

УДК 535.34+621.373 : 535 : 539.19

### ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЭФФЕКТИВНО ГЕНЕРИРУЮЩИХ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. М. Болотъко, В. В. Грузинский, В. И. Данилова и Т. Н. Копылова

Показано, что триплет-триплетное поглощение, часто сильно влияющее на осуществление генерации излучения на органических соединениях, незначительно в области усиления изученных производных бензоксазола и велико у производных оксазола. Использование этих соединений позволило также получить для более короткой ультрафиолетовой области спектра хорошо просветляющиеся активные среды. Обнаружено интенсивное резонансное вынужденное комбинационное рассеяние света на таких средах при комнатной температуре.

Выяснение возможности расширения области использования органических соединений, наиболее эффективно генерирующих в ультрафиолетовой области спектра, связано прежде всего с определением малоизученных вредных потерь. Так производные оксазола генерируют излучение только при ламповой накачке короткой длительности менее сотни наносекунд [1]. Однако сведения о Т-Т поглощении этих соединений недостаточны, а для производных бензоказола, генерирующих в настоящее время в наиболее коротковолновой области спектра [2], они практически отсутствуют. Не выяснена окончательно роль триплетных состояний в возможности осуществления генерации излучения при возбуждении сложных молекул электронным ударом. Поэтому актуален поиск генерирующих органических соединений с низким значением коэффициента Т-Т поглощения  $\epsilon_T$ .

В настоящей работе изучены параметры триплетного состояния и обсуждено их влияние на генерацию излучения производными оксазола и бензоксазола в необескислороженных растворах при комнатной температуре. Исследование проведено на описанной ранее экспериментальной установке [3]. Заселение триплетного состояния осуществлялось в результате интеркомбинационной конверсии молекул, возбужденных в синглетное состояние излучением второй гармоники лазера на рубине ( $\lambda_v = 347$  нм). Пропускание зондирующего излучения возбужденным образцом измерялось фотоэлектрически. Длительность

Соединение	Растворитель	$\lambda_{фл\ max}$ , нм	$\lambda_r$ max, нм	$\lambda_{T\ max}$ , нм	$\epsilon_T$ , л · моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\tau_T$ , нс
2-DPBo	циклогексан	362	361.7	—	—	—
		382	380.5	—	—	—
2- $\alpha$ NBo BoPBo	пентан	360	363.4	460	2500	700
	толуол	370	372	530	24200	520
BPO	пентан	387	388	480	18600	480
		383	382.5	540	71500	350
	402	402.3				
	диоксан	392.5	392	530	61000	620
410		409				



импульса возбуждающего излучения по полуширине составляла около 20 нс, зондирующего излучения — 0.8 мкс. Регистрация  $T$ - $T$  поглощения осуществлялась во временном интервале  $200 \div 700$  нс после возбуждения молекул. Пропускание исследуемого образца на длине волны возбуждающего излучения контролировалось с помощью системы коаксиальных фотоэлементов. Точность измерений коэффициента поглощения  $\varepsilon_T$  —  $250 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , времени жизни триплетного состояния  $\tau_T$  — 10%. Изучались 2-дифенилбензоксазол (2-ДРВо), 2-( $\alpha$ -нафтил)бензоксазол (2- $\alpha$ НВо), 1,4-ди(бензоксазол-2'-ил) бензол (ВоРВо) и 2-бифенилил-5-фенилоксазол (ВРО).

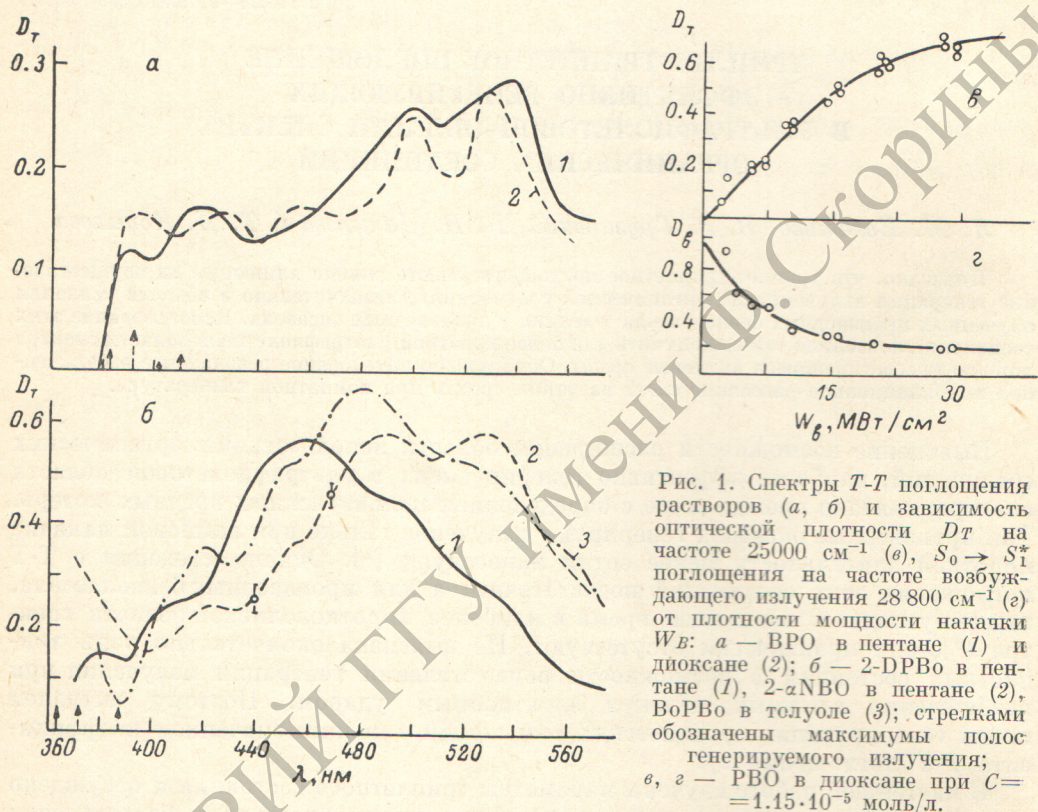


Рис. 1. Спектры  $T$ - $T$  поглощения растворов (а, б) и зависимость оптической плотности  $D_T$  на частоте  $25000 \text{ см}^{-1}$  (с),  $S_0 \rightarrow S_1^*$  поглощения на частоте возбуждающего излучения  $28\,800 \text{ см}^{-1}$  (г) от плотности мощности накачки  $W_0$ : а — ВРО в пентане (1) и диоксане (2); б — 2-ДРВо в пентане (1), 2- $\alpha$ НВо в пентане (2), ВоРВо в толуоле (3); стрелками обозначены максимумы полос генерируемого излучения; в, г — ВРО в диоксане при  $C = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .

На рис. 1 представлены спектры  $T$ - $T$  поглощения изученных соединений, а в таблице основные сведения о параметрах триплетного состояния, генерации и флуоресценции. Обращает на себя внимание прежде всего то, что максимальное  $T$ - $T$  поглощение для обоих классов соединений находится вне области усиления. Это согласуется с теоретическим определением параметров триплетного состояния [4, 5]. В то же время  $\varepsilon_T$  производных бензоксазола значительно меньше в области генерации, чем у производных оксазола. Например, получить спектр  $T$ - $T$  поглощения растворов 4-(5-трет-бутилбензоксазол-2-ил)-4-фенилстильбена, генерирующего с  $\lambda_{g \text{ max}} = 414$  и  $434 \text{ нм}$  в циклогексане [2], не удалось, так как это соединение обладает настолько интенсивной суперлюминесценцией, что ее не удалось устранить. Это, наряду с более высокой фотохимической устойчивостью первых соединений [2, 4] и более широкой спектральной областью генерации ( $\lambda_{g \text{ max}} = 327 \div 472 \text{ нм}$ ) [2, 6], показывает, что они более перспективны для квантовой электроники.

Генерация излучения изученных соединений осуществляется на двух полосах [2, 7]. Это представляет интерес для дальнейшего изучения формирования многополосной генерации. Положение максимумов полос генерации для всех соединений соответствует положению максимумов в спектре флуоресценции (таблица). В случае ВРО в диоксане (накачка излучением второй гармоники рубинового лазера)  $\lambda_{g \text{ max}1}$  интенсивной коротковолновой полосы попадает в область более сильного  $T$ - $T$  поглощения (рис. 1, а, спектр 2), чем для



менее интенсивной длинноволновой (соотношение  $\epsilon_1/\epsilon_2=1.17$ ), а соотношение интенсивностей максимумов в спектре предельного усиления почти соответствует интенсивности полос генерации при используемых длительностях накачки  $t_n$ . Спектр  $T$ - $T$  поглощения ВРО в целом мало изменяется при переходе от пентана к диоксану, в нем сохраняются основные максимумы, близки  $\epsilon_T$ . В то же время спектр флуоресценции смещается более значительно и  $\lambda_{T \max}$  следует за  $\lambda_{fl \max}$ . Следовательно, первичную роль в формировании спектров генерации определяет структура в спектре предельного усиления. Влияние  $T$ - $T$  поглощения накладывает дополнительные условия на интенсивность генерации и положение контура. Можно ожидать, как и для других соединений этого класса [8], стабильного развития полос генерации во времени. Для ВРО в пентане  $\epsilon_1/\epsilon_2=0.23$ , что может влиять на заметное уменьшение интенсивности генерации на  $\lambda_{T \max 2}$  (рис. 1, а, спектр 1). У производных бензоксазола в области генерации  $T$ - $T$  поглощение мало и положение  $\lambda_{T \max}$  соответствует  $\lambda_{fl \max}$ , а для ВоРВо в толуоле  $\lambda_{T \max}$  удачно совпадает с небольшим значением  $\epsilon_{T \min}$ . В этом случае для накачки использовалось излучение ХеСl\* лазера с  $t_n=7$  нс.

Учитывая отмеченные выше особенности  $T$ - $T$  поглощения бензоксазолов представляет интерес рассмотреть энергетические возможности генерации, связанные с удлинением  $t_n$ . Наиболее доступной при имеющихся спектральных данных является оценка величины  $t_{пред}$ , характеризующей фронт нарастания импульса, при котором можно достичь порог генерации при максимально возможной энергии накачки [9, 10], либо временной интервал генерации с учетом  $T$ - $T$  поглощения. При  $t_n > t_{пред}$   $T$ - $T$  поглощение заметно сказывается на осуществлении генерации.

Для растворов РОРОР  $t_{пред} \leq 70$  нс [10], что определяет их генерационную способность только при коротких  $t_n$  специальных ламп [1]. Для растворов ВРО, являющегося наиболее эффективным соединением в области 375–420 нм [7],  $t_{пред}$  составляет десятки нс и сопоставимо с  $t_n$ . Поэтому, вероятно, и сказываются потери  $k_T$  на интенсивности второй полосы генерации. Более того, для ВРО в пентане отношение сечений предельного усиления  $\sigma_{S*}$  и  $T$ - $T$  поглощения  $\sigma_T$  в области генерации меньше 1 ( $\sigma_{S*}/\sigma_T \approx 0.8$ ), а в диоксане для второй полосы генерации  $\sigma_{S*}/\sigma_T=0.75$ , что свидетельствует о необходимости рассмотрения произведения населенностей состояний на их сечение. Для 2-ДРВо (рис. 1, б) в области генерации не удалось измерить  $\epsilon_T$  из-за малой величины, следовательно,  $t_{пред}$  велико. У ВоРВо  $\sigma_{S*}/\sigma_T \approx 21$  и  $t_{пред} > 500$  нс. В то же время у нафтилзамещенного бензоксазола 2- $\alpha$ НВо из-за большого  $\epsilon_T$  оценка дает значение  $t_{пред} \approx 30$  нс. В газовой фазе для РОРОР вследствие уменьшения  $\epsilon_T$   $t_{пред}$  увеличилось до 250 нс, что весьма возможно и для изученных бензоксазолов. Поэтому производные бензоксазола перспективны для использования в условиях обычной ламповой накачки в различных агрегатных состояниях, а также при электронном возбуждении [11].

Производные бензоксазола позволяют расширить спектральную область просветляющихся активных сред. По мере увеличения плотности мощности возбуждающего излучения на частоте  $\nu_b=32470$  см<sup>-1</sup> наблюдалось значительное уменьшение оптической плотности  $D_b$  поглощения. На рис. 1, з приведена такая зависимость для ВРО в диоксане. Возрастание оптической плотности  $T$ - $T$  поглощения  $D_T$  (рис. 1, в) также сопровождается уменьшением  $D_b$  на частоте  $\nu_b=28800$  см<sup>-1</sup>. Значение  $D_b$  регистрировалось в момент времени, соответствующий максимуму импульса возбуждающего излучения, прошедшего через раствор. Значения  $D_T$  также соответствуют указанному моменту времени. Таким обра-

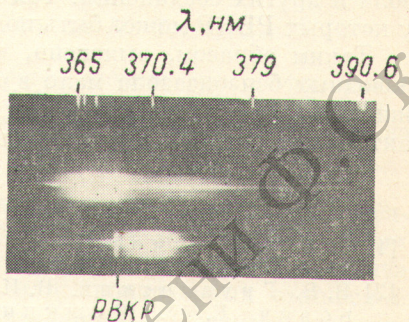


Рис. 2. Спектры генерации и линии RBKP 2-ДРВо в пентане (1) и циклогексане (2).



зом, накопление молекул в триплетном состоянии приводит к просветлению вещества на частоте возбуждающего излучения:  $D_v$  уменьшается в 2÷7 раз в зависимости от вещества.

Отметим интересную особенность изученных бензоксазолов. При возбуждении 2-ДРВо  $\lambda_n=347$  нм обнаружена линия резонансного вынужденного комбинационного рассеяния (РВКР) с частотой  $\omega \approx 1610$  см<sup>-1</sup> (рис. 2). Ранее линии РВКР были обнаружены у производных оксазола и оксадиазола в широком диапазоне температур и показано, что в отличие от известного рассеяния через возбужденное состояние в данном случае оно осуществляется через нижнее электронное состояние [12, 13]. Данные по СКР [14] показывают, что у производных бензоксазола спектр СКР менее интенсивен и наиболее интенсивная линия находится в области 1604÷1620 см<sup>-1</sup>. Характерно, что в обоих используемых растворителях эта линия попадает и усиливается в разных частях полосы генерации и при комнатной температуре более интенсивна, чем у производных оксазола и других соединений. Тем самым найден класс органических соединений, у которых РВКР может быть получено в обычных условиях эксперимента.

Таким образом, выяснено, что триплет-триплетное поглощение ряда производных бензоксазола мало в области генерации, что наряду с другими положительными свойствами делает этот класс органических соединений хорошими активными средами в растворах и парах для широкой области спектра.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Г. А. Абакумов, В. В. Фадеев, Р. В. Хохлов, П. А. Симонов. Spectr. Letters, 8, 651, 1975.
- [2] В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, П. И. Петрович, Е. Ю. Шишкина. Квант. электрон., 7, 1180, 1980.
- [3] Л. М. Болотько. Автореф. канд. дисс., Минск, 1978.
- [4] О. К. Базыль, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Мейер. Опт. и спектр., 48, 262, 1980.
- [5] В. В. Грузинский, Н. М. Палтарак, П. И. Петрович. Ж. прикл. спектр., 19, 329, 1973.
- [6] Т. Н. Копылова, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, В. Ф. Тарасенко, А. И. Федоров, К. М. Дегтяренко, Е. М. Вернигор. Ж. прикл. спектр. 30, 803, 1979.
- [7] В. В. Грузинский, В. А. Сучков. Ж. прикл. спектр., 31, 257, 1979.
- [8] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, Н. М. Палтарак. Квант. электрон., 1, 1411, 1974.
- [9] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. Z. Moruzzi, E. C. Hammond. J. Chem. Phys., 48, 4726, 1968.
- [10] В. В. Грузинский, Т. Г. Станева. Ж. прикл. спектр., 29, 614, 1978.
- [11] Л. А. Баркова, В. В. Грузинский, П. И. Петрович, Е. Ю. Шишкина. Ж. прикл. спектр., 31, 650, 1979.
- [12] В. В. Грузинский, Н. М. Палтарак. Квант. электрон., 2, 2003, 1975.
- [13] Н. М. Палтарак, В. В. Грузинский. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2378, 1975.
- [14] В. В. Грузинский, Н. М. Палтарак. Ж. прикл. спектр., 24, 829, 1976.

Поступило в Редакцию 15 октября 1980 г.