

ЭФФЕКТ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗГОРАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РОДАМИНА 6Ж.

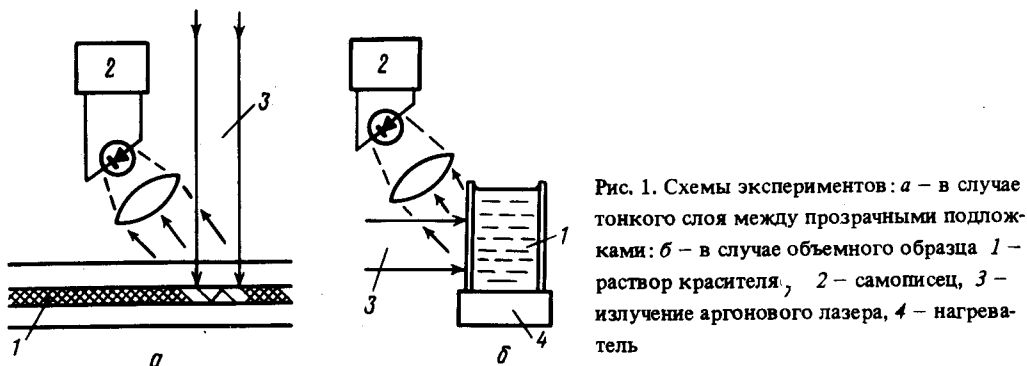
С.А.Визнюк, П.П.Пашинин, А.М.Прохоров,
С.Ф.Растопов, А.Т.Суходольский

Обнаружен эффект возгорания люминесценции красителя родамин 6Ж при повышении температуры раствора. Дана интерпретация эффекта на основе модели обратимой температурной диссоциации нелюминесцирующих кластеров, образующихся в водном растворе на мономеры, имеющие высокий квантовый выход люминесценции.

Известно, что повышение температуры вносит, как правило, деструктивный вклад в выход люминесценции растворов ^{1, 2}. С температурой увеличивается частота и энергия соударений молекул в растворе, возрастает, также, амплитуда внутримолекулярных колебаний и активность тушителей ¹, что приводит к возрастанию константы безызлучательной релаксации с возбужденных уровней и, следовательно, тушению люминесценции.

В данной статье приводятся результаты экспериментов и их интерпретация по впервые обнаруженному эффекту увеличения интенсивности люминесценции с ростом температуры (температурное возгорание люминесценции) в водном растворе родамина 6Ж.

Эксперименты проводились с использованием многомодового излучения аргонового лазера ЛГН-404А, мощностью до 1 Вт, генерирующего на пяти линиях (основные 0,488 и 0,514 мкм). Родамин 6Ж растворялся в дистиллированной воде при комнатной температуре. Концентрация насыщенного при комнатной температуре раствора составляла 0,403 г/л. Из растворов предварительно кипячением и обработкой в ультразвуковой ванне удалялись растворенные газы.



На рис. 1 а представлена схема эксперимента в случае тонкого ($\sim 0,2$ мм) слоя раствора, помещенного между двумя стеклянными подложками толщиной 5,0 мм. На слой направлялся лазерный пучок, диаметром ~ 5 мм. Изображение центра светового пятна совмещалось

с приемным окном фотодиода. Следует отметить, что положение приемного окна относительно центра изображения не влияло на характер изменения сигнала на фотодиоде. Зависимость люминесценции от времени, снятая в первом эксперименте (рис. 1 а) представлена на рис. 2 а. Здесь $t = 0$ — момент открытия излучения аргонового лазера. Первый резкий спад на рис. 2 а объясняется уменьшением люминесценции вследствие заселения триплетных уровней молекул красителя, которые в обычных условиях являются метастабильными с $\tau \sim 10^{-3}$ с². Это подтверждалось, также, путем повторения эксперимента с импульсным YAG-лазером, генерирующим наносекундные импульсы на длине волны 1,06 мкм. Частота излучения, затем, удваивалась и оно направлялось на слой раствора также как и на рис. 1 а. Повышение температуры в зоне светового пятна осуществлялось при помощи пучка от CO₂-лазера.

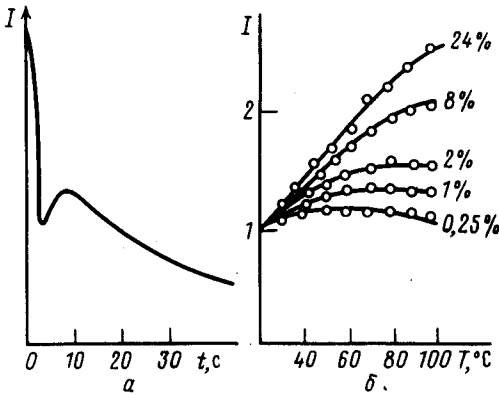


Рис. 2

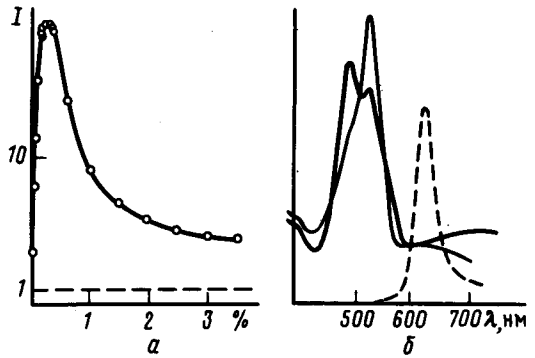


Рис. 3

Рис. 2. а — Временная зависимость сигнала от фотодиода в схеме рис. 1 а; б — зависимости интенсивности люминесценции от температуры раствора при различных концентрациях красителя (в процентах от концентрации насыщенного при 20° С раствора) рассчитанные при следующих значениях констант в (3): $w_p = 10^{-5}$, $k_{a0} = 1$, $k_{d0} = 10^4$, $k_{n0} = 8 \cdot 10^4$, $k_f = 1$, $E_a = 500^\circ$, $E_d = 4300^\circ$, $E_n = 5000^\circ$. Для каждой кривой за начальный уровень $I = 1$ принята интенсивность люминесценции при 20° С. Точками показаны экспериментальные данные.

Рис. 3. а — Зависимость интенсивности люминесценции в схеме рис. 1 б от концентрации раствора (в процентах от концентрации насыщенного раствора) при 20° С. За единицу принята интенсивность люминесценции насыщенного раствора; б — спектры поглощения для разбавленного (тонкая кривая) и концентрированного (жирная кривая) растворов. Штрихпунктиром показан совпадающий для обоих растворов спектр люминесценции

Снятая в такой постановке опыта зависимость усредненной по $t = 2$ с интенсивности люминесценции от времени с момента включения нагрева от CO₂-лазера содержит только подъем (до 200 % от уровня 20° С в зависимости от концентрации красителя). Этот эксперимент позволил, также, исключить из рассмотрения такой процесс как образование возбужденным мономером димера с невозбужденной компонентой, т. к. этот процесс контролируется диффузией и не может идти при малых длительностях облучения². Подъем кривой на рис. 2 а с момента начала нагрева происходит с временем порядка времени установления стационарного распределения температуры в слое $\tau \sim l^2 / \chi \sim 10$ с³. Затем следует медленный спад, объясняющийся, очевидно, фотохимическим разложением красителя⁴. Чтобы исключить возможность термодиффузии и фотохимическое разложение, был проведен третий эксперимент (рис. 1 б) в котором уширенный рассеивающей линзой до диаметра ~ 3 см лазерный луч лишь на короткое время направлялся на кювету (объемом 100 мл) с раствором, температуру которого можно было менять в пределах от 20° С до 100° С. Подогрев сни-

зу и возникающая конвекция приводили к непрерывному перемешиванию раствора. На рис. 2 б точками изображены экспериментальные зависимости люминесценции от температуры для пяти концентраций красителя (в процентах от концентрации насыщенного раствора). В насыщенном растворе увеличение люминесценции с температурой было максимальным и составляло до 350 % при 100° С от уровня 20° С. На рис. 3 а изображена зависимость люминесценции от концентрации, снятая по схеме рис. 1 б при 20° С.

Интерпретация экспериментальных данных проводилась на основе имеющихся сведений^{2, 5, 6} о склонности молекул родамина 6Ж в водном растворе к образованию ассоциированных комплексов — "кластеров". Спектры поглощения и люминесценции, снятые для двух концентраций красителя (рис. 3 б) показывают, что при увеличении концентрации происходят структурные изменения в равновесной конфигурации растворенных молекул. В частности появление первого максимума на полосе поглощения в концентрированном растворе, с учетом неизменности спектра люминесценции в обоих случаях, можно отнести за счет объединения молекул родамина в ассоциаты (кластеры), имеющие смещенный спектр поглощения и практически не люминесцирующих. В пользу этого предположения свидетельствует, также: во-первых — зависимость люминесценции от концентрации красителя (рис. 3 а), из которой следует, что с ростом концентрации красителя происходит уменьшение интенсивности люминесценции, и во-вторых — увеличение относительного возрастания люминесценции с температурой при увеличении концентрации раствора (рис. 2 б). Как указывалось выше, мы исключаем возможность образования возбужденными молекулами родамина ассоциатов с невозбужденным мономером, что тоже может приводить к подобного рода зависимостям.

С целью интерпретации экспериментальных данных, рассмотрим простейшую модель, учитывающую образование димеров (кластеров, состоящих из двух ассоциированных мономеров), возбуждение и люминесценцию мономерной компоненты. Уравнение для возбуждения димеров мы не выписываем, т. к. оно замыкается само на себя и не влияет на соотношение количеств компонент красителя. Модель описывается следующей системой кинетических уравнений⁷:

$$\begin{aligned} \dot{N}_d &= k_A N_0^2 - k_d N_d \\ \dot{N}^* &= W_p N_0 - k_f N^* - k_n N^* \\ 2N_d + N^* + N_0 &= N. \end{aligned} \quad (1)$$

Для интенсивности люминесценции в стационарном случае, отсюда, получаем выражение:

$$I_n = k_f N^* = \frac{k_f}{k_f + k_n} W_p \left[\sqrt{\left(\frac{B}{2A}\right)^2 + \frac{N}{A}} - \frac{B}{2A} \right], \quad (2)$$

где $A = 2 \frac{k_A}{k_d}$, $B = 1 + \frac{W_p}{k_f + k_n}$. Для температурной зависимости констант образования и распада димеров и константы безызлучательной релаксации возбужденного мономера имеем следующие выражения^{2, 7}:

$$k_A = k_{A0} e^{- (E_A/T)}, \quad k_d = k_{d0} e^{- (E_d/T)}, \quad k_n = k_{n0} e^{- (E_n/T)}, \quad (3)$$

где E_A, E_d, E_n — энергии активации соответствующих процессов. Константа излучательного перехода $k_f = \text{const}$.

Графики зависимости люминесценции от температуры для различных концентраций родамина, рассчитанные из (1), (2) с учетом (3) с подобранными согласно экспериментальным точкам константами, приведены на рис. 2 б. Соответствующие значения констант даны в подписи к рисунку.

Таким образом проведенное исследование позволяет сделать вывод о том, что наряду с температурным тушением, в растворах возможны механизмы, повышающие общий выход люминесценции с ростом температуры. Это нужно учитывать, например, при создании лазеров и красителях.

Авторы благодарны Ногинову М.А. и Соболю А.А. за участие в спектроскопических измерениях и Zubову Б.В., Чижову И.В. за полезные обсуждения.

Литература

1. Коробов В.Е., Чибисов А.К. Успехи химии, 1983, LIII, вып. 1.
2. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. с. 72, с. 327.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, 6, Гидродинамика. М.: Наука, 1986, с. 283.
4. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия, 1986, с. 130.
5. Лазеры на красителях. Сб. статей под ред. Ф.П.Шефера. М.: Мир, 1976, с. 188.
6. Чибисов А.К., Левшин Л.В., Кецле Г.А., Славнова Т.Д. Оптика и спектроскопия, XXXVIII, 1975, с. 83.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969.

Институт общей физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 декабря 1987 г.