescence Spectra of Cooled Carbon-Containing Analogues of the Shpolsky Matrix

Yu. K. Aleshin<sup>1,a</sup>, D. Yu. Tsipenyuk<sup>2,b</sup>, A. V. Voropinov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences. Moscow 119991, Russia.

<sup>3</sup>"LaserGraphicArt Ltd". Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>vovur@mail.ru, <sup>b</sup>tsip@kapella.gpi.ru.

This paper presents the results of studies of the time and spectral characteristics of phosphorescence in organic compounds cooled to cryogenic temperatures. The data obtained after the analysis make it possible to propose a physical mechanism of excitation of long-term phosphorescence and assess the prospects for creating new active laser media (based on an analog of the Shpolsky matrix).

**Keywords:** phosphorescence, organic compounds, active medium, cryogenic temperature, Shpolsky matrix.

PACS: 42.55.-f.

Received 22 November 2019.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 2. Pp. 148–152.

## Сведения об авторах

1. Алешин Юрий Константинович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-3040, e-mail: vovur@mail.ru.
2. Ципеньюк Дмитрий Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (499) 503-8168, e-mail: tsip@kapella.gpi.ru.
3. Воропинов Андрей Васильевич — канд. техн. наук, вед. инженер; тел.: (495) 956-42-46, e-mail: info@lasergraphicart.com.