

УДК 621.373 : 535. (206.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ УСИЛЕНИЯ И НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

А. В. Аристов и Ю. С. Маслюков

Определены основные, влияющие на усилительные свойства растворов, спектрально-люминесцентные характеристики некоторых родаминовых красителей и 3,6-производных N-метилфталимида. С помощью этих характеристик установлены некоторые закономерности в поведении коэффициента усиления в среде при изменениях в структуре вещества. Показана роль внутренней и интеркомбинационных конверсий в снижении величины коэффициента усиления.

В статье приведены результаты исследования наведенного пропускания этанольных растворов родаминов (P) и 3,6-производных N-метилфталимида (НМФ).

Измерение наведенного пропускания проводилось на установке, приведенной в [1].

Согласно [1], величина наведенного пропускания может быть представлена формулой ¹

$$\Delta K = K_{н. ус.} - K_{н. погл.} = n_{фл.} \sigma_{ус.} - n_{фл.} \Gamma_{ST} \sigma_{TT} \tau_{тр.}, \quad (1)$$

$$\sigma_{ус.} = \sigma_{ус.}^T - \sigma_{S_1 S_n}, \quad (2)$$

где $K_{н. ус.}$ — коэффициент наведенного усиления, $K_{н. погл.}$ — коэффициент наведенного поглощения, $n_{фл.}$ — заселенность флуоресцентного состояния, $\sigma_{ус.}$ — реальное значение сечения усиления, $\sigma_{ус.}^T$ — теоретическое значение сечения усиления, рассчитанное на основании спектрально-люминесцентных характеристик, $\sigma_{S_1 S_n}$ — сечение поглощения из возбужденного синглетного состояния ($S_1 \rightarrow S_n$), Γ_{ST} — вероятность $S_1 \rightarrow T_1$ перехода, σ_{TT} — сечение $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения, $\tau_{тр.}$ — время жизни триплетного состояния.

Уравнение (1) может быть преобразовано и приведено к виду

$$\Delta K = C_0 \left\{ 1 - \left[(1 - \gamma\eta) + \varphi \frac{\sigma_{TT} \tau_{тр.}}{\sigma_{ус.}^T \tau_0} \right] \right\}, \quad (3)$$

где C_0 — экспериментальная константа, зависящая от интенсивности возбуждения, η — квантовый выход флуоресценции, φ — квантовый выход в триплетное состояние, τ_0 — радиационное время жизни флуоресцентного состояния,

$$\gamma = \frac{\tau_0 \sigma_{ус.}}{\sigma_{ус.}^T \tau_0}.$$

¹ В случае, если фронт импульса накачки $\Delta t_{ф} \gg \tau_{тр.}$ и в предположении о наличии только $T_1 \rightarrow T_n$ поглощений. При проведении экспериментов были приняты меры, чтобы уменьшить влияние других видов наведенных поглощений.

Здесь τ_0^0 и σ_{yc}^0 характеризуют произвольно выбранное вещество в ряду исследуемых, принятое нами как эталонное.

Следует подчеркнуть, что величины $(1 - \gamma\eta)$ и $\varphi_{TT} \tau_{тр} / \sigma_{yc}^0 \tau_0^0$ приводят к уменьшению величины коэффициента наведенного пропускания вследствие существования внутренней и интеркомбинационной конверсий.

Уравнение (3) было применено нами для необескислороженных растворов, так как в этом случае соблюдалось условие $\Delta t_{\phi} \gg \tau_{тр}$. Из формулы (3) следует, что для определения изменения величины ΔK в ряду исследуемых нами родаминов и фталимидов необходимо располагать сведениями о численных значениях входящих в нее спектрально-люминесцентных параметров.

Ниже приведены условия и методики определения этих величин.

Сечения $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения определялись в обескислороженных растворах в условиях лампового импульсного возбуждения для родаминовых красителей по методу просветления раствора в первой полосе поглощения [2], а для 3,6-производных НМФ с привлечением методики $T \rightarrow T$ -переноса, аналогичной приведенной в работе [3].

Время жизни триплетного состояния в необескислороженных растворах оценивалось по методике лазерной модуляции добротности [4] и составило в среднем величину 0.25 мкс для всех исследуемых этанольных растворов.

Сечение реального усиления σ_{yc} рассчитывалось после определения величин $n_{\phi л}$ и $K_{п. yc}$.

Заселенность флуоресцентного состояния $n_{\phi л}$ определялась путем сравнения квантовой интенсивности импульсов флуоресценции раствора

Спектрально-люминесцентные характеристики родаминовых красителей и 3,6-производных НМФ

№ вещества	Соединение	Спектрально-люминесцентные характеристики							
		$\nu_{\phi л}^0, \text{ см}^{-1}$	$\Delta \nu_{\phi л}^0, \text{ см}^{-1}$	$\tau_{\phi л}^0, \text{ нс}$	$\eta, \%$	$\varphi, \%$	$Q, \%$	$\sigma_{TT} \cdot 10^{17}, \text{ см}^2$	γ
Родаминовые красители (Р)									
1	N,N'-бис-пентаметил-Р	17100	1400	2.35	45	0.29	55	3.7	1.06
2	N,N'-бис-гексаметил-Р	17200	1400	—	36	0.47	64	3.4	—
3	Родамин В	17400	1200	3.35	61	0.57	39	4.2	1.22
4	Родамин 3В	17500	1300	3.40	68	0.47	32	4.0	1.00
5	Родамин 6Ж	18150	1300	4.45	88	0.97	11	5.3	0.90
6	N,N'-дизтил-Р	18200	1200	—	90	1.34	8	5.7	—
7	N,N'-дибутил-Р	18200	1300	—	100	2.70	0	3.7	—
8	N,N'-ди(β-фенилэтил)-Р	18200	1500	4.3	100	3.20	0	4.4	0.89
9	N,N'-добензил-Р	18500	1500	4.5	90	2.70	7	4.4	0.97
10	Незамещенный Р	18900	1200	4.4	88	2.0	10	3.7	1.17
3,6-Производные N-метилфталимида (НМФ)									
11	3-Диметиламино-6-метилямино-НМФ	17100	2600	6.8	18	2.2	80	4.65	1.41
12	3,6-Ди(метилямино)НМФ	17100	2500	6.6	20	4.2	76	3.3	1.46
13	3,6-тетраметилдиамино-НМФ	17200	2600	7.3	18	3.0	79	4.3	1.38
14	3-Диметиламино-6-амино-НМФ	17700	3000	4.7	12	2.5	84	3.1	1.12
15	3-Метилямино-6-амино-НМФ	17700	2900	8.8	35	5.5	59	2.4	1.17
16	3,6-Диамино-НМФ	18600 *	3000	11.0 *	46 *	4.6	50	3.7	1.0
17	3,6-Ди(метилацетиламино)-НМФ	18700	3200	7.7	22	4.1	74	1.8	0.94
18	3-Ацетиламино-6-амино-НМФ	19500 *	3100	14.4 *	68	4.9	27	2.3	0.90
19	3-Метилацетиламино-6-амино-НМФ	19700	3400	9.9	65	5.6	29	6.3	0.80
20	3-Метилацетиламино-6-ацетиламино-НМФ	20900	4000	16.4	33	13.0	54	3.9	0.60
21	3,6-Ди(ацетиламино)-НМФ	21400 *	3400	11.3	62	8.6	30	5.2	0.68

* Эти сведения приведены в работе [10].

исследуемого вещества и раствора родамина 6Ж в условиях накачки, применявшейся при измерении $K_{н. у.с.}$. Спектральные участки люминесценции при этом выбирались так, чтобы практически полностью исключить влияние перепоглощения.

Заселенность флуоресцентного состояния родамина 6Ж вычислялась по формуле $n_{фл.} = K_{н. у.с.} / \sigma_{у.с.}$. Предполагалось, что сечение реального усиления равно величине сечения усиления $\sigma_{у.с.}^r$. Это предположение находится в хорошем согласии с измерениями эффективности преобразования в вынужденное излучение в работе [5]. Коэффициент наведенного усиления обескислороженных растворов в максимуме импульса накачки ($K_{н. у.с.}^0$) определялся по формуле

$$K_{н. у.с.}^0 = \Delta K_1 + \frac{\Delta K_2}{\beta}, \quad (4)$$

где ΔK_1 — величина наведенного пропускания в обескислороженных растворах, измеренная в момент достижения импульсом накачки своего максимального значения; ΔK_2 — величина наведенного пропускания в обескислороженных растворах, измеренная сразу после окончания импульса накачки; β — экспериментальная константа.

Величина выхода в триплетное состояние в необескислороженных растворах φ рассчитывалась по формуле

$$\varphi = \frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} K_{н. у.с.}^0 - \Delta K \right) \tau_{фл.}}{n_{фл.} \sigma_{тр} \tau_{тр.}}, \quad (5)$$

где η и η_0 — квантовые выходы флуоресценции соответственно в необескислороженных и обескислороженных растворах, а величины ΔK , $n_{фл.}$, $\tau_{фл.}$ определялись в необескислороженных растворах.

Исследуемые соединения и их основные спектрально-люминесцентные характеристики представлены в таблице. В таблице, помимо ранее упомянутых величин, содержатся частоты максимумов ($\nu_{фл.}^{макс.}$) и полуширины ($\Delta \nu_{фл.}$) спектров флуоресценции, времена жизни флуоресцентных состояний ($\tau_{фл.}$) и квантовые выходы внутренней ($S_1 \rightarrow S_0$) конверсии (Q).²

Приведенные в таблице и применяющиеся в формуле (3) сечения поглощения и усиления относятся к спектральным участкам, где $\sigma_{у.с.} = 0.5 \sigma_{у.с.}^{макс.}$ у родаминов и соответствуют максимуму спектра $\sigma_{у.с.}$ для фталимидов.

Вещества в таблице расположены в основном в порядке возрастания частоты максимума флуоресценции.

Рассмотрим подробно поведение величины наведенного пропускания для исследуемых соединений.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости, отражающие характер изменения величин, входящих в формулу (3) в ряду родаминовых соединений и 3,6-производных НМФ соответственно. Нумерация веществ соответствует табличной.

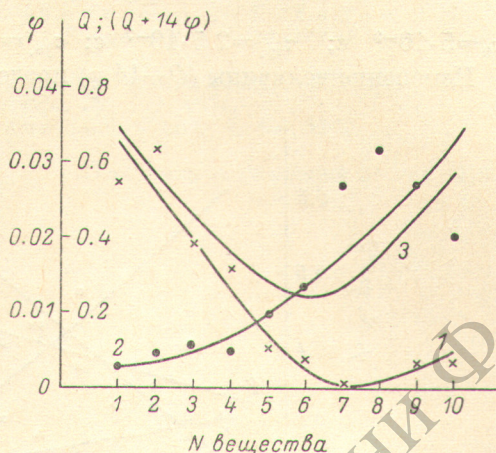


Рис. 1. Изменение квантовых выходов внутренней конверсии $Q(I)$ перехода в триплетное состояние φ (2) и функции $(Q+14\varphi)$ (3) в ряду родаминов 1—10 (см. таблицу).

² Численные значения $\nu_{фл.}^{макс.}$, $\Delta \nu_{фл.}$, $\tau_{фл.}$ и η для родаминовых красителей приведены в работе [6].

Из рис. 1 следует, что при переходе от вещества к веществу для родаминовых соединений наиболее сильно изменяются величины η , Q , φ , в то время как для остальных величин, входящих в (3), значительных различий не наблюдается.

При подстановке в] (3) средних значений τ_0 , $\tau_{тр.}$, $\sigma_{yc.}$, σ_{TT} и учете, что средняя величина γ близка к единице (см. таблицу), а $1 - \eta \simeq Q$, формула может быть упрощена до вида

$$\Delta K = C_0 [1 - (Q + 14\varphi)] \quad (6)$$

($\tau_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ с; $\tau_{тр.} = 2.5 \cdot 10^{-7}$ с; $\sigma_{yc.} = 1.5 \cdot 10^{-16}$ см²; $\sigma_{TT} = 4 \cdot 10^{-17}$ см²).

Изменение величины $(Q + 14\varphi)$ представлено на рис 1 кривой 3.

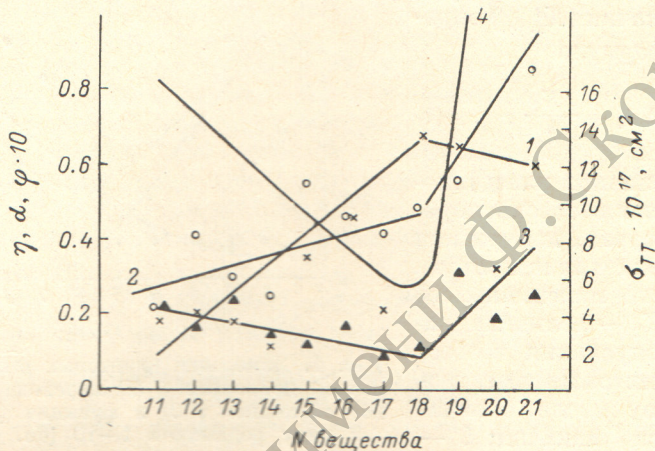


Рис. 2. Изменение квантовых выходов флуоресценции η (1), перехода в триплетное состояние φ (2), сечения $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения σ_{TT} (3) и функции

$$\alpha = \left\{ \left[(1 - \gamma\eta) + \varphi \frac{\sigma_{TT} \tau_{тр.}}{\sigma_{yc.}^2 \tau_0^2} \right] - 0.5 \right\}$$

(4) в ряду 3,6-производных НМФ (см. таблицу).

Для 3,6-производных НМФ наблюдаются значительные изменения всех величин, входящих в (3).

Значения γ были рассчитаны относительно соединения 3,6-диамино-НМФ ($\tau_0 = 25 \cdot 10^{-9}$ с; $\sigma_{TT} = 2.9 \cdot 10^{-17}$ см²) в предположении об отсутствии $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения и при учете изменения величины $\nu_{фл.}^{макс.}$ и $\Delta\nu_{фл.}$.

Изменения величины $\alpha = \left\{ \left[(1 - \gamma\eta) + \varphi \frac{\sigma_{TT} \tau_{тр.}}{\sigma_{yc.}^2 \tau_0^2} \right] - 0.5 \right\}$ и входящих в нее параметров представлено на рис. 2 и в таблице. Из рис. 1 и 2 следует, что наименьшие значения величин $(Q + 14\varphi)$ и $\left[(1 - \gamma\eta) + \varphi \frac{\sigma_{TT} \tau_{тр.}}{\sigma_{yc.}^2 \tau_0^2} \right]$ и, следовательно, максимальные значения коэффициента усиления наблюдаются у соединений 5, 6, 7 (родаминовые красители) и 15-18 (3,6-производные НМФ).

Необходимо также отметить, что уменьшение величины ΔK для веществ с более коротковолновым максимумом флуоресценции объясняется ростом $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения, в то время как для длинноволновых веществ преимущественно увеличением роли внутренней конверсии.

Полученные результаты по изменению величины коэффициента усиления в ряду рассматриваемых красителей находятся в хорошем соответствии со сведениями, приведенными в работе [7] для родаминовых соединений и в [8, 9] для 3,6-производных НМФ.

Авторы благодарны И. И. Резниковой и Т. В. Веселовой за предоставление сведений о люминесцентных характеристиках 3,6-производных НМФ.

Литература

- [1] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., *35*, 1138, 1973.
- [2] J. V. Birks. Photophysics of aromatic molecules, 196. J. Wiley, London—New York—Sydney—Toronto, 1970.
- [3] В. Л. Пугачев, А. К. Чибисов. Опт. и спектр., *34*, 497, 1973.
- [4] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., *41*, 1975.
- [5] В. И. Кравченко, А. А. Смирнов, М. С. Соскин. ДАН СССР, *193*, 69, 1970.
- [6] Е. Н. Викторова, И. А. Гофман. Ж. физ. хим., *39*, 2643, 1965.
- [7] С. С. Ануфрик, В. А. Мостовников, А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин, Г. Р. Гиневич. В сб.: Квантовая электроника и лазерная спектроскопия, 5, Минск, 1974.
- [8] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., *32*, 1244, 1972.
- [9] Т. Г. Станева. Ж. прикл. спектр., *20*, 199, 1974.
- [10] И. И. Резникова, Т. В. Веселова. ЖОрХ, *6*, 840, 1970.

Поступило в Редакцию 23 мая 1975 г.