

УДК 535.373.4 : 539.19

## КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ РОДАМИНА 6Ж В АДОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

*Земский В. И., Мешковский И. К., Соколов И. А.*

Пористое стекло с введенными в него молекулами органических красителей является перспективной твердотельной активной средой для перестраиваемых лазеров.

В работе исследованы спектрально-люминесцентные характеристики образцов из пористого стекла, активированного молекулами родамина 6Ж. Показано, что молекулы родамина 6Ж, адсорбированные в пористом стекле, сохраняют способность к флюоресценции с большим квантовым выходом. Фиксация молекул родамина 6Ж на стенках пор препятствует их ассоциации в области концентраций вплоть до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Наблюдается концентрационное тушение флюоресценции, начиная с концентраций молекул красителя  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, что объясняется индуктивно-резонансной передачей энергии между мономерными молекулами в условиях неоднородного уширения электронных спектров адсорбированных молекул.

Растворы органических красителей широко используются в качестве активных сред перестраиваемых лазеров [1]. Расширение применений перестраиваемых лазеров привело к поиску и исследованию твердотельных активных сред на основе органических [2] и неорганических [3, 4] матриц, активированных молекулами красителей. В [3, 4] в качестве твердотельной матрицы предложено использовать мелкопористое силикатное стекло (ПС), полученное выщелачиванием натриево-боросиликатного стекла Na 7/23 [5].

Настоящая работа посвящена исследованию концентрационного тушения флюоресценции (КТФ) активированных родамином 6Ж (Р6Ж) матриц из ПС. Различные методы получения ПС [6, 7] позволяют широко варьировать его пористую структуру. В работе использованы матрицы с суммарным объемом пор порядка 0.25—0.3 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Основной объем пор приходится на поры диаметром 6—8 нм. Средняя эффективная концентрация пор в рамках модели хаотической расположенных сфер [8] составляет  $\sim 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины различной толщины от 45 мкм до 10 мм. Активирование пористой матрицы осуществлялось посредством адсорбции молекул Р6Ж из растворов с последующим удалением растворителя при прогревании образцов в термостате. Концентрация молекул красителя в образцах определялась спектрофотометрически по уменьшению концентрации растворов за время адсорбции и варьировала в диапазоне  $10^{15}$ — $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Даже при максимальных концентрациях покрытие поверхности было существенно меньше монослоя. Как показало исследование изотерм адсорбции при комнатной температуре, адсорбция подчиняется закону Генри. Величина коэффициента адсорбции различна для разных растворителей, но практически не зависит от толщины образцов. Последнее обстоятельство свидетельствует о макроскопически однородном распределении молекул по объему образца.

Спектры поглощения сухих образцов с Р6Ж не зависят от того, из какого растворителя адсорбировался краситель. При введении чистого растворителя в поры образца полоса поглощения становится практически идентичной полосе поглощения Р6Ж в данном растворителе. Это иллюстрируется рис. 1, где приведены нормированные по максимуму спектры поглощения сухого образца и этого же образца, помещаемого последовательно в воду, а после высушивания в этанол. Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. При удалении растворителя из ПС ионы Р6Ж фиксируются на центрах адсорбции, которыми, вероятнее всего, являются О—Н группы, структурно связанные с поверхностными атомами кремния [9], или поверхностные ком-

плексы типа  $V(OH)_2^+$ , сообщающие поверхности протонноакцепторные свойства [10-12]. Положение полосы поглощения родамина 6Ж при этом определяется физическим взаимодействием молекул красителя с поверхностными группами атомов, образующих стенки пор. Энергия связи молекул Р6Ж с поверх-

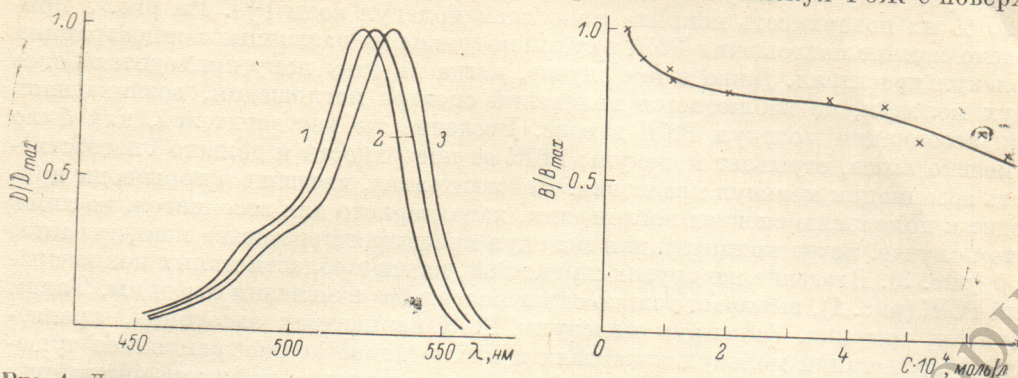


Рис. 1. Длинноволновая полоса поглощения родамина 6Ж в пористом стекле (концентрация молекул красителя  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

1 — сухой образец, 2 — образец в воде, 3 — образец в этаноле.

Рис. 2. Зависимость относительного выхода флюоресценции родамина 6Ж в пористом стекле от концентрации молекул красителя.

ностью, как показывает исследование термодесорбции, составляет  $\sim 20 \text{ кДж/моль}$ . При введении растворителя в поры образца молекулы красителя вытесняются с центров адсорбции и сольватируются. Спектр поглощения красителя при этом становится идентичным спектру поглощения в данном растворителе.

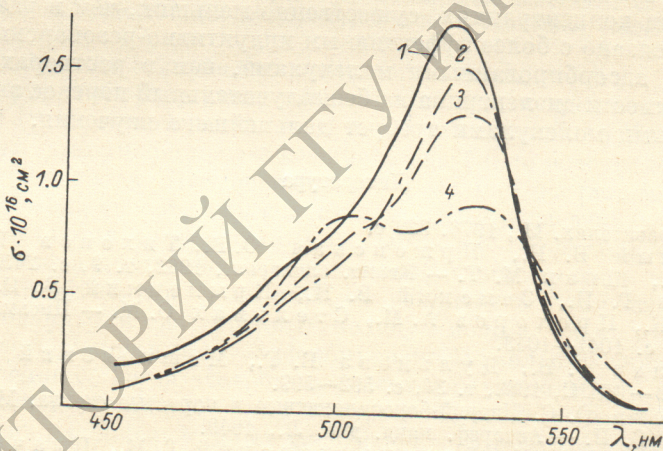


Рис. 3. Сечение поглощения родамина 6Ж в пористом стекле в сухом образце (1) и после введения воды в поры образца (2-4).

Концентрация молекул красителя в образце:  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (1);  $5.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (2);  $3.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (3);  $4.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (4).

Подобным образом ведет себя и полоса флюоресценции. Введение в поры растворителей и их удаление приводит к обратимому сдвигу полосы флюоресценции без изменения ее формы. С увеличением концентрации красителя в матрице квантовый выход флюоресценции падает, как это видно на рис. 2. Концентрационное тушение флюоресценции Р6Ж в растворах обычно объясняется переносом энергии с возбужденных молекул на нефлюоресцирующие ассоциаты [13, 14]. Ассоциация молекул Р6Ж в растворах сопровождается либо деформацией длинноволновой полосы поглощения в случае образования водородных связей [15], либо уменьшением общей поглощательной способности без существенных изменений формы и положения полосы поглощения в условиях, препятствующих возникновению водородных связей между молекулами красителя [16].

Для выявления влияния матрицы на ассоциацию молекул Р6Ж были изучены концентрационные зависимости спектров поглощения сухих образцов и образцов с введенной в поры водой. Следует отметить, что ПС эффективно сорбирует воду из окружающей среды и уже при относительной влажности ~20 % их поверхность покрыта монослоем молекул воды [17]. На рис. 3 приведено сечение поглощения Р6Ж в сухой матрице при различных концентрациях молекул красителя. Даже в том случае, когда на одну пору приходится более двух молекул, не наблюдается изменений спектра поглощения, возникающих при ассоциации молекул Р6Ж в воде. Введение же растворителей, как было отмечено выше, отрывает молекулы Р6Ж от поверхности и должно способствовать ассоциации молекул красителя. Действительно, введение в поры воды приводит к появлению спектра поглощения, характерного для ассоциатов, но лишь в том случае, когда концентрация молекул красителя превышает концентрацию пор (рис. 3). Введение же других жидкостей, как и в области малых концентраций Р6Ж (рис. 1), вызывает только сдвиг полосы без изменения ее формы. Таким образом, матрица, фиксируя молекулы Р6Ж на центрах адсорбции, препятствует ассоциации молекул красителя и наблюдаемое концентрационное тушение флюоресценции не может быть связано с образованием нефлюоресцирующих ассоциатов. По-видимому, в данном случае мы имеем дело с концентрационным тушением в условиях неоднородного уширения электронно-колебательных спектров адсорбированных молекул. Подобный механизм имеет место и в растворах красителей [18] и обусловлен направленной миграцией энергии электронного возбуждения между молекулами, характеризующимися различным расположением энергетических уровней. В растворах это обусловлено флуктуациями состава и структуры сольватных оболочек. В пористом стекле неоднородное уширение спектров адсорбированных молекул, вероятнее всего, связано с наличием различных центров адсорбции. Следует отметить еще одну особенность КТФ молекул Р6Ж при их адсорбции на поверхности ПС. Тушение наблюдается при концентрациях, существенно меньших, чем в растворах. Это, по-видимому, связано с более эффективным индуктивно-резонансным переносом энергии между адсорбированными молекулами, чем в растворах. Выявление влияния поверхности диэлектрика на безызлучательный перенос энергии между адсорбированными молекулами требует дальнейшего изучения.

#### Литература

- [1] Лазеры в красителях. М., 1976. 329 с.
- [2] Безродный В. И., Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Бондар М. В., Шпак М. Т. — Квант. электрон., 1982, т. 9, с. 2455—2463.
- [3] Дульнев Г. Н., Земский В. И., Крынецкий В. В., Мешковский И. К., Прохоров А. М., Стельмах О. М. — Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, № 19, с. 1041—1043.
- [4] Альтшулер Г. В., Дульнева Е. Г., Мешковский И. К., Крылов К. И. — ЖПС, 1982, т. 34, с. 592—599.
- [5] Молчанова О. С. Натрий-боросиликатные и пористые стекла. М., 1961, с. 161.
- [6] Жданов С. П. — Автореф. канд. дис. Л., 1949.
- [7] Мешковский И. К., Белоцерковский Г. М., Плаченев Т. Г. — ЖПХ, 1970, т. 43, с. 87—91.
- [8] Haller W. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 686—693.
- [9] Теревин А. Н. Избранные труды. Т. 3. Л., 1975, с. 75.
- [10] Charman J. D., Hair M. L. — Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 1507—1511.
- [11] Губина Л. М., Киселев А. В., Лыгин В. И. — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1343—1344.
- [12] Кирюшенко В. М., Киселев А. В., Лыгин В. И., Шепалин К. Л. — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1584—1588.
- [13] Левшин В. Л., Баранова Е. Г. — Опт. и спектр., 1959, т. 16, в. 1, с. 55—64.
- [14] Левшин Л. В., Бехли Е. Ю., Славнова Т. Д., Южаков В. И. — Опт. и спектр., 1974, т. 36, в. 3, с. 503—508.
- [15] Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А. — ЖПС, 1968, т. 8, с. 283—288.
- [16] Рева М. Г., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д. — ЖПС, 1980, т. 33, с. 668—674.
- [17] Мешковский И. К., Попков О. С. — ЖПХ, 1980, т. 63, с. 957—959.
- [18] Сенаторова Н. Р., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д. — ЖПС, 1979, т. 30, с. 658—661.

Поступило в Редакцию 5 июля 1984 г.