

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ПОТУШЕННЫХ ПОСТОРОННИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

К. ЧЕРНАИ\*, Б. РАЦ, Л. КОЗМА и Ж. БОР  
*Институт экспериментальной физики Университета  
им. А. Йозефа г. Сегед*

Исследовалась генерация сильно потушенных растворов красителей. Экспериментальные результаты показывают, что изменение выхода люминесценции и порог генерации меняются разным образом с ростом концентрации тушителя, а энергия генерации пропорционально меняется с квантовым выходом люминесценции. На основе экспериментальных данных рассматривается механизм тушения посторонними веществами.

Как известно, некоторые вещества сильно влияют на флуоресценцию растворов сложных молекул. Вследствие процессов тушения уменьшается заселенность возбужденного синглетного состояния, уменьшается квантовый выход и время затухания флуоресценции, поэтому сильно меняются условия генерации. В последнее время показано [1], что тушители уменьшают потери, связанные с  $S_1^* \rightarrow S_n^*$  переходами, однако не ожидали генерацию сильно потушенных растворов. Мы провели эксперименты для изучения тушения люминесценции и генерации растворов флуоресцеина и родамина 6Ж. Для поперечной накачки раствора мы использовали азотный лазер, разработанный нами [2]. Длительность импульса накачки была 6 нсек, энергия 1,5 мдж. Активный раствор находился в широкополосном резонаторе. Люминесцентные характеристики растворов определялись спектрофотометрическими методами [3], а суммарная по спектру энергия генерации измерялась микрокалориметром [4].

Рис. 1 показывает зависимость выхода люминесценции и к. п. д. генерации от концентрации тушителя ( $KJ$ ). Видно, что с ростом концентрации тушителя квантовый выход люминесценции и к. п. д. генерации изменяются приблизительно параллельно и что генерируют и те растворы у которых квантовый выход уменьшается на порядок.

На рис. 2 представлены спектры генерации родамина 6Ж при разных концентрациях тушителя. Спектральная область генерации в начале только сужается с ростом концентрации тушителя, а дальнейшее увеличение концентрации сопровождается не только сужением спектра, но и селективным изменением потерь, из-за чего спектр генерации смещается в область больших частот. У растворов флуоресцеина наблюдается только сужение спектральной области генерации.

\* Кафедра физики и химии Пединститута, г. Суботица, Югославия

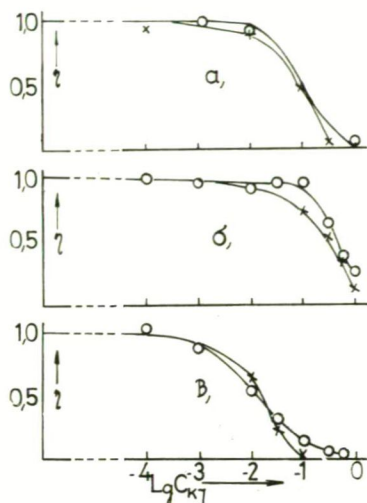


Рис. 1. Зависимость выхода люминесценции (кружки) и к. п. д. генерации (крестики) от концентрации тушителя: а — флуоресцеин в воде, б — флуоресцеин в этаноле, в — родамин 6Ж в этаноле.

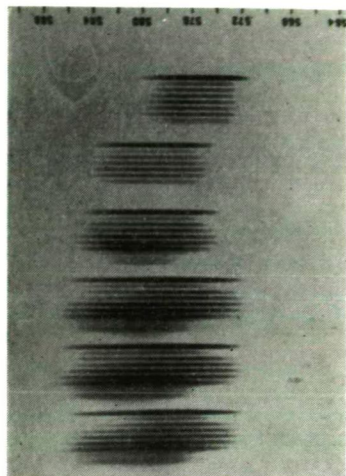


Рис. 2. Спектры генерации родамина 6Ж при разных концентрациях тушителя

По теории квазистационарной генерации связь между энергиями генерации и накачки определяются следующим соотношением

$$E_G = E_H \frac{\nu_G}{\nu_H} \left( 1 - \frac{1}{x} - \frac{\ln x}{x} \right) \frac{K_{\Pi}}{K_{\Pi} + \varrho} \quad (1)$$

где  $E_G$  и  $\nu_G$  — энергия и частота генерации,  $E_H$  и  $\nu_H$  — энергия и частота накачки,  $x$  — число порогов,  $K_{\Pi}$  и  $\varrho$  — коэффициенты полезных и вредных потерь. Очевидно, при больших значениях  $x$ ,  $E_G$  становится линейной функцией  $E_H$ , а крутизна соответствующих кривых определяется коэффициентами потерь. Определяя зависимость энергии генерации от энергии накачки можно получить информацию об изменении порога генерации и о возрастании суммарных по спектру потерь. Соответствующие кривые, полученные нами для флуоресцеина и родамина 6Ж, приведены на рис. 3.

Экстраполяция этих линейных кривых к оси  $E_H$  позволяет определить приблизительное значение пороговой энергии накачки. Как видно, тушение не вызывает значительного изменения значения порога. Исходя из того, что зависимость  $E_G$  от  $E_H$  почти линейная, мы считали допустимым дать изменения вредных потерь с помощью крутизны кривых. По этой оценке вредные потери в потушенных растворах, по сравнению с вредными потерями в непотушенном растворе изменяются в соответствии с данными таблицы, которые показывают, что у сильно потушенных растворов значение  $\varrho$  достигает сравнительно большого значения.

Исследование генерации потушенных растворов родамина 6Ж проводилось нами также при ламповой накачке. Оказалось, что уже при небольших концент-

рациях тушителя порог генерации возрастает и выходная энергия генерации уменьшается в значительной мере. Генерация наблюдалась лишь до концентрации тушителя  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В то же время, тушение люминесценции при той же концентрации тушителя практически не наблюдается. Как видно на рис. 1 значение относительного квантового выхода составляет примерно 97%.

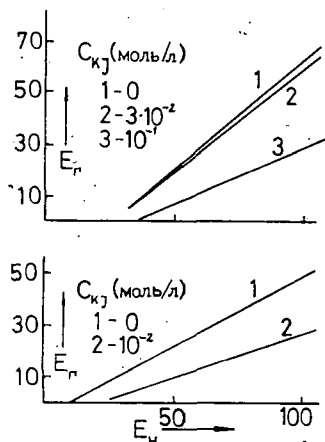


Рис. 3. Зависимость энергии генерации от энергии накачки при разных концентрациях тушителя: а — флуоресцеин в воде, б — родамин 6Ж в этаноле

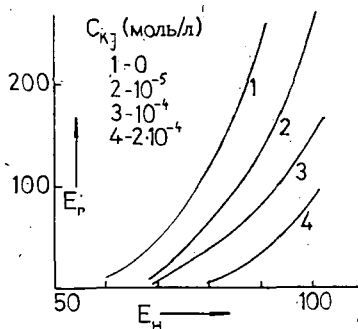


Рис. 4. Зависимость энергии генерации родамина 6Ж от энергии ламповой накачки при разных концентрациях тушителя. Растворитель этанол

На рис. 4 представлена зависимость энергии генерации от энергии ламповой накачки. С ростом концентрации тушителя порог генерации увеличивается значительно быстрее, чем при накачке азотным лазером. Кроме того, зависимость  $E_r$  от  $E_n$  нелинейная. Это свидетельствует о том, что генерация происходит вблизи порога.

Исходя из наших экспериментальных результатов, и из общеизвестного факта, что посторонние тушители практически не влияют на поглощение молекул красителя, мы пришли к следующему выводу.

При накачке азотным лазером, то есть при накачке наносекундными импульсами, в потушенном растворе создается такая же инверсия как и в непотушенном растворе. Следовательно, усиление света в обоих случаях происходит при тех же условиях. Из-за этого порог и генерация приблизительно одинаковые. Значительное тушение развивается после актов поглощения во время наступления генерации, что приводит к уменьшению энергии генерации.

При накачке длинными световыми импульсами с относительно большим временем нарастания (ламповая накачка) к достижению инверсии в значительной мере развивается и тушение. Вследствие этого, тушение существенно влияет не только на энергию, но и на порог генерации.

На основе этих выводов можно сказать, что параметры генерации ухудшаются главным образом из-за тех процессов тушения, которые развиваются достаточно быстро, то есть которые развиваются в интервале времени соиз-

меримым со временем нарастания заселенности верхнего лазерного уровня. Иначе говоря; не только степень уменьшения квантового выхода люминесценции, но и время процессов тушения играют существенную роль при генерации лазеров на красителях.

#### Литература

- [1] *Гладченко, Л. Ф., А. Д. Дастко, Л. Г. Пикулук*: Материалы Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений», МИНСК, стр. 114 (1975).
- [2] *Кечкемети, И., Б. Рац, Ж. Бор, Л. Козма*: Acta Techn. Hung. 80, 55 (1975).
- [3] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma*: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 17 (1961).
- [4] *Dombi, J., L. Gáti, I. Ketskeméty, I. Szalma, L. Vize*: Acta Phys. et Chem. Szeged 16, 3 (1970).

#### INVESTIGATION OF LASING ACTION OF QUENCHED DYE SOLUTIONS

*K. Csernai, B. Rácz, L. Kozma and Zs. Bor*

The lasing action of strongly quenched dye solutions was investigated. Experimental results showed, that the quantum yield of luminescence and the laser threshold did not change alike, as the concentration of the quenching material was increased. The decrease in laser energy was proportional to the decrease of quantum yield. The mechanism of quenching was analysed on the basis of experimental results.