

## Литература

- [1] Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин. *Опт. и спектр.*, 44, 81, 1978.
- [2] Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин. *Молекулярная спектроскопия*, сб. 3. Изд. ЛГУ, 1975.
- [3] Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин, П. В. Гранский, А. С. Лещинский. *Опт. и спектр.*, 41, 689, 1976.
- [4] R. Akhmedzhanov, P. V. Gransky, M. O. Bulanin. *Canad. J. Phys.*, 54, 519, 1976.
- [5] P. J. Leonard. *Atom. Data a. Nucl. Data Tables*, 14, 21, 1974.
- [6] R. D. Nelson, R. H. Cole. *J. Chem. Phys.*, 54, 4033, 1971.

Поступило в Редакцию 21 марта 1979 г.

УДК 535.373.5+621.373 : 535.06

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО КВАНТОВОГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЕ

*А. В. Бутенин, Б. Я. Коган и Н. В. Гундобин*

Широкое применение растворов органических красителей в качестве активных сред лазеров с перестраиваемой длиной волны излучения не только в значительной мере стимулировало работы по изучению спектрально-люминесцентных характеристик этих растворов, но и дало новый инструмент для такого изучения. В данной работе описан усовершенствованный калориметрический метод определения абсолютного квантового выхода флуоресценции растворов органических красителей, позволяющий с хорошей степенью точности измерять даже близкие к единице величины квантовых выходов. Впервые для этих целей калориметрический метод, заключающийся в сравнении нагрева под действием падающего излучения исследуемого люминесцирующего раствора с нагревом стандартного нелюминесцирующего образца, был предложен в работе [1]. Применение в качестве источника возбуждения непрерывного аргонового лазера значительно упростило методику [2], однако точность измерений в использованной схеме не превышала 5%, что достигается и при традиционных фотометрических измерениях [3]. Кроме того, описанная в [2] методика требует применения достаточно мощного (несколько ватт) лазерного излучения. Этого недостатка лишен метод, основанный на измерении нагрева раствора по его термооптическим искажениям [4]. Точность его составляет 3%.

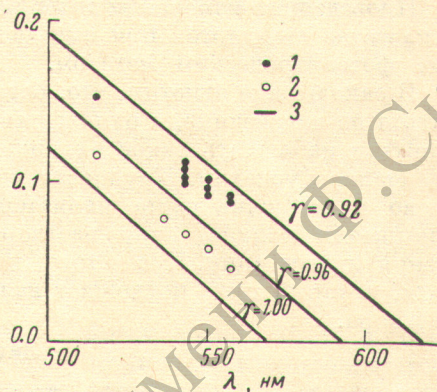
Нам удалось, используя в качестве источника возбуждения перестраиваемый лазер непрерывного действия, а в качестве измеряемой величины — расширение исследуемого раствора при его нагревании, повысить точность измерений до 1%.

Активной средой перестраиваемого лазера служил раствор незамещенного родамина в этиленгликоле, накачиваемый излучением непрерывного аргонового лазера с длиной волны  $\lambda=514.5$  нм. Мощность перестраиваемого излучения составляла десятые доли ватта. В качестве исследуемых жидкостей были выбраны растворы родамина 6Ж марки «ДКЭ» в дважды перегнанном этаноле и дейтерированном этаноле (степень дейтерирования 94%). Растворы заливались в кварцевые ампулы, имеющие длину 40–60 мм и внутренний диаметр ~5 мм, заканчивающиеся термометрическим капилляром с внутренним диаметром ~0.1 мм. Площадь капилляра для каждой ампулы измерялась отдельно с помощью микроскопа МИН-8. Контрольной жидкостью служил этанольный раствор смеси

нелюминесцирующих красителей, который заливался в такую же ампулу. Измерения осуществлялись по двухлучевой схеме. Ампулы с исследуемым и контрольным растворами помещались в специальные термостатированные ячейки, заполненные иммерсионной жидкостью. Каждая ячейка представляла собой цилиндрический сосуд Дьюара, снабженный снизу оптическим окном из толстого органического стекла для ввода возбуждающего излучения, а сверху закрытый пенопластовой пробкой с отверстием для термометрического капилляра ампулы. Контроль положения мениска в капилляре осуществлялся стандартным катетометрическим методом. Часть излучения аргонового лазера ( $\sim 10\%$ ) отводилась с помощью стеклянной пластинки и попадала в ампулу с контрольной жидкостью, где полностью поглощалась, формируя опорный сигнал. Другая часть проходила вдоль оси ампулы с исследуемой жидкостью. Доля поглощенного здесь света определялась по оптической плотности раствора на данной длине волны. Концентрация растворов варьировалась в пределах  $10^{-6} \div 10^{-5}$  М/л. По отношению расширения исследуемой и контрольной жидкостей при одновременном их облучении (в течение  $1 \div 5$  с) определялась

Спектральные зависимости выделившейся в виде тепла доли поглощенного излучения.

1 — родамин 6Ж в этаноле, 2 — родамин 6Ж в дейтерозетаноле, 3 — расчет при различных значениях  $\gamma$ .



идущая в тепло доля  $\alpha$  поглощенного излучения. При наличии стоковых потерь и отсутствии процессов перепоглощения она связана с квантовым выходом флуоресценции  $\gamma$  следующим соотношением:

$$\alpha = 1 - \gamma \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны возбуждающего излучения, а  $\lambda_0$  — длина волны излучения с усредненной по спектру флуоресценции энергией квантов. Длина волны  $\lambda$  падающего излучения контролировалась с помощью монохроматора ДМР-4, отградуированного по спектральным линиям ртути. Спектры поглощения и флуоресценции используемых растворов измерялись при помощи спектрофотометра Cary-17. Спектры флуоресценции корректировались стандартным образом по излучению калиброванной светоизмерительной лампы. Положение координаты  $\lambda_0$  центра тяжести спектра флуоресценции определялось путем расчета на ЭВМ. При измерениях учитывалось, что небольшая часть излучения поглощается чистым растворителем. Эта доля определялась отдельными измерениями. Полученные таким образом величины  $\alpha$ ,  $\lambda$  и  $\lambda_0$  дают возможность с помощью соотношения (1) определить абсолютный квантовый выход флуоресценции  $\gamma$ . На рисунке сплошными прямыми линиями показаны рассчитанные в соответствии с (1) зависимости  $\alpha$  от  $\lambda$  при различных значениях параметра  $\gamma$  и найденной нами одинаковой для обоих исследованных растворов величине  $\lambda_0 = 569$  нм. Экспериментальные точки для раствора родамина 6Ж в этаноле нанесены на рисунке темными, а для раствора в дейтерированном этаноле — светлыми кружками. Каждая точка соответствует значению  $\alpha$ , усредненному по  $5 \div 10$  измерениям. Полученные результаты дают основание принять для абсолютного квантового выхода флуоресценции родамина 6Ж в этаноле величину  $\gamma = 0.94 \pm 0.01$ , а в дейтерозетаноле —  $\gamma = 0.98 \pm 0.01$ . Такое увеличение квантового выхода флуоресценции при переходе к дейтерированному растворителю говорит в пользу

безызлучательной деградации энергии по механизму внутренней конверсии. Влияние интерконверсии представляется несущественным [5].

В отличие от данных работы [2] результаты наших измерений не зависят от концентрации раствора, что говорит об отсутствии влияния на них процессов перепоглощения. Это объясняется более удачной геометрией опыта (большое отношение продольного размера ампулы с раствором к поперечному с применением иммерсии) и тем, что нами были использованы более низкие концентрации растворов. Это же обстоятельство свидетельствует о пренебрежимо малой роли поглощения излучения равновесными агрегатами молекул красителя в растворе. Для исключения же возможной роли неравновесных агрегатов аналогичные измерения нами были проделаны для раствора родамина 6Ж в этаноле, прогретого предварительно при температуре 150° С в запаянной ампуле в течение нескольких часов. Результат остался неизменным.

Проведенные измерения позволяют рекомендовать указанные растворы в качестве стандартов при определении квантовых выходов флуоресценции фотометрическим методом.

В заключение отметим, что, согласно (1), при  $\lambda > \lambda_0/\gamma$  должно наблюдаться не нагревание, а охлаждение раствора под действием света. Наши попытки наблюдать такое охлаждение в этанольных растворах пока не увенчались успехом. Трудности здесь заключаются в том, что антистоксово поглощение света является достаточно слабым, а возможности повышения концентрации раствора ограничены процессами перепоглощения и агрегации. Кроме того, необходима хорошая очистка растворителя, который тоже поглощает излучение, что препятствует охлаждению раствора.

#### Литература

- [1] М. Н. Алленцев. ЖЭТФ, 21, 134, 1951.
- [2] Г. Н. Алферов, В. И. Донин, В. П. Чеботаев, Б. Я. Юршин. Ж. прикл. спектр., 18, 316, 1973.
- [3] J. N. Demas, G. A. Crosby. J. Chem. Phys., 75, 991, 1971.
- [4] J. N. Demas, D. Magde. J. Chem. Phys., 82, 705, 1978.
- [5] Е. П. Шебанин, В. С. Дудкин, Б. Я. Коган. Опт. и спектр., 39, 996, 1974.

Поступило в Редакцию 27 марта 1979 г.