

ГЕНЕРАЦИЯ ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРАМИ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

А. В. Аристов, В. А. Кузин и А. С. Черкасов

Исследована зависимость порога генерации (I_n) от квантового выхода флуоресценции (B) в толуольных растворах 27 производных антрацена. Установлено, что уменьшение B в результате тушения флуоресценции (внутримолекулярного, концентрационного, кислородом) сопровождается приблизительно одинаковым увеличением I_n и при $B \approx 0.5$ наблюдается срыв генерации. Это объяснено возникновением наведенного триплет-триплетного поглощения. Показано удовлетворительное соответствие между экспериментальной зависимостью I_n от B и расчетной, выведенной в предположении о том, что триплетные молекулы, ответственные за наведенное поглощение, образуются с квантовых выходов $(1-B)$.

Из рассмотрения многочисленных данных по генерации вынужденного излучения растворами органических люминофоров следует, что мощностные пороги генерации даже для соединений со сходными абсорбционными и люминесцентными характеристиками могут различаться в широких пределах. Несмотря на важность причин этих различий и, следовательно, факторов, препятствующих развитию генерации в конкретных случаях, публикации в литературе по этим вопросам практически отсутствуют.

Резкая разница в порогах генерации была установлена нами при исследовании различных производных антрацена.¹ Генерация возбуждалась второй гармоникой рубинового лазера (энергия 0.03 Дж, длительность импульса 20 нсек.) при поперечном расположении резонатора (база резонатора 5 см, отражение зеркал 98%). При определении порога генерации энергия импульса варьировалась с помощью нейтральных фильтров. Спектры генерации снимались на спектрографе СТЭ-1. В качестве растворителя использовался толуол. Удаление кислорода из растворов производилось путем откачки их (после замораживания) до давления около 10^{-3} мм рт. ст.

Относительные пороги генерации ($I_n^{\text{отн.}}$) и частоты вынужденного излучения (ν_r)² исследованных соединений, а также значения абсолютных квантовых выходов (B_0) и длительностей (τ_0) флуоресценции в отсутствие тушения, констант концентрационного тушения (K_c) флуоресценции, положения максимумов флуоресценции (ν_f) и выходов флуоресценции (B) растворов, непосредственно использовавшихся для генерационных испытаний, приведены в таблице.³ Величина B вычислялась по выражению Штерна—Фолмера—Вавилова

$$B = \frac{B_0}{1 + K_c [A] + K_q [O_2]}, \quad (1)$$

¹ Факт генерации вынужденного излучения при возбуждении второй гармоникой рубинового лазера ранее был установлен для растворов 9,10-дифенилантрацена [1].

² Общая ширина спектров генерации составляла 2—5 нм. За частоту ν_r принималась частота, соответствующая середине спектра.

³ Значения ν_f , B_0 , τ_0 и K_c для большинства соединений взяты из ранее опубликованных работ [3—5]. Для некоторых соединений они были определены по нашей просьбе И. Е. Обыкновенной, которой мы выражаем свою искреннюю признательность.

Люминесцентные и генерационные характеристики антраценовых соединений
(растворитель — обескислороженный и необескислороженный толуол;
концентрация люминофора в генерационных опытах $5 \cdot 10^{-3}$ М;
знаком O_2 после названия соединения отмечены необескислороженные растворы)

№ п/п	Соединение	ν_{ϕ} , см $^{-1}$	B_0	τ_0 , нсек.	K_{ϕ} , М $^{-1}$	B	ν_T , см $^{-1}$	I_{ϕ}^{OTH}
1	Антрацен (А)	24750	0.29	4.2	—	—	—	—
2	9-н.-Пропил-А	24000	0.72	9.4	79	0.52	—	—
3	9-Фенил-А	23950	0.70	—	39	0.58	—	—
4	9-Винил-А	23200	0.91	10.4	115	0.58	—	—
5	9,10-Диметил-А	23100	0.98	12.5	95	0.66	23000	15
5a	9,10-Диметил-А, O_2	—	—	—	—	0.48	—	—
6	9,10-Диэтил-А	23100	0.98	12.0	18.2	0.90	23100	1
6a	9,10-Диэтил-А, O_2	—	—	—	—	0.56	—	—
7	9,10-ди-н.-пропил-А	23100	0.98	11.5	11.6	0.93	23100	1
7a	9,10-Ди-н.-пропил-А, O_2	—	—	—	—	0.58	—	60
8	9,10-Ди-н.-бутил-А	23100	0.95	11.5	8.7	0.91	23000	1
8a	9,10-Ди-н.-бутил-А, O_2	—	—	—	—	0.57	21600	30
9	9,10-Диаллил-А, O_2	23200	0.86	10.0	13.7	0.54	23200	20
10	9-н.-Пропил-10-н.-про- пенил-А	22200	0.99	—	13	0.94	21900	6
11	9,10-Ди-н.-пропенил-А	21500	0.88	—	13	0.83	—	—
12	9-Метил-10-метокси-А	22900	0.64	10.0	40	0.53	—	—
13	9-Метил-10-метоксиме- тил-А	23400	0.97	—	45	0.79	—	—
14	9,10-Дихлор-А	23000	0.71	10.0	105	0.47	23000	60
15	2-Хлор-9,10-диметил-А	22850	0.92	—	90	0.60	—	—
16	2-Хлор-9,10-ди-н.-про- пил-А	22850	1.00	—	11	0.95	22800	1
17	9,10-Дифенил-А	23150	0.97	7.3	0	0.97	23000	1
17a	9,10-Дифенил-А, O_2	—	—	—	—	0.70	23000	6
18	2-Ацетил-9,10-дифе- нил-А	21500	0.7	—	0	0.7	—	—
19	1-Хлор-9,10-дифенил-А	22700	0.24	—	0	0.24	—	—
20	2-Хлор-9,10-дифенил-А	22850	0.75	—	0	0.75	22800	1
20a	2-Хлор-9,10-дифенил- А, O_2	—	—	—	—	0.54	22800	6
21	2-(α -оксизетил)-9,10-ди- фенил-А	22900	—	—	0	—	22800	1
21a	2-(α -оксизетил)-9,10-ди- фенил-А, O_2	—	—	—	—	—	22800	6 **
22	9,10-Ди-н-бромфенил-А	23000	0.91	—	0	0.91	22800	1
22a	9,10-Ди-н-бромфенил- А, O_2	—	—	—	—	0.69	22800	3
23	9,10-Ди-н-толил-А	23000	0.93*	—	0	0.93*	22800	1
23a	9,10-Ди-н-толил-А, O_2	—	—	—	—	0.73*	22800	6
24	9,10-Ди-м-толил-А	23150	0.84*	—	0	0.84*	23000	1
24a	9,10-Ди-м-толил-А, O_2	—	—	—	—	0.64*	23000	8
25	9,10-Ди-о-толил-А, O_2	23400	0.8*	—	—	0.6*	23400	8 ***
26	9,10-Ди-н-анизил-А	22500	0.78*	—	0	0.78*	22400	1
26a	9,10-Ди-н-анизил-А, O_2	—	—	—	—	0.55*	22400	6
27	9,10-Ди-о-анизил-А, O_2	23400	0.78*	—	0	0.56*	23400	12 ***

* Данные для этанола.

** При последовательном повторении импульсов накачки порог быстро повышается.

*** Концентрация $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ М из-за плохой растворимости люминофора.

где $[A]$ и $[O_2]$ — соответственно концентрации люминофора и молекулярного кислорода в растворе, а K_q — константа тушения флуоресценции кислородом, вычисляющаяся по известным значениям τ_0 и величине абсолютной константы тушения кислородом q ($K_q = q \tau_0$), которая для антраценовых соединений без большой ошибки может быть принята равной $3 \cdot 10^{10}$ сек. $^{-1}$ [2, 3].

Из таблицы видно, что положение ν_T практически совпадает с положением ν_{ϕ} у производных антрацена с алкильными заместителями, у хлорантраценов и у арилзамещенных, имеющих замещающую группу в o -положении фенильного кольца и несколько смещено в длинноволновую область (на 150—400 см $^{-1}$) у остальных диарилзамещенных и пропилпро-

пенилантрацена. Следует отметить, что спектры флуоресценции соединений первой группы имеют хорошо выраженную колебательную структуру (ν_{ϕ} в этом случае — положение второй, считая с коротковолновой стороны спектра, колебательной полосы), а у соединений второй группы она в значительной степени размыта [6, 7]. Сильно смещено (на 1500 см^{-1}) положение ν_r только у необескислороженного раствора дибутилантрацена, у которого оно совпадает с положением третьей, а не второй, колебательной полосы спектра флуоресценции. Однако и это соединение при удалении из раствора кислорода (что приводит к существенному понижению порога генерации) начинает генерировать с ν_r , совпадающей с ν_{ϕ} .

Наиболее низкие пороги генерации (аналогичные порогу генерации толуольного раствора дифенил—оксазолбензола — ROROR, а) были

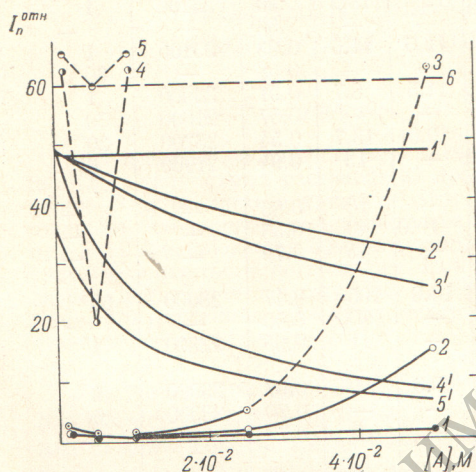


Рис. 1. Концентрационные зависимости относительных порогов генерации и абсолютных квантовых выходов производных антрацена.

1 и 1' — дифенил-А; 2 и 2' — ди-н-пропил-А; 3 и 3' — диэтил-А; 4 и 4' — диметил-А; 5 и 5' — дихлор-А (1—5 — пороги, 1'—5' — выходы флуоресценции); 6 — максимальная интенсивность света накачки. Растворитель — обескислороженный толуол. Зависимость $I_n^{\text{отн}}$ от концентрации приведена, как и в последующих расчетах, с учетом концентрационного изменения оптической плотности раствора в спектральной области накачки.

получены для обескислороженных растворов димезоарилантраценов (соединения 17, 20—25 в таблице) и некоторых димезоалкилантраценов (соединения 6—8, 16). Для всех них характерно высокое значение B_0 (0.8—1.0) и отсутствие или относительно незначительная величина концентрационного тушения флуоресценции, т. е. высокое значение (0.8—1.0) выхода флуоресценции (B) раствора, использовавшегося для генерационных испытаний. Если же величина B имеет значение меньше 0.5—0.6 вследствие или концентрационного тушения, или из-за малого значения B_0 , или из-за суммарного влияния обеих причин, то генерация в условиях наших опытов не возбуждалась.

Влияние концентрационного тушения флуоресценции на порог генерации вынужденного излучения иллюстрирует рис. 1. Из этого рисунка видно, что у дифенилантрацена, флуоресценция которого концентрационно не тушится, $I_n^{\text{отн}}$ в большом интервале концентраций (10^{-3} — $5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$) почти не изменяется.

У веществ же, для которых характерно концентрационное тушение, при повышении концентрации начиная с некоторого ее значения, наблюдается резкое возрастание порога, причем это возрастание начинается при тем меньших концентрациях, чем больше величина K_e люминофора. У рассматриваемых соединений значения B_0 приблизительно одинаковы (см. таблицу) и наблюдаемые концентрационные зависимости $I_n^{\text{отн}}$ могут быть связаны непосредственно с концентрационными изменениями B . Так, например, при концентрации $5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ последовательному уменьшению B у дифенилдипропил- и диэтилантраценов (0.97, 0.62, 0.51) соответствует и возрастание в том же порядке величины $I_n^{\text{отн}}$ (1, 15 > 60), а диметил- и дихлорантрацены, у которых K_e наиболее высоки (95 и 105 М^{-1} соответственно), уже при концентрациях $> 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в наших условиях вообще не генерируют.⁴

⁴ Следует отметить, что при концентрации $5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ в свечении диалкилантраценов заметную долю составляет флуоресценция эксимеров [4], квантовый выход которой составляет 0.11 у дипропилантрацена и 0.27 у диметилантрацена. Однако генерация в области эксимерной полосы нами не наблюдалась.

Резкое повышение порога генерации наблюдается и в том случае, когда из растворов не удаляется молекулярный кислород (см. таблицу). Этот факт также может быть связан с уменьшением выходов флуоресценции, которые у антраценовых соединений с B_0 , близким к единице, падают в растворах, насыщенных воздухом, в 1.3—1.5 раза [2, 3].

Зависимость порогов генерации от выходов флуоресценции исследованных растворов представлена на рис. 2, причем на этом рисунке приведены данные как для растворов, флуоресценция которых частично потушена вследствие внутримолекулярного тушения, так и для растворов, флуоресценция которых потушена концентрационно или кислородом. Несмотря на значительный разброс точек, что может быть связано как с ошибками в определении $I_{\text{огн.}}$ и B , так и с неидентичностью влияния на порог разных способов тушения и с определенной спецификой самих люминофоров, основная тенденция проявляется достаточно отчетливо. Она заключается в том, что значение порога генерации вынужденного излучения растворами антраценовых соединений стремится к бесконечности при понижении абсолютного выхода флуоресценции до некоторой определенной величины, значительно большей нуля (~ 0.5). В то же время из простых теоретических соображений следует, что в отсутствие осложняющих обстоятельств порог должен быть обратно пропорционален выходу и стремиться к бесконечности при B , стремящемся к нулю. Следовательно, при обсуждении соотношений между порогом генерации и выходом флуоресценции у антраценовых соединений тушение флуоресценции нужно рассматривать не просто как безызлучательный переход в основное состояние, а как образование (возможно, с некоторой вероятностью) продуктов, присутствие которых препятствует генерации. Поскольку определяющее влияние на порог оказывает величина, а не способ тушения, естественно полагать, что в результате внутримолекулярного и концентрационного тушения и тушения кислородом образуется один и тот же продукт и приблизительно с одинаковой вероятностью.

Этим продуктом могут являться триплетные молекулы. Так, рядом люминесцентных и фотохимических исследований ранее было установлено, что у антраценовых соединений они образуются при всех трех рассматриваемых видах тушения,⁵ и их спектры поглощения расположены в той же области, на которую приходятся и частоты генерируемого вынужденного излучения [8].

Рассмотрим, дает ли возможность учет изложенных предположений получить аналитическое выражение, согласующееся с экспериментальной зависимостью $I_{\text{огн.}}$ от B .

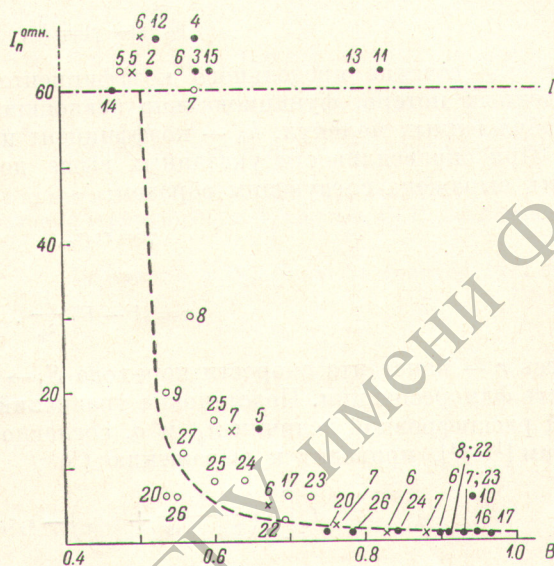


Рис. 2. Зависимость относительных порогов генерации от выхода флуоресценции у производных антрацена.

Точки — обескислороженные растворы ($5 \cdot 10^{-3}$ М); кружки — необескислороженные растворы ($5 \cdot 10^{-3}$ М); крестики — обескислороженные растворы концентрации $> 5 \cdot 10^{-3}$ М. Растворитель — толуол. Числа над знаками — номера соединений в таблице (см. текст). Штриховая линия — расчетная кривая.

⁵ Подробнее этот вопрос рассмотрен, в частности, в работе А. С. Черкасова [3].

Допущения, которые нужно сделать при этом рассмотрении, следующие:

1) величина $1-B$ равна квантовому выходу образования триплетных молекул;

2) время жизни триплетных молекул τ_T и молекулярное сечение триплет-триплетного поглощения ε_T при частоте ν_T одинаковы для всех исследованных антраценовых соединений;

3) величины ν_T и полуширины полос флуоресценции $\Delta\nu$ одинаковы для всех исследованных антраценовых соединений,

4) все потери в резонаторе, кроме потерь вследствие триплет-триплетного поглощения одинаковы для всех исследованных антраценовых соединений.

Ранее было показано [9] что для стационарного режима генерации справедливо уравнение

$$n_\Phi (\sigma - \gamma) = k_0, \quad (2)$$

где σ — сечение предельного коэффициента усиления, γ — фактор наведенных потерь, функционально зависящих от n_Φ , n_Φ — концентрация возбужденных молекул, k_0 — коэффициент потерь в резонаторе.

При справедливости указанных выше допущений величина γ может быть выражена следующим образом:

$$\gamma = r \varepsilon_T \tau_T, \quad (3)$$

где

$$r = (1-B) \frac{1}{\tau_\Phi} \quad (4)$$

Здесь r — константа скорости перехода $S_1 \rightarrow T$ и τ_Φ — средняя длительность флуоресценции. Подстановка уравнений (3) и (4) в (2) с одновременной расшивкой величин n_Φ и σ , согласно ранее опубликованным работам [10, 11], приводит к выражению (5)

$$I_\Pi \left[B \left(\frac{1}{8\pi\nu_T^2 \Delta\nu} + \varepsilon_T \tau_T \right) - \varepsilon_T \tau_T \right] = \frac{k_0}{D_l}, \quad (5)$$

где D_l — оптическая плотность генерирующего раствора на единице длины в спектральной области накачки; I_Π — пороговая квантовая освещенность оптической накачки; ν — скорость света в генерирующем растворе.

Принимая значение I_Π при $B=1$ за единицу для относительной величины пороговой накачки $I_\Pi^{\text{отн.}}$, получаем выражение (6)

$$I_\Pi^{\text{отн.}} = \frac{M}{B(M + \varepsilon_T \tau_T) - \varepsilon_T \tau_T}, \quad (6)$$

где

$$M = \frac{1}{8\pi\nu_T^2 \Delta\nu}.$$

При

$$B = B_\Pi = \frac{\varepsilon_T \tau_T}{M + \varepsilon_T \tau_T} \quad (7)$$

знаменатель в этом выражении равен нулю и, следовательно, генерация вынужденного излучения становится невозможной. При подстановке в уравнение (6) значения M , найденного из выражения (7), оно принимает вид простой зависимости $I_\Pi^{\text{отн.}}$ только от значения квантового выхода флуоресценции B

$$I_\Pi^{\text{отн.}} = \frac{1 - B_\Pi}{B - B_\Pi}. \quad (8)$$

Вычисленная по (8) зависимость $I_\Pi^{\text{отн.}}$ от B при $B_\Pi=0.5$ представлена на рис. 2. Из этого рисунка видно, что хотя выражение (8) выведено при весьма грубых допущениях, оно вполне удовлетворительно передает об-

щий характер расположения экспериментальных точек. Это указывает, очевидно, на то, что для многих из исследованных систем сделанные выше допущения отражают их реальные свойства.

Литература

- [1] I. Mueer, I. Itzkan, E. Kierstead. Nature (Engl.), 225, № 5232, 544 1970.
- [2] Т. М. Вембер, Л. А. Киянская, А. С. Черкасов. ЖОХ, 33, 2342, 1963.
- [3] А. С. Черкасов. Молекулярная фотоника. Изд. «Наука», 1970.
- [4] А. С. Черкасов, Н. С. Базилевская. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1284, 1965.
- [5] А. С. Черкасов, И. Е. Обыкновенная. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1419, 1968.
- [6] А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 7, 326, 1959.
- [7] А. С. Черкасов. ДАН СССР, 125, 848, 1959.
- [8] И. А. Жмырева, В. П. Колобков, С. В. Волков. Опт. и спектр., 20, 304, 1966.
- [9] А. В. Аристов, В. А. Кузин. Опт. и спектр., 32, 115, 1972; А. В. Аристов, Е. Н. Викторова, В. А. Кузин. Тезисы докл. XVII Всес. съезда по спектр., Минск, 1971: Лазерная спектроскопия и спектроскопия твердого тела.
- [10] А. В. Аристов, Б. Я. Свешников. ДАН СССР, 141, 586, 1961.
- [11] Методы расчета оптических квантовых генераторов, т. 1, под ред. Б. И. Степанова, Минск, 1966.

Поступило в Редакцию 21 февраля 1972 г.