

УДК 535.373.2

**ИЗМЕРЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ВАВИЛОВА
И МЕТОДОМ ИНТЕГРИРУЮЩЕЙ СФЕРЫ**

*М. Д. Галанин, А. А. Кутъёнков, В. Н. Сморчков,
Ю. П. Тимофеев и З. А. Чижикова*

Рассмотрены два спектрофотометрических метода измерения квантового выхода люминесценции растворов: метод сравнения люминесценции при полном поглощении возбуждающего света с рассеянием на окиси магния (метод Вавилова) и метод интегрирующей сферы. Обсуждено влияние реабсорбции и вторичной люминесценции. Предложено два метода определения коэффициента рассеяния слоя окиси магния: по коэффициенту пропускания интегрирующей сферы и по затяжке короткого импульса света при многократном рассеянии в сфере. Полученные значения квантового выхода для родамина 6Ж в пределах точности измерений ($\pm 2\%$) согласуются с калориметрическими измерениями, что позволяет рекомендовать его в качестве люминофора — стандарта с высоким выходом свечения (94–97%) в широкой спектральной области возбуждения.

Введение

Методы измерения квантового выхода фотолюминесценции и выбор веществ — стандартов квантового выхода — продолжают обсуждаться [1, 2]. Наиболее прямым и надежным методом определения абсолютного выхода люминесценции, по-видимому, является калориметрический метод, предложенный впервые в [3]. Применение в качестве источника возбуждения перестраиваемого непрерывного лазера дало возможность значительно повысить точность этого метода [4]. Однако его осуществление требует специальной аппаратуры и этот метод предназначен в первую очередь для установления первичных стандартов, которые могли бы быть использованы для сравнения с другими веществами фотометрическими методами. Применяемые в разных работах фотометрические методы разнообразны и до сих пор нет единого мнения о способах вычисления выхода из экспериментальных данных и о необходимых предосторожностях и поправках. В связи с этим в настоящей работе мы рассматриваем два фотометрических метода определения абсолютных и относительных выходов фотолюминесценции — метод Вавилова и метод интегрирующей сферы. Первый метод, восходящий к классической работе [5], основан на прямом сравнении люминесценции и рассеянного на слое окиси магния возбуждающего света. Этот метод наиболее надежен при большой концентрации раствора, когда полное поглощение возбуждающего света происходит в тонком слое. Второй метод основан на применении разностного варианта метода интегрирующей сферы, предложенного для измерения квантового выхода люминесценции лазерных кристаллов и стекол [6, 7]. Преимуществом метода интегрирования является отсутствие поправок на различие диаграмм направленности люминесценции и рассеянного света. Во всех методах определения квантового выхода наиболее сложным является определение «внутреннего» (истинного или молекулярного) выхода по измеряемому «внешнему» (техническому) выходу, в особенности в случае сильной реабсорбции и вторичной люминесценции. Как показано ниже, соответствующие поправки могут быть приближенно введены и оба метода дают согласующиеся между собой результаты.

Метод Вавилова

Мы воспроизвели метод Вавилова с современными измерительными средствами в следующем варианте. Люминесценция возбуждалась лампой накаливания с набором светофильтров, выделяющим сравнительно узкую область спектра вблизи максимума поглощения раствора [8]. Спектр люминесценции и спектр рассеянного на слое окиси магния возбуждающего света записывались на отградуированной по спектральной чувствительности спектрофотометрической установке при соблюдении одинаковых геометрических условий. Применялось «фронтальное» возбуждение неполяризованным излучением с возможно меньшим углом между направлениями возбуждения и наблюдения ($\sim 20^\circ$). Поверхности кюветы и рассеивателя были перпендикулярны линии наблюдения. Люминесценция и рассеянный свет фокусировались на щель монохроматора линзой со сравнительно небольшой апертурой ($\sim 1/10$). Если поглощение возбуждающего света происходит в тонком слое (≤ 1 мм), то при такой конфигурации геометрические условия для люминесценции и рассеяния можно считать одинаковыми. Применение источника возбуждения с широким спектром, а не с узкой линией (например, ртутной лампы) имеет то преимущество, что не требует слишком большого изменения чувствительности измерительной схемы при переходе от люминесценции к рассеянию.

Если S_L — площадь энергетического спектра люминесценции, S_E — площадь спектра рассеянного возбуждающего света, то квантовый выход люминесценции может быть вычислен по формуле

$$\eta = 4n^2 \frac{S_L \lambda_L}{S_E \lambda_E} \alpha R, \quad (1)$$

где n — показатель преломления раствора; $\alpha = 1/(1 - R_E)(1 - R_L)$ — множитель, учитывающий отражение возбуждающего света (коэффициент отражения R_E) и света люминесценции (R_L) на входном окне кюветы и на границе раствор — входное окно; R — коэффициент рассеяния окиси магния; λ_L и λ_E — средние длины волн люминесценции и возбуждения. Поскольку падение возбуждающего света и света люминесценции на окно кюветы (кварц) почти нормальное, мы принимали $\alpha = 1.09$. Коэффициент диффузного рассеяния слоя окиси магния был определен экспериментально и принимался равным $R = 0.96$. Множитель $4n^2$ учитывает, как известно, различие диаграмм направленности люминесценции, выходящей из кюветы, и рассеяния в предположении, что последнее подчиняется закону ЛамBERTA. В применявшейся геометрии и для неполяризованной люминесценции правильность введения этого множителя не вызывает сомнений [9].

Измерения описанным методом были проведены для растворов родамина бж в этаноле и флуоресцеина в воде +0.1 n NaOH. Другие растворы сравнивались с родамином бж при возбуждении отдельными линиями ртутной лампы (типа ДРТ-230) и в той же геометрии.

Влияние реабсорбции и вторичной люминесценции

Вопрос о влиянии реабсорбции и вторичной люминесценции на измерения выхода люминесценции неоднократно обсуждался [10]. Учет этого влияния необходим, так как у большинства люминесцирующих растворов спектры люминесценции и поглощения перекрываются. Перепоглощением можно пренебречь только при очень малых оптических толщинах, причем не только для возбуждающего света, но и для света люминесценции в области перекрытия спектров. В другом крайнем случае — полного поглощения в слое, тонком по сравнению с размерами возбуждаемой области, влияние реабсорбции можно учесть расчетным путем. Нужно отметить, что при квантовом выходе, близком к единице, реабсорбция слабо влияет на квантовый выход, так как излучение, поглощенное в коротковолновой части спектра, почти полностью (по числу квантов) переизлучается в длинноволновой части. Это естественно сопровождается изменением спектра излучения, а также увеличением длительности послесвечения, которое

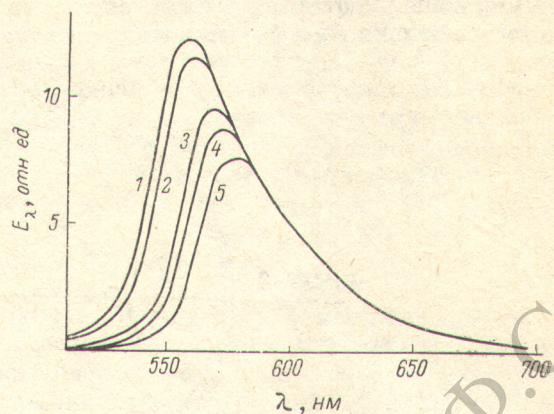
наблюдается даже для коротковолновой части спектра [11]. Простейшая модель для учета вторичной люминесценции основана на предположении, что квантовый выход в области реабсорбции постоянен. В этом случае при нормальном возбуждении и наблюдении из общей теории для полубесконечного слоя [10], а также из простейших соображений о многократном перепоглощении при условии $k_0 \gg k$ (k_0 — показатель поглощения в области реабсорбции, k — показатель поглощения возбуждающего света) следует, что

$$\eta = \frac{(1 - Q)\eta_0}{1 - \eta_0 Q}, \quad (2)$$

где η — измеренный, η_0 — истинный квантовый выход, Q — относительная величина реабсорбированной части спектра.

Рис. 1. Спектры люминесценции растворов родамина 6Ж в этаноле.

Спектры приведены к одному масштабу в длинноволновой части; 1 — 10^{-5} М/л, $\lambda_B = 546$ нм; 2 — $5 \cdot 10^{-3}$ М/л; 2 — 546, 3 — 313, 4 — 365, 5 — 436 нм.



Хотя условие $k_0 \gg k$ обычно выполняется для большей части области реабсорбции, на длинноволновом крае этой области $k_0 \sim k$ и даже $k_0 \ll k$. Поэтому формула (2) является, конечно, приближенной.

Для иллюстрации влияния реабсорбции на рис. 1 приведены спектры люминесценции раствора родамина 6Ж в этаноле при возбуждении разными линиями ртутной лампы. Спектры приведены к одному масштабу в длинноволновой части. Практически нереабсорбированный спектр получен при концентрации раствора 10^{-5} М/л и возбуждении линией 546 нм. В случае концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ М/л величина Q увеличивается от 0.1 при возбуждении 546 нм до 0.42 при возбуждении 436 нм. Однако из-за высокого квантового выхода родамина 6Ж даже при $Q=0.3 \div 0.4$ $\eta \approx \eta_0$. Это было подтверждено измерениями квантового выхода при возбуждении 546 нм ($Q=0.1$) и при возбуждении 365 нм ($Q=0.35$), которые оказались одинаковыми с точностью 5 %.

Метод интегрирующей сферы

Этот метод основан на непосредственном сравнении суммируемых сферой полных потоков света люминесценции (i_L) от исследуемого образца и возбуждающего света (i_0), рассеянного эталонным экраном с высоким коэффициентом диффузного отражения R . Оба измерения (кувета в пучке и вне его) проводят с экраном, препятствующим проходу прямого пучка света на фотоприемник; наоборот, при убранным экране в той же геометрии определяют пропускание образца T_E (рис. 2). Обычно при измерениях с экраном используют светофильтры, отделяющие люминесценцию от возбуждающего излучения, которое отразилось (коэффициент R_E) от образца K и прошло через него. Однако при высоком выходе свечения η , не слишком слабом поглощении ($T_E + R_E \leq 0.5$) и соизмеримости чувствительности установки к обоим излучениям предпочтительнее разностный метод измерения [6, 7], использованный в данной работе. В этом варианте метода непосредственно измеряют отношение σ для суммы потоков i_1 света люминесценции $i_L = \eta(1 - T_E - R_E)i_0$ и возбуждающего света, не поглощенного образцом $i_0(1 - T_E - R_E)$, к потоку возбуждающего света i_0 , который рассеивается экраном в отсутствие образца. Величина выхода свечения определяется по формуле

$$\eta = \frac{P_E}{P_L} R \frac{\sigma - T_E - R_E \beta}{1 - T_E - R_E}, \quad (3)$$

где P_E и P_L — спектральная чувствительность установки к свету люминесценции (L) возбуждения (E), β — доля зеркально отраженного от образца света,

остающаяся в сфере (наша юстировочная система крепления образца позволяет плавно изменять его положение и соответственно получать предельные значения $\beta=0$ и $\beta=1$).

Из формулы (3) следует, что в оптимальных условиях ($P_E R/P_L \sim 1$; $T_E + R_E \ll 1$; $1 - \eta \ll 1$) такой метод является балансным, т. е. может обеспечить наиболее высокую точность измерения ($\leq 1\%$). Соответствующие условия достаточно хорошо выполняются для ряда растворов красителей. Труднее обеспечить близость величин P_E и P_L , поскольку спектральная чувствительность установки

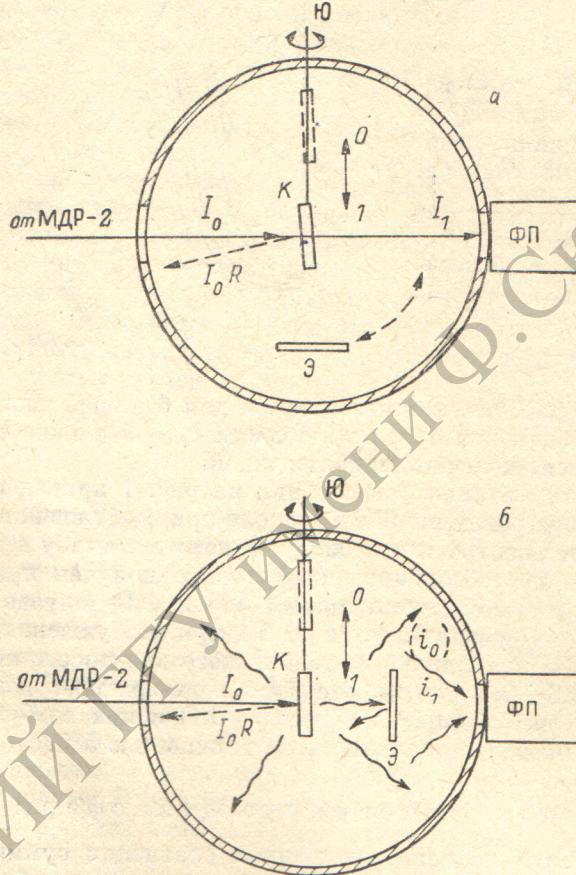


Рис. 2. Схема измерений в интегрирующей сфере.

МДР-2 — монокроматор, Э — экран, ФП — фотоприемник, Ю — юстировочная система, 0 и 1 — два положения кюветы. а — измерение пропускания образца $T = I_1/I_0$, б — измерение суммарного потока с обратным разницей $\sigma = i_1/i_0$ (I_0 , I_1 , i_0 , i_1 — соответствующие отсчеты фотоприемника).

определяется не только спектром чувствительности фотоприемника, но и спектром пропускания сферы K_λ . Последняя в результате многократных отражений работает как светофильтр, пропускание которого

$$K_\lambda = R_\lambda^2 / (1 - R_\lambda + 2\delta), \quad (4)$$

где R_λ — коэффициент отражения покрытия сферы и 2δ — отношение суммы площадей входного и выходного окна сферы к площади ее полной поверхности. K_λ сильно зависит от небольших изменений R_λ , особенно при высоких значениях R_λ и малых δ .

В связи с этим обычно применялись слои MgO и светотехнических эмалей не с оптимальной (по R_λ), а с несколько меньшей толщиной покрытия, обеспечивающей наилучшее постоянство P_E/P_L и более медленное старение K_λ . Квантовая чувствительность использованного нами в качестве фотоприемника германниевого фотодиода типа ФД5Г относительно слабо изменяется в достаточно широкой области спектра (0.4—1.5 мкм), причем коротковолновый рост его эффективности (за счет уменьшения отражения, а также фотонного умножения

при $\lambda < 0.4$ мкм) компенсируется падением K_λ . Таким образом, исправления на P_E/P_L не превышали 10%, причем точность спектральной градуировки $\pm 1.5\%$ в основном лимитирована общей точностью измерений.

В качестве источника возбуждения использовалась светоизмерительная лампа накаливания СИРШ-200 или ртутная лампа ДРТ-230 в сочетании с монохроматором МДР-2 и светофильтрами, отрезающими рассеянный свет. Потоки излучения модулировались с частотой 80 Гц и измерялись с применением разонансного усилителя и цифрового вольтметра, так что точность определения величин σ , T_E , R_E при многократных опытах была не хуже $\pm 0.5\%$.

При измерениях выхода в интегрирующей сфере (как впрочем и в калориметрическом методе) роль реабсорбции очевидно сильнее, чем при измерении свечения по нормали к кювете, т. е. по методу Вавилова. Действительно, доля полного светового потока W_0 , выходящая сразу из кристалла или кюветы, с показателем преломления n из-за полного внутреннего отражения определяется известной формулой [12]

$$W_0 = 1 - (1 - 1/n^2)^{1/2}. \quad (5)$$

При $n=1.45$ (плавленый кварц) величина $W_0=0.28$, т. е. внешний квантовый выход η для «идеальной» в геометрическом отношении кюветы, обладающей хотя бы небольшим неактивным поглощением, будет почти в 4 раза ниже η_0 . Отсутствие плоскопараллельности стенок кюветы и ее особая (например, коническая) конфигурация в действительности несколько сокращают такое различие. Наряду с этим в веществах с высоким внутренним выходом реабсорбция свечения сопровождается вторичным излучением, которое обладает равновероятной направленностью, что также повышает η . Из простых соображений (суммирование членов геометрической прогрессии реабсорбированных и повторно излученных световых потоков) можно предложить приближенную формулу для оценки η в этом случае

$$\eta = \frac{W_0 \eta_0}{1 - (1 - W_0) \eta_0} \quad (6)$$

В отличие от формулы (2) доля реабсорбированного света Q явно не входит в это выражение, поскольку величина Q считается достаточно большой по отношению к другим видам потерь, а выход излучения, испытавшего полное внутреннее отражение, считается возможным лишь после его переизлучения. В действительности, отклонение стенок кюветы от плоскопараллельности дополнительно улучшает условия выхода излучения, т. е. данная формула дает нижнюю границу η или, наоборот, максимально возможное значение $(\eta_0)_{\max}$

Вещество	Растворитель	Концентрация, м/л	Метод Вавилова			Интегрирующая сфера		
			λ_E	η	η_0	λ_E	η	$d = 2 \text{ мм}$
Родамин 6Ж	Этанол	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	530	0.95	—
		$2 \cdot 10^{-4}$	546	0.97	0.97	500—550	0.93	0.94
		$2 \cdot 10^{-3}$	540—560	0.97	0.97	450—580	0.82	0.90
		$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	365—546	0.83	—
Флуоресцеин	Вода + NaOH	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	490	0.86	—
		$2 \cdot 10^{-4}$	450—465	0.84	0.90	470—490	0.85	0.86
		$2 \cdot 10^{-3}$	445—465	0.71	0.74	440—490	0.75	0.79
Родамин 110	Этанол	$1 \cdot 10^{-3}$	436	0.95	—	470—530	0.91	—
Родамин В	Этанол	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	520—540	0.73	—
		$2 \cdot 10^{-4}$	546	0.77	—	470—570	0.67	0.71
3-Аминофталимид 9,10-Дифенилантрацен	Этанол Толуол (необезгаженный раствор)	$2 \cdot 10^{-3}$	546	0.49	—	450—590	0.40	0.43
		$2 \cdot 10^{-2}$	365	0.60	—	365; 405	0.62	—
		$2 \cdot 10^{-1}$	365	0.70	—	—	—	—

Примечание. Измерения в интегрирующей сфере при толщине кюветы $d = 0.2$ мм проводились при возбуждении в максимуме поглощения.

для экспериментально определенной величины η . Так, для родамина бЖ в условиях сильной реабсорбции ($C=2 \cdot 10^{-3}$ М/л; $d \geq 2$ мм) величина внешнего выхода свечения заметно зависит от качества кюветы, причем для наилучших кювет получено $\eta=0.82$. Последнее значение по формуле (5) соответствует $(\eta_0)_{\max} = 0.94$, которое довольно близко к предельной величине η_0 , измеренной для разбавленных растворов. Поэтому можно считать, что уменьшение выхода свечения, наблюдаемое для родамина бЖ в интегрирующей сфере для диапазона концентраций 10^{-5} — 10^{-3} М/л обусловлено в основном увеличением роли реабсорбции. Эту роль можно уменьшить, проводя измерения в кюветах с одинаковой оптической толщиной (см. таблицу). К такому же выводу приводит постоянство η при использовании метода Вавилова, причем различие обеих методик тем меньше, чем больше величина η_0 , что, в частности, заставляет стремиться к подбору наиболее эффективных первичных эталонов.

Измерение коэффициента отражения MgO

Во многих работах в качестве рассеивающего эталона используют слои MgO, безоговорочно считая, что $R=0.98$ (или даже $R \sim 1$), т. е. соответствует его максимальному значению [13]. Вместе с тем известно, что величина R заметно зависит от способа нанесения, толщины слоя и старения экрана, воздействия ультрафиолетового излучения и, наконец, длины волны излучения.

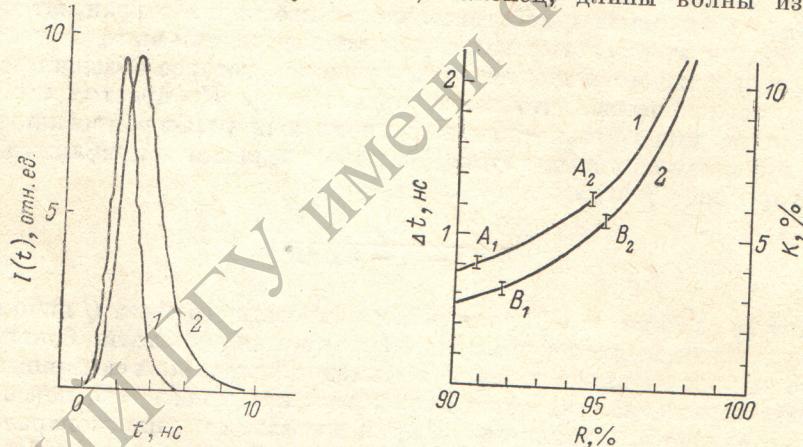


Рис. 3. Импульс света исходный (1) и после его прохождения через сферу (2) при закрытом экране.

Рис. 4. Расчетные кривые зависимости удлинения импульса Δt (1) и коэффициента пропускания сферы K (2) от коэффициента отражения покрытия сферы (при $2\delta=0.01$). A_1 и A_2 — значения Δt , B_1 и B_2 — значения K соответственно для свеженапыленной и «старой» (1 месяц) сферы.

Поскольку это может привести к заметной ошибке (до 10 %), в обоих используемых методах нами проводились специальные измерения величины R для слоев, изготовленных по нашей методике. Во-первых, она определялась по абсолютному значению коэффициента пропускания сферы K исходя из формулы

$$K = \frac{R^2}{1 - R + 2\delta} \delta \frac{1 - \bar{R}_n}{1 - R_n}, \quad (7)$$

где \bar{R}_n и R_n — соответственно коэффициенты отражения фотоприемника при изотропном и нормальном падении света (последнее отношение равно 0.89 для $n=3.5$).

Для нашей методики стабильно получаемое максимальное значение $R = 0.960 \pm 0.005$ для области 500—600 нм; оно заметно уменьшается до 0.90—0.92 в ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра. В связи с приближенностью этой формулы, обеспечивающей, однако, достаточно резкую зависимость K от R , нами был предложен и реализован другой независимый метод определения R . Он основан на измерении удлинения короткого светового импульса

при его многократном отражении от стенок сферы, которые покрывались MgO по той же технологии, что и отражающие экраны.

Эффективная длина светового пути, проходимая светом в интегрирующей сфере, может в несколько раз превышать ее диаметр D , что в нашем случае ($D=4.4$ см) должно соответствовать задержке импульса порядка наносекунды. Такая задержка нами наблюдалась экспериментально (рис. 3) на установке [14] однофотонного счета. Расчет R производился по формуле

$$\Delta t = \frac{\bar{l}}{c \ln(R - 2\delta)},$$

где c — скорость света, а \bar{l} — среднее значение оптического пути между двумя отражениями, равное $(2/3)D$ при отражении по закону Ламберта. Для измерения с $\lambda=430$ нм значения R , полученные для свежепыленной и старой (1 месяц) сферы, заметно различались между собой, вместе с тем, как показано на рис. 4, они с точностью не хуже 1% совпадали для обеих методик.

Результаты

Результаты измерений приведены в таблице. Большинство исследованных веществ являлись специально очищенными препаратами, используемыми в лазерах на красителях. В качестве растворителя использовался этанол марки «осн». Измерения проводились при температуре 20 ± 2 °С.

Значения квантового выхода, измеренные двумя описанными методами, нужно считать удовлетворительно согласующимися, если принять во внимание возможные ошибки измерений в обоих методах, которые мы оцениваем $\pm 2\%$. Значения, полученные методом интегрирующей сферы, как правило, несколько ниже, особенно при высоких концентрациях, чем значения, полученные по методу Вавилова. Это вполне объяснимо, поскольку роль реабсорбции очевидно должна сильнее сказаться в первом случае.

Наиболее важно отметить, что результаты фотометрических измерений, в частности, для родамина БЖ хорошо согласуются с калориметрическими измерениями [4]. Значения, полученные для других веществ, также соответствуют в пределах ошибок указываемым в литературе ¹ [1]. Высокое значение квантового выхода, сводящее к минимуму поправки на реабсорбцию, и слабое концентрационное тушение делают этанольный раствор родамина БЖ подходящим в качестве одного из стандартов квантового выхода. Вместе с тем вопрос о том, какие вещества должны быть включены в набор таких стандартов, еще нельзя считать решенным.

Авторы благодарны Б. М. Красовицкому за обсуждение вопроса о стандартах квантового выхода и за предоставление чистого препарата 9,10-дифенилантрацена.

Литература

- [1] J. N. Demas, G. A. Crossby. J. Phys. Chem., 76, 991, 1971.
- [2] J. B. Birks. J. Res. Natl. Bur. Standar., 80A, 389, 1976.
- [3] М. Н. Алейцев. ЖЭТФ, 21, 133, 1951.
- [4] А. В. Бутенин, Б. Я. Коган, Н. В. Гундобин. Опт. и спектр., 47, 1022, 1979.
- [5] С. И. Вавилов. Zs. Phys., 22, 266, 1924; Собр. соч., т. 1, с. 150. М., 1954.
- [6] З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев. Опт. и спектр., 32, 953, 1972.
- [7] А. Г. Аванесов, Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер и др. Квант. электрон., 6, 2253, 1979.
- [8] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. ЖЭТФ, 26, 624, 1954.
- [9] F. J. Busselle, N. D. Haig, C. Lewis. Chem. Phys. Lett., 72, 533, 1980.
- [10] В. М. Агранович, М. Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Гл. VI, § 6, с. 232—292. «Наука», М., 1978.
- [11] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Кр. сообщения по физике ФИАН, № 6, § 17, 1979.

¹ В частности, нужно иметь в виду, что в растворах родамина Б наблюдается сильное температурное тушение [15].

- [12] Т. М осе, Г. Б аррас, Б. Э ллис. Полупроводниковая оптоэлектронника. Гл. VIII, § 9, с. 247—249. «Мир», М., 1976.
- [13] W. E. K. M i d d l t o n, C. L. S a n d e r s. J. Opt. Soc. Am., 46, 419, 1951.
- [14] М. Д. Г а л а н и н, М. И. Д е м ч у к, Ш. Д. Х а н - М а г о м е т о в а, З. А. Ч и ж и к о в а, А. Ф. Ч е р н я в с к и й. Письма ЖЭТФ, 20, 260, 1974.
- [15] В. Л. Л е в ш и н. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Гл. VI, § 27, с. 159—161. ГИТГЛ, М.—Л., 1951.

Поступило в Редакцию 27 февраля 1981 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГТУ имени Ф. Скорини