

## ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ УСИЛЕНИЯ И ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО ПО ЧАСТОТЕ ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЯХ

М. М. Асимов и А. Н. Рубинов

При использовании перестраиваемого по частоте лазера на красителе в качестве зондирующего источника измерены спектры усиления этанольных растворов родамина 6Ж, родамина 4С и  $\beta$ -метилумбеллиферона. Возбуждение исследуемых красителей осуществлялось с помощью импульсных ламп. Импульс накачки с крутизной переднего фронта 10 нс имел плоский участок длительностью  $\sim 25$  нс. Из разности спектров усиления, измеренных для двух последовательных моментов времени в пределах этого участка, найдены спектры триплет-триплетного поглощения исследованных красителей.

### Введение

Известно, что одним из существенных факторов, влияющих на процесс генерации растворов органических красителей, является накопление частиц в метастабильном состоянии, сопровождающееся появлением триплет-триплетного поглощения [1, 2]. Данные о спектроскопических характеристиках триплетного уровня необходимы для оценки перспективности использования красителей в лазерах различных типов и расчета их энергетических, временных и спектральных характеристик генерации.

Обычно изучение метастабильного состояния органических соединений проводится с помощью методов флеш-фотолиза. Однако эти методы часто не пригодны для растворов красителей, обладающих большим квантовым выходом флуоресценции и высокой эффективностью генерации. Это обстоятельство связано с тем, что в таких средах происходит слабое накопление частиц на триплетном уровне и существующей чувствительности флеш-фотолиза оказывается недостаточно для обнаружения наведенного триплет-триплетного поглощения. Тем не менее исследование спектров  $T-T$ -поглощения генерирующих красителей, в частности, наиболее эффективного из них — родамина 6Ж методом флеш-фотолиза все же проводилось.

В первых измерениях [3] была использована полимерная матрица, где время жизни метастабильного состояния красителя значительно больше, чем в жидких растворах. В такой матрице удается уверенно зарегистрировать наведенное  $T-T$ -поглощение красителя, но не исключена возможность того, что на регистрируемый спектр накладывается возбужденное поглощение самого полимера.

Спектр  $T-T$ -поглощения родамина 6Ж был измерен [4] путем сенсibilизации перехода молекул красителя в метастабильное состояние, однако в этом случае измерения проводились только в длинноволновой области спектра. Тем же способом при использовании мощного источника накачки на основе z-пинча было обнаружено наведенное поглощение и в полосе усиления красителя [5]. Недостатком последнего способа является то,



что столь мощное возбуждение неизбежно ведет к сильному фотораспаду молекул красителя, что искажает результаты измерений.

В последнее время появились новые методы определения спектра  $T-T$ -поглощения органических красителей, основанные на исследовании их генерационных характеристик [6, 7]. Следует отметить, что, хотя генерационные опыты более чувствительны по сравнению с флеш-фотолизом, возможности их применения ограничены областью перестройки длины волны исследуемого красителя.

В настоящей работе предлагается метод измерения спектров  $T-T$ -поглощения, основанный на использовании в качестве зондирующего источника лазера на красителях с плавной перестройкой спектра. Этот метод использован для исследования  $T-T$ -поглощения трех наиболее эффективных лазерных красителей.

### Методика измерений

В основе метода лежит измерение пропускания раствора красителя при просвечивании его лучом перестраиваемого по спектру лазера. При мощном возбуждении раствора красителя в слое длиной  $l$ , его пропускание в частоте  $\nu$  равно

$$T = e^{k(\nu)l}, \quad (1)$$

где

$$k(\nu) = \sigma_{31}(\nu) n_1 \left[ \frac{n_3}{n_1} - e^{-\frac{h(\nu_{эл.} - \nu)}{KT}} \right] - k_{пот.}^0 - \sigma_{35} n_3 - \sigma_T(\nu) n_2, \quad (2)$$

$\sigma_{31}(\nu)$ ,  $\sigma_{35}(\nu)$  и  $\sigma_{24}(\nu)$  — сечения вынужденного испускания, синглет-синглетного и  $T-T$ -поглощения, соответственно,  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  — населенности основного, триплетного и синглетного возбужденного состояний,  $\nu_{эл.}$  — частота чисто электронного перехода,  $k_{пот.}^0$  — коэффициент ослабления, связанный с факторами, не зависящими от накачки (рассеяние в среде, отражение на окошках, поглощение примесями и т. п.). В зависимости от интенсивности возбуждения и частоты  $\nu$  первое слагаемое в (2) может быть как положительным, так и отрицательным, что соответствует усилению или поглощению в канале синглетных уровней.

В условиях ламповой накачки справедливо соотношение

$$\frac{n_3}{n_1} = \tau B_{13} u_n, \quad (3)$$

где  $\tau$  и  $B_{13} u_n$  — время жизни и скорость накачки возбужденного синглетного состояния. У красителей с малым накоплением частиц на триплетном уровне (что характерно для соединений, генерирующих при ламповой накачке) существенного обеднения основного состояния не происходит и населенность  $n_1$  можно полагать равной полному числу молекул в единице объема  $n$ .

С учетом этого обстоятельства из (1)–(3) следует, что разность двух спектров  $k(\nu)$ , измеренных в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  в пределах возбуждающего импульса, равна

$$\begin{aligned} \Delta k(\nu) = & k_{усил.}^I(\nu) - k_{усил.}^{II}(\nu) = \sigma_{31}(\nu) n \tau [B_{13} u_n^I - B_{13} u_n^{II}] + \\ & + \sigma_{35}(\nu) n \tau [B_{13} u_n^I - B_{13} u_n^{II}] - (n_2^{II} - n_2^I) \sigma_T(\nu). \end{aligned} \quad (4)$$

Как видно из (4), эта разность будет соответствовать спектру  $T-T$ -поглощения при условии  $B_{13} u_n^I = B_{13} u_n^{II}$ . Чтобы обеспечить выполнение этого условия, импульс возбуждения исследуемых красителей формировался таким образом, чтобы его центральная часть имела плоский участок длительностью  $\sim 25$  мкс. Время нарастания импульса составляло 10 мкс.

Измерения спектров усиления у красителей проводилось в кварцевой кювете с двойными стенками длиной 120 мм. Входное окно кюветы просветлялось для предотвращения обратной связи. Фотораспад молекул краси-



теля сводился к минимуму путем фильтрации ультрафиолетовой области накачки вплоть до  $\lambda=400$  нм. Регистрирующая схема настраивалась таким образом, чтобы увеличение угловой расходимости зондирующего пучка, связанное с термооптическими искажениями исследуемой среды, не приводило к выходу пучка за пределы апертуры приемника. Таким образом, ни фотораспад, ни термооптические искажения раствора красителя не влияли на результаты измерений наведенного поглощения.

Для зондирования исследуемого раствора использовался лазер на красителях с ламповой накачкой, спектр генерации которого перестраивался с помощью интерферометра Фабри—Перо. Ширина спектра генерации составляла 5 Å, а длительность лазерного излучения 2–2.5 мкс, что и определяло спектральное и временное разрешение. Между разрядами импульсных ламп возбуждающих генератор и кювету с исследуемым красителем производилась электронная регулируемая задержка, позволяющая измерять спектр усиления в различные моменты времени. Пропускание раствора определялось из отношения сигнала на выходе и входе кюветы, регистрируемых одновременно с помощью фотоэлементов и двух осциллографов типа С1-37. Благодаря высокой направленности зондирующего пучка относительный уровень шума, связанный с излучением накачки, был пренебрежимо мал и не накладывал ограничений на чувствительность измерений.

В качестве объектов исследования были выбраны этанольные растворы родамина 6Ж, родамина 4С и  $\beta$ -метилумбеллиферона, известные как наиболее эффективные генерирующие среды в лазерах на красителях. Концентрации красителей подбирались таким образом, чтобы коэффициент поглощения в максимуме основной полосы во всех случаях был одинаков и составлял  $25 \text{ см}^{-1}$ .

С целью проверки методики было проведено контрольное измерение спектра триплет-триплетного поглощения фенантрена, имеющего максимум на длине волны  $\lambda=481$  нм. Результаты измерений хорошо согласуются с данными Портера, приведенными в работе [8].

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры  $k(\nu)$ , зарегистрированные для трех этанольных растворов красителей: родамина 6Ж, родамина 4С и  $\beta$ -метилумбеллиферона, приведены на рис. 1. Кривые 1 и 2 соответствуют спектрам, измеренным в преде-

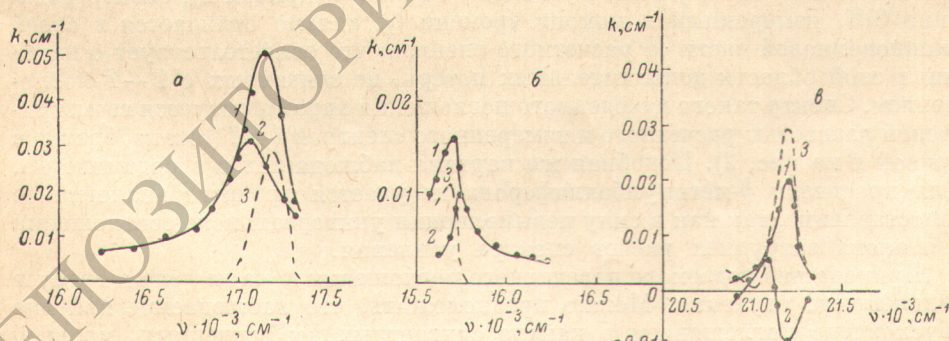


Рис. 1. Спектры усиления (1 и 2) и триплет-триплетного поглощения (3) растворов красителей.

а — родамин 6Ж, б — родамин 4С, в —  $\beta$ -метилумбеллиферон.

лах плоского участка импульса накачки в моменты времени  $t_1=14$  мкс и  $t_2=20$  мкс относительно начала возбуждения. Как видно, для всех красителей спектр  $k(\nu)$  сильно изменяется с течением времени (рис. 1, кривая 2). Для родаминовых красителей наблюдается искажение формы и смещение максимума спектра усиления, причем спектр родамина 6Ж испытывает сильную деформацию со стороны коротких длин волн, в то время как



для родамина 4С наблюдается обратное явление. Следует отметить, что у  $\beta$ -метилумбеллиферона на некоторых участках спектра вместо усиления возникает поглощение  $k(\nu) < 0$ . Это поглощение является обратимым т. е. исчезает после прекращения возбуждения. Таким образом, деформация спектров усиления во времени наглядно демонстрирует появление в красителе наведенного триплет-триплетного поглощения.<sup>1</sup>

Согласно формуле (4), спектральный ход  $T-T$ -поглощения можно получить, вычитая друг из друга спектры 2 и 1, измеренные для двух последовательных моментов времени. Найденные таким способом спектры триплет-триплетного поглощения исследуемых красителей приведены в виде кривых 3 на рис. 1. Нетрудно заметить, что для всех трех веществ спектры  $T-T$ -поглощения сильно перекрываются со спектрами усиления, что должно отрицательно влиять на генерационные характеристики этих соединений.

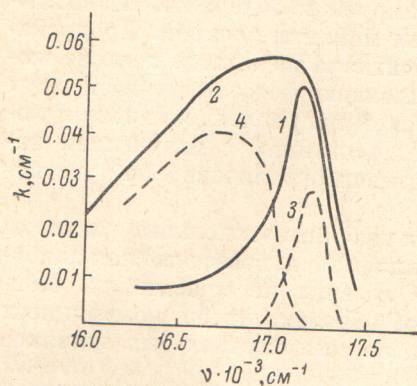


Рис. 2. Спектр усиления родамина 6Ж, измеренный в момент времени  $t_1$  (1), расчетный (2), спектр  $T-T$ -поглощения (3) и спектр наведенного поглощения, полученный вычитанием кривой 1 из кривой 2 (4).

Сопоставление измеренных спектров усиления родминовых красителей с расчетными обнаруживает резкое несоответствие ширины спектральных полос в обоих случаях. Как видно из рис. 2 (кривая 1), спектр родамина 6Ж, измеренный в момент времени  $t_1$ , сильно отличается в своей длинноволновой части от расчетного спектра, что свидетельствует о наличии в этой области дополнительных потерь, не связанных с  $T-T$ -поглощением. Спектр такого наведенного поглощения характеризуется геометрической разностью расчетного и измеренного спектров 1 и 2 (она изображена кривой 4 на рис. 2). Подобная же картина наблюдается и в родамине 4С. Для красителя  $\beta$ -метилумбеллиферона не удается провести аналогичное сопоставление, так как в силу невыполнения универсального соотношения Степанова затруднен расчет спектра усиления.

Природа наблюдаемого наведенного поглощения пока не ясна и требует дальнейшего изучения. Можно предположить, что наблюдаемое явление обусловлено поглощением в канале синглетных возбужденных уровней или образованием каких-либо короткоживущих продуктов в растворе.

В заключение следует отметить, что полученные результаты доказывают эффективность использования перестраиваемого по частоте лазера на красителе в качестве зондирующего источника для исследования спектров усиления и триплет-триплетного поглощения растворов красителей с малым накоплением частиц в триплетном состоянии.

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем мы предполагаем, что наблюдаемое наведенное поглощение связано с переходами в системе триплетных уровней молекул красителя. Доказательство этого факта, однако, требует дополнительных исследований.



## Литература

- [1] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, 95, 45, 1968.
- [2] В. В. Snavely. Proc. IEEE, 57, 1374, 1969.
- [3] A. V. Buettner, В. В. Snavely, O. G. Peterson. Proc. Internat. Conf. on Molecular Luminescence. New York. Benjamin, 403, 1969.
- [4] Г. А. Кецле, Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Чибисов. ДАН СССР, 201, 60, 1971.
- [5] И. В. Антонов, В. Е. Коробов, В. С. Прокудин, А. К. Чибисов. Ж. прикл. спектр., 17, 1, 1972.
- [6] В. И. Томир, Б. А. Бушук, А. Н. Рубинов. Опт. и спектр., 32, 5, 1972.
- [7] R. R. Jacobs, H. Samelson, A. Lempicki. J. Appl. Phys., 44, 1, 1973.
- [8] G. Porter, M. W. Windsor. Proc. Roy. Soc. A, 245, 1, 1958.

Поступило в Редакцию 7 июля 1975 г.

---