

УДК 621.373 : 535

ВЛИЯНИЕ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

Аристов А. В., Маслюков Ю. С., Николаев А. Б.

В спектральной области генерации растворами ряда производных антрацена экспериментально определены величины произведений скорости интеркомбинационной конверсии на сечение триплет-триплетного перехода ($T_1 \rightarrow T_n$). Показано, что усилительные свойства растворов антраценов в основном определяются соотношением между коэффициентами предельного усиления и $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения. Рассчитанные на основе полученных данных относительные величины порогов генерации находятся в хорошем соответствии с опубликованными ранее экспериментальными результатами.

В статье [1] были приведены результаты исследования зависимости порога генерации ($I_{\text{п}}$) на толуольных растворах 27 производных антрацена от квантового выхода их флуоресценции ($\eta_{\text{фл}}$). Было установлено, что характер зависимости $I_{\text{п}}$ от $\eta_{\text{фл}}$ практически одинаков при разных способах изменения $\eta_{\text{фл}}$ (при варьировании концентрации, откачке, изменении строения молекулы), и генерация срывается при понижении $\eta_{\text{фл}}$ до 0.4–0.5. Ранее в результате люминесцентных и фотохимических исследований было показано, что уменьшение $\eta_{\text{фл}}$ у антраценовых соединений в основном обусловлено возрастанием скорости интеркомбинационной конверсии [2]. Это послужило основанием предположения, что во всех случаях уменьшения $\eta_{\text{фл}}$ причиной срыва генерации является триплет-триплетное ($T_1 \rightarrow T_n$) поглощение, уравнивающее или превышающее усиление флуоресцентными молекулами.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения на коэффициент усиления толуольными растворами ряда производных антрацена из числа приведенных в [1]. С этой целью изучалось наведенное гигантским импульсом 2-й гармоники рубинового лазера пропускание зондирующего излучения исследуемыми растворами. Интенсивность импульса возбуждения составляла $(1 \div 3) \cdot 10^{24}$ кв/(с·см²), длительность по «полуширине» — $\Delta t_{\text{п}} = 20$ нс. Зондирующий луч от жидкостного лазера на красителе с ламповой накачкой перестраивался в спектральном интервале от 435 до 470 нм. Перестройка в пределах 15 нм осуществлялась с помощью интерференционно-поляризационного фильтра, помещенного внутрь резонатора, а в более широком диапазоне — выбором соответствующего красителя. Приведенный выше спектральный интервал зондирования был выбран потому, что именно в его пределах наблюдалась генерация [1] исследованных нами растворов.

Регистрация интенсивности и динамика обратимого изменения наведенного пропускания (временное разрешение — 10 нс) производилась по схеме, представляющей некоторую модификацию приведенной в [3]. В нашем случае кювета с исследуемым раствором находилась вне резонатора перестраиваемого лазера на красителе. Такая схема позволила изучать так называемое быстрое ($\approx 10^{-8}$ с) и замедленное ($\geq 10^{-7}$ с) наведенные обратимые пропускания. Их кинетика была отождествлена с обратимыми изменениями концентрации соответственно флуоресцентных (n_s) и триплетных (n_T) молекул. Некоторым подтверждением правильности отождествления замедленного обратимого поглощения с триплет-

ным служит наблюдавшееся нами увеличение его интенсивности при понижении $\gamma_{\text{фл}}$ производных антрацена [2].

На рис. 1 приведены типичные осциллограммы зондирующего импульса. Осциллограмма (А) соответствует случаю результирующего усиления и замедленного обратимого поглощения в растворах. Осциллограмма (Б) содержит информацию как о быстрой (синхронный с возбуждающим импульсом вертикальный отрезок «вниз» (а—б) на осциллограмме), так и замедленной составляющих обратимого наведенного поглощения. Нужно сказать, что на осциллограммах, относящихся к исследованным растворам, нами не была обнаружена быстрая составляющая наведенного поглощения. Это позволило предположить, что наблюдаемые поглощения представлены преимущественно замедленной составляющей.

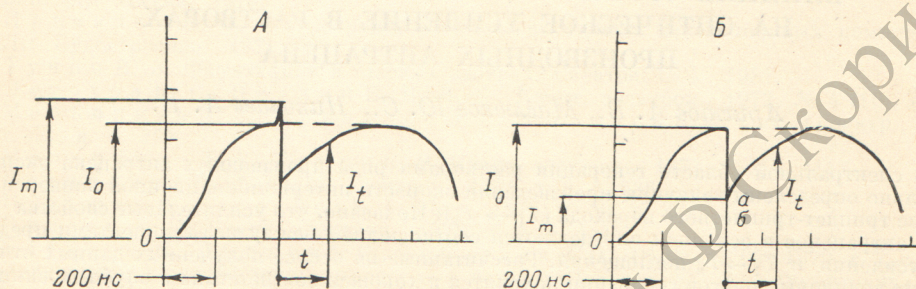


Рис. 1. Типичные осциллограммы зондирующего импульса.

А — усиление в растворе превышает наведенные потери, Б — наведенные потери в растворе представлены быстрой и замедленной составляющими.

Обозначенные на рис. 1 I_0 , I_m , I_t — интенсивности прошедшего через раствор зондирующего импульса в моменты времени соответственно до, во время и после действия импульса возбуждения.

Натуральный логарифм отношения I_m/I_0 пропорционален разности коэффициентов усиления и наведенных потерь, состав которых в обсуждаемом случае определяется преимущественно $T_1 - T_n$ -м поглощением

$$\ln(I_m/I_0) = n_{S_1}(\sigma_{S_1 S_0} - \sigma_{T_1 T_n} \gamma_1). \quad (1)$$

Уравнение соответствует условию пренебрежимо малого поглощения невозбужденными молекулами исследуемого вещества (концентрации n_{S_0}) на длине волны зондирующего излучения.

Здесь $\sigma_{S_1 S_0}$ и $\sigma_{T_1 T_n}$ — сечения соответственно $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow T_n$ оптических переходов. Величина γ_1 равна отношению n_T/n_{S_1} в момент времени действия возбуждающего импульса, когда величина $\ln(I_m/I_0)$ принимает наибольшие положительные значения (рис. 1, А). После прекращения действия гигантского импульса величина $\ln(I_t/I_0)$ записывается в виде

$$\ln(I_t/I_0) = n_{S_1} \sigma_{T_1 T_n} \gamma_2 e^{-t/\tau_T}, \quad (2)$$

где γ_2 — отношение n_T/n_{S_1} к моменту прекращения действия возбуждающего импульса, τ_T — среднее время жизни в триплетном состоянии. В формуле (2) время t отсчитывается с момента окончания действия импульса возбуждения (рис. 1, А, Б). Например, на рис. 1, Б $I_m = I_t|_{t=0}$. τ_T вычисляется из уравнения (2) по параметрам кривой релаксации замедленного пропускания. Результаты измерения τ_T приведены в табл. 1.

Для определения $\sigma_{S_1 S_0}$ и $\gamma_2 \sigma_{T_1 T_n}$ необходимо располагать сведениями о n_{S_1} , γ_1 и γ_2 . Величина n_{S_1} для конкретного вещества и конкретных условий возбуждения определялась с помощью градуировочных таблиц. Соответствующая градуировка установки производилась по эталонному раствору родамина 6Ж [4].

Величина γ может быть представлена в виде уравнения

$$\gamma = k_{S_1 T} \int_0^t f(t) dt. \quad (3)$$

Здесь k_{S_1T} — константа скорости $S_1 \rightarrow T$ -перехода; $f(t)$ — безразмерная функция, зависящая от формы возбуждающего импульса и среднего времени жизни молекулы исследуемого вещества в флуоресцентном состоянии — τ_{S_1} . Интеграл

$\int_0^t f(t) dt \equiv a_i$ пропорционален времени накопления молекул в триплетном состоянии в диапазоне $\tau_{S_1} < t < \tau_T$. В стационарном режиме возбуждения ($t \gg \tau_T$) a_i численно равен τ_T . Для моментов времени, когда γ принимает значения γ_1 и γ_2 , значения интеграла оказываются равными соответственно a_1 и a_2 . Эти величины определялись с помощью градуировочных таблиц с учетом соотношений между τ_{S_1} эталонного и исследуемого веществ.

После определения a_2 были вычислены произведения $k_{S_1T} \tau_{T_1T_n} \equiv b$ для всех изучавшихся веществ в исследованном спектральном диапазоне. Спектры произведения $k_{S_1T} \tau_{T_1T_n}$ приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Представляет интерес сравнение полученных нами величин с известными в литературе. Вычисления производились по формуле (4) в предположении,

Таблица 1

Условные обозначения	Вещества	$\eta_{фл}$	τ_{S_1} , нс	$k_{S_1T} \cdot 10^7$, $\frac{1}{\text{с}}$	τ_T , нс	λ_T , нм	$I_{\text{отн}}^{\text{по } [1]}$	$I_{\text{отн}}^{\text{расчтн.}}$	$t_m \cdot 10^7$, $\frac{1}{\text{с}}$
A	9,10-Ди-н-пропил-антрацен	0.44	7.6	7.1	400	457	—	1.4	2.0
B	9,10-Ди-н-бутил-антрацен	0.46	7.4	7.3	360	463	10.0	1.2	2.50
B	9,10-Диаллил-антрацен	0.46	7.5	7.2	300	431	7.0	—	1.30
						455	—	2.0	
Г	9,10-Дифенил-антрацен	0.62	6.2	6.0	420	435	2.0	2.0	0.13
Д	2-Хлор-9,10-дифенил-антрацен	0.55	6.1	7.0	550	439	2.0	2.0	0.12
Е	9,10-ди-п-бромфенил-антрацен	0.62	4.9	8.2	440	439	1.0	1.0	0.19
Ж	9,10-ди-п-толил-антрацен	0.61	5.2	7.9	330	439	1.3	1.8	0.16
З	9,10-Ди-м-толил-антрацен	0.60	5.3	7.8	300	437	2.7	2.7	0.13
И	9,10-Ди-п-анизил-антрацен	0.53	4.5	10.2	250	446	2.0	5.6	0.14

Примечание. При определении люминесцентных характеристик и параметров наведенного обратимого пропускания исследованные толуольные растворы антраценов имели концентрацию $C \approx 10^{-3}$ М.

Таблица 2

Условные обозначения	А			В			Г			Д			И		
	b , $\text{см}^2/\text{с}$	$\sigma_{S_1S_0}^p \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	$\sigma_{S_1S_0}^{\text{эксн}} \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	b , $\text{см}^2/\text{с}$	$\sigma_{S_1S_0}^p \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	$\sigma_{S_1S_0}^{\text{эксн}} \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	b , $\text{см}^2/\text{с}$	$\sigma_{S_1S_0}^p \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	$\sigma_{S_1S_0}^{\text{эксн}} \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	b , $\text{см}^2/\text{с}$	$\sigma_{S_1S_0}^p \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	$\sigma_{S_1S_0}^{\text{эксн}} \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	b , $\text{см}^2/\text{с}$	$\sigma_{S_1S_0}^p \cdot 10^{16} \text{ см}^2$	$\sigma_{S_1S_0}^{\text{эксн}} \cdot 10^{16} \text{ см}^2$
λ , нм															
435	1.10	0.25	—	0.97	0.21	—	0.26	0.33	0.60	0.25	0.32	0.32	0.28	0.38	0.38
440	0.66	0.20	—	0.67	0.16	—	0.29	0.30	0.60	0.27	0.33	0.43	0.31	0.38	0.42
445	0.22	0.11	—	0.16	0.11	—	0.29	0.25	—	0.35	0.29	0.23	0.34	0.37	0.31
450	0.12	0.10	—	0.11	0.12	—	0.33	0.22	—	0.44	0.22	—	0.32	0.35	0.21
455	0.09	0.14	0.09	0.14	0.14	0.12	0.31	0.21	—	0.4	0.21	—	0.22	0.35	—
460	0.05	0.16	0.10	0.07	0.13	—	0.24	0.21	—	0.35	0.21	—	0.20	0.31	—
465	0.04	0.12	—	0.05	0.11	—	0.19	0.21	—	0.26	0.22	—	0.18	0.30	—
470	0.05	0.10	—	0.05	0.10	—	0.14	0.19	—	0.17	0.20	—	0.17	0.25	—

Примечание. $\sigma_{S_1S_0}^p$, $\sigma_{S_1S_0}^{\text{эксн}}$ — сечения соответственно расчетные и определенные экспериментально.

что безызлучательная дезактивация флуоресцентных молекул антрацена происходит преимущественно через их триплетное состояние [2, 5]

$$\sigma_{T_1 T_n} = \frac{b\tau_{S_1}}{1 - \eta_{\Phi A}} \quad (4)$$

В [6] приведен спектр $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения антрацена в бензольном растворе. Этот спектр имеет максимум на длине волны 431 нм. По положению максимума

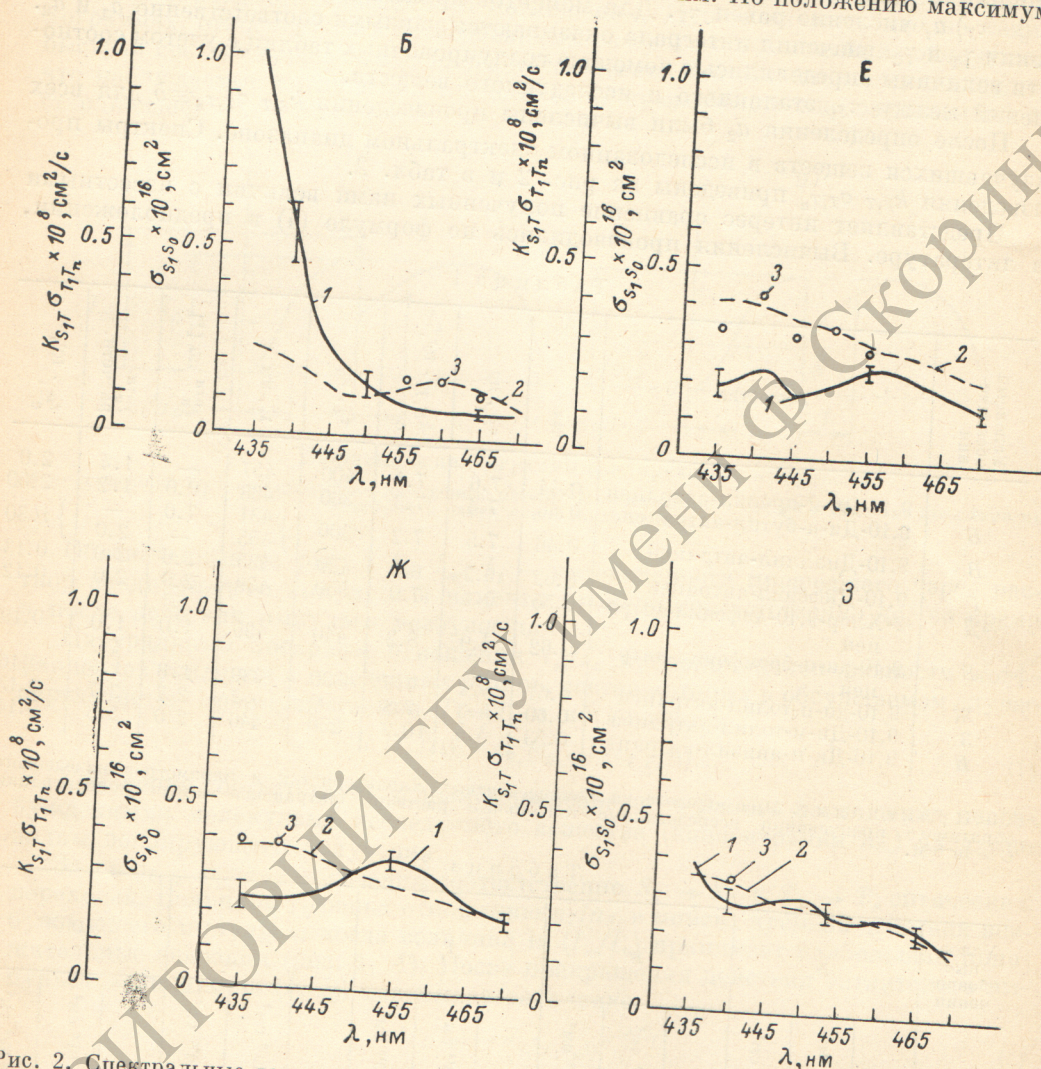


Рис. 2. Спектральные зависимости величин $k_{S,T} \sigma_{T_1 T_n}$ и σ_{S,S_0} ряда толуольных растворов производных антрацена.

1 — спектр $k_{S,T} \sigma_{T_1 T_n}$; 2 — вычисленные по спектрально-люминесцентным характеристикам спектры σ_{S,S_0} ; 3 — σ_{S,S_0} , определенные по экспериментальным данным. Обозначения веществ приведены в таблице 1.

и характеру уменьшения длинноволнового крыла поглощения он похож на полученные нами спектры $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения веществ А, Б, В в толуоле (табл. 2 и рис. 2). Сравнение значений величин $\sigma_{T_1 T_n}$ также показывает их некоторое соответствие. Для антрацена в бензоле, например, на $\lambda = 445$ и 455 нм $\sigma_{T_1 T_n}$ равно соответственно $1.2 \cdot 10^{-17}$ и $0.4 \cdot 10^{-17}$ см² [6]; в исследованных нами растворах (А, Б, В) — соответственно $2.8 \cdot 10^{-17}$ и $1.1 \cdot 10^{-17}$ см². Различие численных значений $\sigma_{T_1 T_n}$ в 2–2.5 раза может быть обусловлено нетождественностью структуры веществ, растворителя, а также условий измерения абсолютных величин. Для веществ Г, Д, Е, Ж, З, И (табл. 2 и рис. 2) такого соответствия по спектральному положению максимума $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения не наблю-

дается. По-видимому, максимум $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения у них в большей степени смещен в коротковолновую область (чем у растворов А, Б, В) [7].

На рис. 2 и в табл. 2 также приведены экспериментально определенные и вычисленные по люминесцентно-спектральным характеристикам значения $\sigma_{S_1S_0}$.¹ Из сравнения этих величин следует, что они в пределах погрешности измерений практически совпадают. Следовательно, в конкретном спектральном диапазоне у исследованных веществ выполняется неравенство $\sigma_{S_1S_0} \gg \sigma_{S_1S_n}$, и наведенное пропускание определяется в основном $T_1 \rightarrow T_n$ поглощением [см. уравнение (1)]. Этот вывод находится в хорошем соответствии с данными работы [7].

Коэффициент усиления растворов в этом случае пропорционален разности $\sigma_{S_1S_0} - \sigma_{T_1T_n} k_{S_1T}$, a_i , что подтверждает высказанные авторами статьи [1] предположения о составе наведенных потерь в толуольных растворах антраценов. Кроме того, результаты нашего исследования позволяют количественно оценить предельные длительности генерации и пороговые мощности накачки в условиях возбуждения гигантским импульсом. Действительно, продолжительность импульса генерации не может превышать время t_m , определяемое условием

$$\sigma_{S_1S_0} = \sigma_{T_1T_n} k_{S_1T} \int_0^{t_m} f(t) dt. \quad (5)$$

Значения t_m , вычисленные по формуле (5), приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что величина t_m для разных веществ принимает значения в диапазоне: $(1 \div 25) \cdot 10^{-8}$ с. Практически такую длительность генерации можно получить при импульсном возбуждении растворов в условиях достаточного превышения над порогом.

Величина порога T_n может быть вычислена по формуле (6)

$$I_n = \frac{K_{\text{пот}}}{D (\sigma_{S_1S_0} - \sigma_{T_1T_n} k_{S_1T} a_1)}. \quad (6)$$

Здесь $K_{\text{пот}}$ — коэффициент всех потерь, кроме учтенных ранее на поглощение возбужденными молекулами; D — оптическая плотность раствора на длине волны накачки. Формула (6) не учитывает возможное просветление раствора на частоте возбуждающего света.

В табл. 1 приведены вычисленные по формуле (6) и измеренные в работе [1] относительные значения I_n всех исследованных нами толуольных растворов антраценов. Самым низкороговым веществом оказался раствор 9,10-ди-п-бром-фенил-антрацена, по отношению к которому и определялись относительные пороги ($I_{\text{отн}}$). Генерационные опыты в [1] проводились по схеме с поперечной накачкой. Кювета размером $0.3 \text{ см} \times 2 \text{ см}$ с раствором плотностью $D_{347 \text{ нм}} = 13 \text{ см}^{-1}$ находилась внутри резонатора, образованного отстоящими друг от друга на расстоянии $L = 5 \text{ см}$ плоскими зеркалами с $R_1 = R_2 = 98\%$. Генерация возбуждалась второй гармоникой рубинового лазера (наибольшая интенсивность накачки — $\approx 1.3 \cdot 10^{25}$ кв/(с·см²), «полуширина» импульса — 20 нс). Вычисления проводились для возбуждающего импульса, форма которого аппроксимировалась равнобедренным треугольником с основанием $\Delta t = 40 \text{ нс}$; $K_{\text{пот}}$ у всех веществ мы считали одинаковыми.

Сравнение относительных порогов по данным [1] и вычисленным нами по спектрально-люминесцентным характеристикам показало достаточно хорошее совпадение $I_{\text{отн}}$ (табл. 1). Наблюдающееся в некоторых случаях расхождение может быть отнесено либо за счет недостаточно корректного определения численного значения a_i [см. формулу (3)], либо за счет других, пока еще полностью не учтенных обстоятельств.

В связи с этим нужно сказать, что в диапазоне применявшихся нами мощностей накачек зависимость интенсивности люминесценции исследованных растворов от интенсивности возбуждения уже заметно нелинейна. Учет простого про-

¹ Авторы пользуются случаем выразить благодарность И. Е. Обыкновенной, Т. В. Веселовой, М. И. Васильевой за предоставление сведений о люминесцентно-спектральных характеристиках исследованных нами растворов.

светления перехода не объясняет этой нелинейности, так как даже в случае максимальной интенсивности возбуждения ($I_{\text{н}} \approx 3.2 \cdot 10^{24}$ кв/(с·см²)) она не превышает 10%. В то же время у веществ Б, Г, Ж нелинейность зависимости люминесценции от возбуждения достигает 20% ÷ 30% при накачках вдвое меньших максимальной. Влияние обнаруженной нами нелинейности на пороговую мощность генерации в явном виде не установлено. Однако при более интенсивных накачках эта нелинейность может заметно осложнять условия оптического усиления.

Литература

- [1] Аристов А. В., Кузин В. А., Черкасов А. С. Опт. и спектр., 1973, т. 35, в. 2, с. 330.
- [2] Черкасов А. С. Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970.
- [3] Аристов А. В., Маслюков Ю. С. Опт. и спектр., 1976, т. 41, в. 2, 419.
- [4] Аристов А. В., Маслюков Ю. С. Опт. и спектр., 1978, т. 45, в. 6, с. 1102.
- [5] Birks J. B. Organic Molecular Photophysics. London—N—Y.—Toronto—Sydney, 1975, vol. 2.
- [6] Compton R. H., Grattan K. T. V., Morrow T. J. Photochem., 1980, v. 14, p. 61.
- [7] Langelaar J. Appl. Phys., 1975, v. 6, p. 61.

Поступило в Редакцию 22 марта 1982 г.