

В. С. Адамов, Л. Т. Кантарджян, Э. А. Оганов и С. С. Чиркинян

Влияние перепоглощения на затухание фосфоресценции борных фосфоров при импульсном световом возбуждении

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Г. М. Гарибяном 10/III 1965)

Для объяснения закономерностей длительного свечения органических молекул обычно привлекается трехуровневая схема энергетических состояний, предложенная Яблонским. Расчет кинетики свечения, проведенный Б. Я. Свешниковым (1) на основе этой схемы, без учета вторичных процессов, вызываемых конечностью геометрических размеров светящегося объема, привел к однородным дифференциальным уравнениям второго порядка с постоянными коэффициентами для заселенностей метастабильного и флуоресцентного уровней. Поэтому зависимость скорости изменения чисел молекул от времени и, соответственно, закон послесвечения как для α -, так и для β -фосфоресценции был получен в виде суммы двух экспонент, декремент затухания одной из которых по порядку величины равен среднему времени жизни молекулы на флуоресцентном уровне. Таким образом, для времен, много превосходящих время жизни молекулы во флуоресцентном состоянии ($t \gg \tau_f$), следовало бы ожидать экспоненциального хода затухания экспериментальной кривой длительного свечения, тогда как неэкспоненциальность свидетельствовала бы либо о нарушении условий, ограничивающих справедливость уравнений Б. Я. Свешникова (реабсорбция, разные светящиеся центры и др.), либо о недостаточности схемы Яблонского.

Закон затухания длительного свечения органических молекул исследовался многими авторами, причем в большинстве более поздних работ получены отклонения закона затухания от экспоненты. В работах (2-4) неэкспоненциальность кривой затухания объясняется недостаточностью трехуровневой схемы Яблонского для исследованных молекул и делается соответствующее уточнение схемы путем введения в нее нескольких метастабильных уровней, появляющихся в результате взаимодействия метастабильной молекулы со средой (4).

С другой стороны, в работах (5,6) было показано, что неэкспоненциальность длительного послесвечения молекул можно объяснить

и в рамках трехуровневой схемы Яблонского, если учесть процессы перепоглощения, имеющие место в любом реальном объекте исследования из-за конечности его размеров и значительного перекрытия спектров поглощения с коротковолновой частью спектра фосфоресценции.

Зависимость плотности возбужденных молекул на флуоресцентном и метастабильном уровнях от времени, полученная в работе (2) с учетом K -кратного перепоглощения α -фосфоресценции, выражается формулой

$$n^k(\xi_0, t) = e^{-\lambda_1 t} \sum_{m=0}^k a_m^k t^m + e^{-\lambda_2 t} \sum_{m=0}^k b_m^k t^m, \quad (1)$$

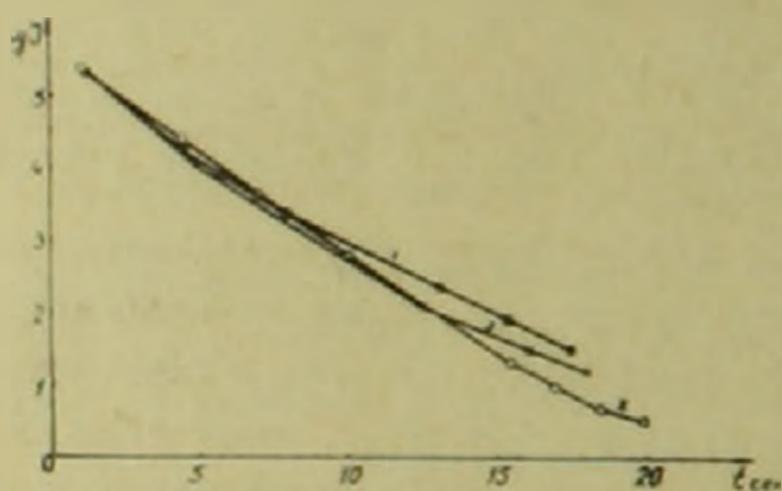
где время t отсчитывается от момента выключения внешнего возбуждения. ξ_0 — расстояние от первого слоя со стороны возбуждения до слоя, в котором определяется плотность возбужденных молекул, $\lambda_1, \lambda_2, a_m^k, b_m^k$ — не зависящие от времени величины, определяемые вероятностями переходов в трехуровневой схеме Яблонского и числом возбужденных молекул на соответствующем уровне при $t = 0$. Возрастающие со временем полиномы в формуле (1) показывают, что затухание фосфоресценции при наличии перепоглощения должно иметь более медленное спадание, чем экспоненциальное, получаемое в случае отсутствия перепоглощения.

Настоящая работа предпринята с целью получить экспериментальное подтверждение влияния перепоглощения на кинетику затухания длительного свечения, а также качественного сравнения временного хода экспериментальных кривых с формулой (1).

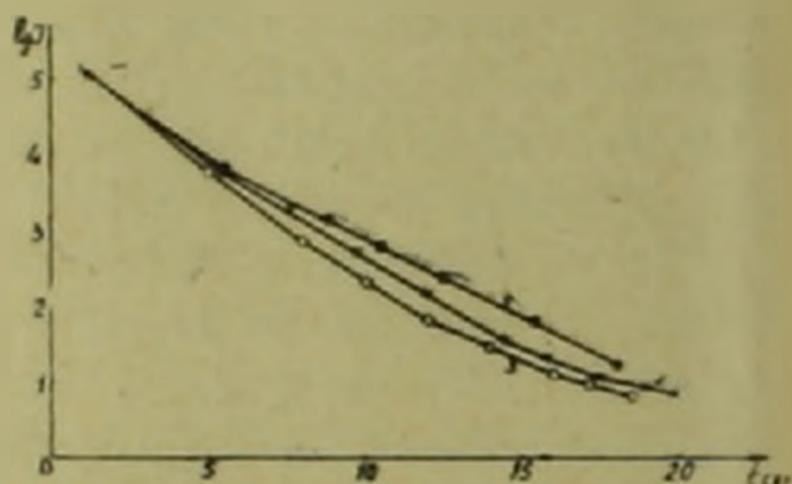
Исследованы образцы борных перлов, активированные флуоресцентном, разных концентраций и толщины. Образцы возбуждались нефльтрованным светом импульсной лампы ИФК-120. В схему зажигания импульсной лампы был включен электрический секундомер, который запускался одновременно со вспышкой. После освещения образца светом импульсной лампы образец поворачивался освещенной стороной к фотоумножителю ФЭУ-14Б, после чего открывался фотозатвор, расположенный между образцом и фотоумножителем. Одновременно с открыванием фотозатвора электрический секундомер останавливался. Таким образом, секундомер позволял определить промежуток времени от начала возбуждения до момента открывания фотозатвора. Фототок подавался на катодный осциллограф С1-4, время развертки которого было равно 10 сек. Осциллограммы кривых затухания фотографировались. Для выделения α - и β -полос фосфоресценции перед ФЭУ устанавливались соответственно светофильтры СС-5 и ЖЗС-1. Каждая кривая затухания определялась в несколько приемов: при небольшой чувствительности установки регистрировалось затухание в первые 5—7 сек., затем чувствительность несколько повышалась и регистрировалось затухание следующего ин-

тервала в 5—7 сек. и т. д. Осциллограммы разных временных участков затухания для одного и того же образца сшивались. Чувствительность установки на каждом участке затухания подбиралась такой, чтобы фототок от послесвечения „глухого“ образца не регистрировался. Чтобы убедиться, что при изменении чувствительности установки форма кривой затухания не искажается, а также с целью проверки воспроизводимости установки, отдельные временные участки кривой затухания были нами определены несколько раз при одной и той же чувствительности и при разных чувствительностях установки. При этом были получены совпадающие (с точностью 8—12%) значения для скоростей затухания, определенных по углу наклона к оси абсцисс кривых затухания, нанесенных в полулогарифмическом масштабе.

Полученные нами кривые затухания α -, β -полос и суммарной фосфоресценции для трех образцов: $C = 10^{-5}$ г/г, $l = 23$ мм, $C = 10^{-4}$ г/г, $l = 1,3$ мм и $C = 10^{-1}$ г/г, $l = 23$ мм не дали сколько-нибудь значительного изменения хода затухания от соответствующих кривых для образца $C = 10^{-5}$ г/г, $l = 2,7$ мм, поэтому они не включены в рисунки.



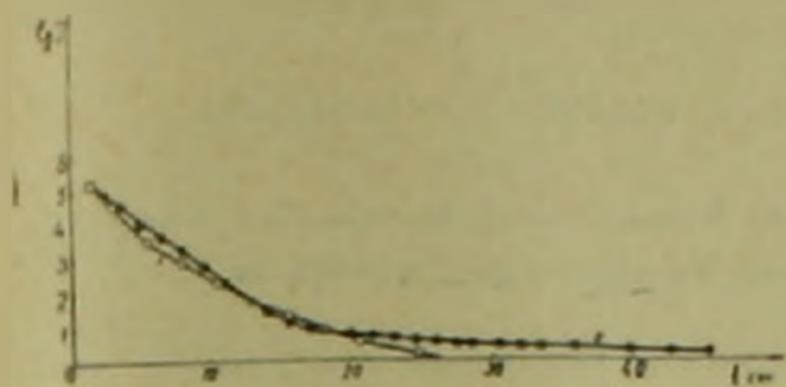
Фиг. 1. Законы затухания α -полосы длительного свечения борных перлов, активированных флуоресценном для образцов различной толщины и концентрации красителя. 1 — $C = 10^{-5}$ г/г, $l = 2,7$ мм; 2 — $C = 10^{-3}$ г/г, $l = 1,3$ мм; 3 — $C = 10^{-3}$ г/г, $l = 28$ мм.



Фиг. 2. Законы затухания β -полосы длительного свечения борных перлов, активированных флуоресценном: кривые 1, 2, 3, соответственно принадлежат образцам, указанным на фиг. 1.

На фиг. 1 в полулогарифмическом масштабе приведены кривые затухания α -фосфоресценции. Кривая 1 соответствует образцу $C = 10^{-5}$ г/г, $l = 2,7$ мм, в котором реабсорбция должна практически отсутствовать. Максимальная реабсорбция α -полосы фосфоресценции среди всех исследованных нами образцов, имеет место в образце $C = 10^{-1}$ г/г, $l = 28$ мм (кривая 3). Затухание β -фосфоресценции этих же образцов показано соответствующими кривыми на фиг. 2. Как видно из кривых 1 на фиг. 1 и 2, даже в случае практического отсутствия в образце перепоглощения α -полосы, как α -, так и β -фосфоресценции обнаруживают заметное отклонение хода затухания от экспоненциального. Кривая 1 на фиг. 1 имеет три участка, а кри-

вая 1 на фиг. 2 два участка с отличающимися скоростями затухания, причем скорости затухания обеих кривых на далеких стадиях уменьшатся примерно на 40% по сравнению со скоростями первых стадий. Влияние перепоглощения на закон затухания α - и β -полос фосфоресценции сводится к изменению скоростей затухания отдельных участков, приводя, как видно из сравнения кривых 2 и 3 на фиг. 1 и 2 с кривыми 1, к некоторому увеличению скорости на ранних стадиях и к более чем трехкратному ее уменьшению на поздних стадиях затухания. Сравнение кривых фиг. 1 с кривыми фиг. 2 показывает также, что влияние реабсорбции на характер затухания α - и β -полос фосфоресценции в основном одинаково. Учитывая последнее обстоя-



Фиг. 3. Законы затухания суммарного длительного свечения борных перлов, активированных флуоресцентом: 1 — $C = 10^{-3}$ г/г, $l = 2,7$ мм; 2 — $C = 10^{-3}$ г/г, $l = 28$ мм.

тельство, мы определили законы затухания суммарной фосфоресценции двух образцов: $C = 10^{-3}$ г/г, $l = 2,7$ мм и $C = 10^{-3}$, $l = 28$ мм, позволяющие проникнуть в далекие стадии затухания. Соответствующие кривые представлены на фиг. 3. На этом рисунке хорошо видно „затягивающее“ влияние перепоглощения на закон затухания, приводящее к чрезвычайно медленной скорости спадания на далеких стадиях затухания. В результате суммарное послесвечение образца, в котором происходит значительное перепоглощение, имеет общую продолжительность более 80 сек., тогда как свечение образца, в котором перепоглощение практически отсутствует, прекращается на 26 сек., при одинаковой чувствительности установки и равных интенсивностях на начальных стадиях затухания.

Экспериментально установленное для далеких стадий значительное уменьшение скорости затухания у образцов с большим перепоглощением качественно согласуется с формулой (1), вместе с тем последняя не предусматривает некоторого увеличения скорости затухания на ранних стадиях, а также небольшого различия кривых затуханий α - и β -полос. Сказанное позволяет сделать некоторые предварительные выводы в отношении результатов, которые могут быть получены при попытке более детального сопоставления экспериментальных данных с формулой (1). Известно, что перепоглощение люминесценции сопровождается перераспределением возбужденных молекул по электронно-колебательным уровням, что приводит к усечению коротковолновой полосы излучения и соответствующему сдвигу максимума спектра в длинноволновую сторону. При наличии заметной зависимости времени жизни молекулы на возбужденном уровне от запаса колебательной энергии учет влияния перепоглощения на кинетику свечения, даваемый формулой (1), которая выведена без при-

влечения колебательной структуры энергетических уровней, вряд ли окажется достаточно удовлетворительным. Учет колебательной структуры энергетических уровней, несомненно, улучшит формулу (1) и в частном случае отсутствия переноса флуоресценции, не снимая при этом необходимости введения в рассмотрение для некоторых объектов исследования нескольких электронных метастабильных уровней, появляющихся в результате расщепления триплетного уровня молекулы при взаимодействии со средой (*) либо принадлежащих разным центрам свечения (**).

Институт радиофизики и электроники
Академии наук Армянской ССР

Վ. Ս. ԱՇԽԱՏՈՎ, Լ. Տ. ՂԱՆՔԱՆՔՅԱՆ, Է. Ա. ՕՒԿԱՆՈՎ, Ս. Ս. ԶԻՐՔԻՆՅԱՆ

**Վերականգնման ազդեցությունը բորային ֆոսֆորների ֆոսֆորեցեցնելու
մաքման վրա իմպուլսային լույսով գրգռելու դեպքում**

Հուսանկարչական կցանով հաստատուն ֆոսֆորի կատոդային օսցիլոգրաֆի օգնությամբ ստացված են ֆլուորեցեցիկնով ախտագրում բորային մարգարիտի 3-և 5-ներանի ֆոսֆորեցեցիկայի մարման սրենքի օսցիլոգրամները: Հետազոտված են առերևի հաստոթյան և կոնցենտրացիայի նմուշները Իրգոուժր կատարվել է ՍՊԿ—120 իմպուլսային լույսով:

Ստացված էքզերիմենտայ լոյսայնեը համազրվել են առկերջ արթ-դուգանե վերջնական հաստոթյան ունեցող շերտի համար հաղված ֆոսֆորեցեցիկայի մարման սրենքի աեսական կորին 3-շերտի վերականման դեպքում:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱՇԱՆՔՆԵՐՅՈՒՆ

Б. Я. Свешников, Докторская диссертация, ФИАН, 1951. ¹ П. Принсгейм и Г. Вогельс, J. phys. et. radium, 8, 121 (1937). ² С. Като и М. Коцуми, Bull. Chem. Soc. (Japan) 30, 27, (1957). ³ В. А. Пилипович и Б. Я. Свешников, Опт. и спектр., 5, 290 (1958). ⁴ В. С. Адамов и Л. Т. Кантарджян, Опт. и спектр., 13, 100, (1962). ⁵ Ю. В. Конобеев, Опт. и спектр., 15, 375 (1963). ⁶ В. В. Бредель, ДАН СССР, 1, 103, 787 (1955)