

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК [535.34+535.37] : 539.19

О СВЯЗИ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. Р. Сенаторова, Л. В. Левшин и Б. Д. Рыжиков]

В работах [1, 2] установлено, что при повышении концентрации молекул растворенного вещества в жидких полярных растворах красителей во многих случаях наблюдается концентрационное длинноволновое смещение спектров люминесценции (КДССЛ). В качестве примера на рис. 1 представлены спектры поглощения и люминесценции родамина 6Ж в диметил-

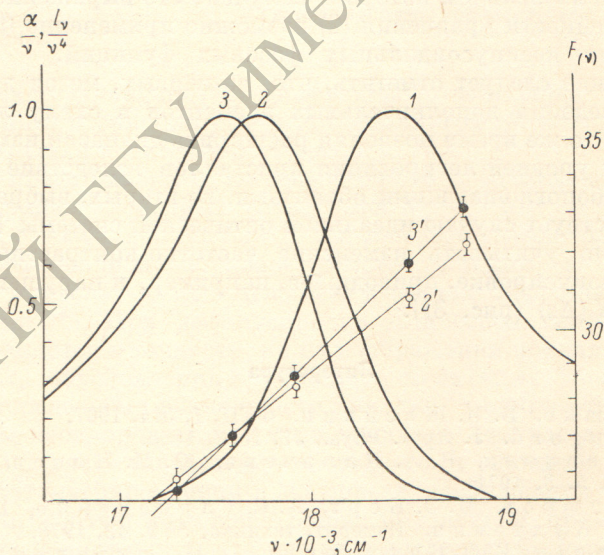


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2, 3) растворов родамина 6Ж в диметилсульфоксиде при концентрациях 10^{-6} моль/л (кривая 2) и 10^{-3} моль/л (кривая 3), а также зависимости функции $F(\nu)$, вычисленной в соответствии с формулой (2) для растворов тех же концентраций (кривые 2' и 3' соответственно).

сульфоксиде. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации при постоянстве спектра поглощения (кривая 1) наблюдается смещение максимума спектра люминесценции в длинноволновую сторону (кривые 2 и 3) с некоторой деформацией контура полосы излучения. Наличие КДССЛ исключает однозначное соответствие между спектрами поглощения и люминесценции и заставляет провести анализ возможных причин невыполнимости универсального соотношения Степанова [3] в жидких растворах сложных органических соединений.]

$$\frac{W_{\nu}^{\text{люм.}}}{\kappa_{\nu}} = d(T) \nu^3 e^{-h\nu/kT} \quad (1)$$

(где $W_{\nu}^{\text{люм.}}$ — спектральная квантовая интенсивность излучения, κ_{ν} — молекулярный коэффициент экстинкции, ν — частота перехода между основным и первым возбужденным электронными уровнями) было выведено для ансамбля идентичных молекул при их равновесном распределении по колебательным подуровням комбинирующих электронных состояний. Справедливость этого соотношения подтверждена во многих работах и отклонения от него отмечались лишь для вязких и многокомпонентных растворов [4, 5].

Причинами нарушения универсального соотношения могут быть малая вероятность обмена колебательной энергией между молекулами растворенного вещества и средой [6], неравновесность ориентационного состояния ближайшего окружения люминесцирующих молекул [4] и неоднородное уширение их электронных уровней [7]. Учет различий плотности распределения молекул по колебательным подуровням основного и возбужденного состояний, неравновесности излучающего ансамбля, а также статистических явлений при взаимодействии исследуемых молекул с полярным растворителем приводит к усложненным по сравнению с (1) соотношениям между спектрами поглощения и люминесценции [8]. Формальное же применение в указанных случаях выражения (1), строго говоря, неправомерно и дает значение вычисленной температуры $T_{\text{выч.}}$, отличающееся от температуры опыта.

За исключением многокомпонентных растворов для жидкой фазы выполнимость (1) считалась удовлетворительной. Однако внимательный анализ материала, приведенного как в [4-8], так и в ряде других работ, показывает, что в жидких полярных растворах красителей $T_{\text{выч.}}$ часто превышает температуру опыта, при которой выполнялись измерения.

Наряду с этим в настоящей работе для жидких растворов родамина 6Ж в диметилсульфоксиде и водных растворах с добавками поверхностно-активных веществ обнаружена концентрационная зависимость $T_{\text{выч.}}$, обусловленная КДССЛ.

При использовании универсального соотношения в форме, предложенной в работе [9], были получены результаты, представленные на рис. 1 кривыми 2' и 3'. Зависимости

$$F(\nu) = 3 \ln \nu - \ln \frac{W_{\nu}^{\text{люм.}}}{\kappa_{\nu}}, \quad (2)$$

из наклона которых вычисляется $T_{\text{выч.}}$, для разбавленных и концентрированных растворов родамина 6Ж оказываются существенно различными. Влияние реабсорбции или вторичного поглощения не могли сказаться на результатах измерений, поскольку оптическая плотность растворов при всех концентрациях поддерживалась постоянной и при записи спектров излучения не превышала 0.02 в максимуме длинноволновой полосы поглощения. Значения T для этих случаев составляют 375 К при концентрации красителя 10^{-6} моль/л и 294 К при концентрации 10^{-3} моль/л (температура опыта $T_{\text{ист.}} = 293$ К).

Наличие концентрационной зависимости $T_{\text{выч.}}$ не может быть обосновано с точки зрения недостаточности полного обмена избыточной колебательной энергией молекул, находящихся в возбужденном состоянии, зато хорошо объясняется с учетом неоднородного уширения электронно-колебательных спектров молекул растворенного вещества и направленного характера миграции энергии электронного возбуждения между ними.

В жидкой фазе неоднородное уширение спектров молекул сложных органических соединений в растворах обуславливается флуктуациями состава и структуры их сольватных оболочек при условии, если характерные времена рассматриваемых процессов существенно не превышают времени жизни возбужденного состояния молекул [7].

Схема формирования неоднородно уширенного контура спектра поглощения (Π) и излучения (\mathcal{L}), являющихся суперпозицией полос, принадлежащих подсистемам молекул растворенного вещества, характеризующихся различным расположением энергетических уровней, представлена на рис. 2. Для простоты выделены только элементарные полосы, соответствующие поглощению и излучению «синих» (1 и $1'$) центров — с наиболее высоким, и «красных» (2 и $2'$) — с наиболее низким расположением энергетических уровней. Из схемы видно, что в случае разбавленных растворов, когда в спектре свечения присутствует излучение всех центров, спектр люминесценции $1'$ «синих» центров перекрывается со спектром поглощения 2 «красных» центров. Именно поэтому для разбавленных растворов формально вычисленная температура возбужденного состояния будет превышать температуру опыта, поскольку при этом сопоставляется поглощение «красных» с люминесценцией более высокоэнергетических «синих» центров.

В концентрированных растворах вследствие направленного характера миграции [2] энергия электронного возбуждения концентрируется на центрах с наиболее низким расположением энергетических уровней и основной вклад в свечение раствора вносят «красные» центры с полосой $2'$.

Поэтому при больших концентрациях растворенного вещества приме-

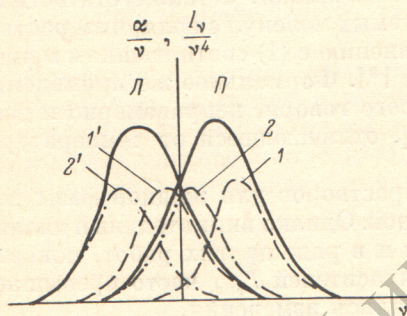


Рис. 2. Схема формирования неоднородно уширенных спектров поглощения (Π) и люминесценции (\mathcal{L}).

Штриховые линии изображают «элементарные» полосы «синих» ($1, 1'$) и «красных» ($2, 2'$) центров.

нение универсального соотношения практически проводится по квазиоднородным полосам поглощения и люминесценции «красных» молекул и должно давать значение вычисленной температуры, близкое к истинной температуре опыта.

В случае нарушения универсального соотношения из-за недостаточно полного обмена колебательной энергией между возбужденными молекулами и средой значение вычисленной в соответствии с (1) температуры не будет зависеть от концентрации растворенного вещества до тех пор, пока взаимодействие между ними не приведет к значительному изменению вероятностей внутримолекулярных колебательных переходов, что требует несравненно более высоких концентраций растворенного вещества, чем механизм индуктивно-резонансной миграции энергии между ними.

Поскольку отклонения от универсального соотношения спектров жидких растворов красителей предлагается объяснить неоднородным уширением этих спектров, представляло интерес определить наличие концентрационной зависимости $T_{\text{выч.}}$ для сред с повышенной спектральной неоднородностью. Действительно, для водных растворов роданина б'Ж с добавками поверхностно-активного вещества (в количестве, меньшем критической концентрации мицеллообразования) — додецилсульфата натрия — $T_{\text{выч.}}$ разбавленного раствора составляет 365 К, а концентрированного 295 К при $T_{\text{ист.}} = 293$ К.

Таким образом, в случае превышения $T_{\text{выч.}}$ над истинной температурой опыта полезно изучение ее концентрационной зависимости. Существование такой зависимости позволяет дать заключение не только о наличии неоднородного уширения электронных спектров исследуемой системы, но и о природе отклонения в этих случаях от универсального соотношения между спектрами поглощения и люминесценции молекул растворенного вещества.

- [1] Н. Р. Сенаторова, Б. Д. Рыжиков, Л. В. Лёвшин, В. Д. Блажин. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 313, 1978.
 [2] Б. Д. Рыжиков, Л. В. Лёвшин, Н. Р. Сенаторова. Опт. и спектр., 45, 282, 1978.
 [3] Б. И. Степанов. ДАН СССР, 112, 839, 1957.
 [4] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, А. В. Алтайская. Опт. и спектр., 27, 349, 1969.
 [5] А. В. Алтайская, Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 27, 1013, 1969.
 [6] М. Н. Алленцев. Опт. и спектр., 4, 690, 1958.
 [7] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 33, 42, 1972.
 [8] Ю. Т. Мазуренко, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 12, 571, 1962.
 [9] М. Н. Алленцев, Л. А. Пахомычева. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1377, 1958.

Поступило в Редакцию 11 ноября 1979 г.

УДК 666.189.211 : 535

ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕРЬ В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ ПО ОТРАЖЕНИЮ ОТ ТОРЦОВ

Л. М. Кучикян, П. И. Сидак и В. Н. Чистов

Для определения полных потерь в волоконных световодах нашли применение метод обламывания [1], calorиметрические методы [2], измерение полных потерь по отраженному световому импульсу [3] и другие. Последний метод удобен тем, что может быть использован при вытяжке световодов. К его недостаткам следует отнести применение дорогостоящей импульсной техники и невозможность проведения измерений на коротких образцах, что объясняется трудностью разделения двух импульсов света с малой скважностью. В [4] вместо импульсного источника света использовался источник непрерывного излучения и измерялись лучистые потоки, прошедшие световод и отраженные от его выходного торца. Это вносит дополнительные трудности при измерениях, так как требуется стыковка с измерительным устройством двух торцов световода.

Нами для измерения полных потерь в оптических волокнах предлагается метод, основанный на измерении потоков, отраженных от входного и выходного торцов световода с использованием источника непрерывного излучения. При этом требуется стыковка с измерительным устройством только одного входного торца световода. Схема измерительной установки представлена на рисунке.

Свет от гелий-неонового лазера 1 через светоделительную пластинку 2 падает на входной торец световода 3. Отраженные потоки от входного и выходного торцов регистрируются фотоприемником 4. Модулятор светового потока 5 помещается непосредственно перед световодом, чтобы устранить возможные засветки со стороны светоделительной пластины и источника.

Интенсивность светового потока, падающего на входной торец световода, обозначим через I_0 , тогда величина светового потока, отраженного от входного торца, будет

$$\Phi_1 = I_0 (\rho_1 S_1 + \rho_2 S_2), \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 — френелевские коэффициенты отражения, S_1 и S_2 — площади поперечного сечения сердцевинки и оболочки волоконного световода соответственно.

Предполагая, что интенсивность излучения затухает по экспоненциальному закону, величина светового потока, отраженного от выходного торца и вышедшего через входной торец, может быть записана в виде

$$\Phi_2 = I_0 S (1 - \rho_1)^2 \rho_1 e^{-2\alpha L}, \quad (2)$$