

# МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА НА ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА РОДАМИНА 6Ж ПРИ ЛАМПОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. Н. РУБИНОВ,\* И. КЕЧКЕМЕТИ, М. М. АСИМОВ\*  
и Л. КОЗМА

*Институт экспериментальной физики Университета  
им. А. Йожефа, г. Сегед*

В работе используется лазерный метод для изучения влияния циклооктатетраена на генерацию раствора родамина 6Ж. Показано, что улучшение генерационной способности с добавкой в этаноле циклооктатетраена связано с уменьшением скорости интерконверсии в молекулах родамина.

Накопление молекул на метастабильном триплетном уровне существенно ухудшает генерационные характеристики лазеров на растворах органических красителей. Поэтому большой интерес представляет поиск эффективных тушителей триплетного состояния молекул красителей. В связи с этим, особое значение имеет вопрос о механизме действия тушителей, способствующих улучшению генерационных параметров ОКГ на красителях.

Известным тушителем триплетного состояния ряда ксантеновых и кумариновых красителей является молекулярный кислород, всегда присутствующий в жидких растворах в растворенном виде. Многочисленные исследования [1—3] показали, что кислород действительно улучшает выходные параметры лазера на основе этих красителей.

В последнее время был найден ряд химических добавок [4, 5], позволивших существенно увеличить как выходную энергию, так и длительность генерации растворов красителей при ламповом возбуждении. Наиболее эффективной из них оказался циклооктатетраен ( $C_8H_8$ ), влияние которого на характеристики генераций родамина 6Ж подробно изучено в работе [4]. В этой же работе был предложен механизм действия  $C_8H_8$  как тушителя, который предполагает перенос энергии от триплетной молекулы красителя ( $D_T$ ) к тушителю ( $A_0$ ) в процессе столкновения



Приведенный процесс классифицируется как механизм прямого тушения [5].

Заметим, что тушение метастабильного уровня красителя циклооктатетраеном наблюдалось лишь по измерению лазерных характеристик раствора, прямые же доказательства существования этого процесса отсутствовали. Од-

\* Институт физики АН БССР, г. Минск, СССР

нозначный ответ на вопрос можно было бы получить при измерении времени жизни триплетного состояния красителя с тушителем и без него. Отсутствие таких сведений в литературе связано с чрезвычайно большими трудностями проведения подобного рода измерений для высокоэффективных лазерных красителей.

В настоящей работе с помощью лазера на красителе измерено время жизни метастабильного уровня  $\tau_T$  родамина 6Ж в этаноле с добавкой и без добавки циклооктатетраена. Показано, что вопреки существующим представлениям присутствие циклооктатетраена не только не сокращает, но напротив, даже увеличивает время жизни  $\tau_T$  этого красителя. Наблюдаемое улучшение генерационных свойств раствора связывается с уменьшением скорости интерконверсии в молекуле родамина при окружении ее оболочкой из молекул циклооктатетраена.

Время жизни метастабильного уровня красителей находят на основе исследования скорости изменения его населенности во времени. Обычно измеряют кинетику затухания фосфоресценции или триплет-триплетного поглощения в период после прекращения возбуждения. Такой метод, однако, требует применения коротких (существенно меньше  $\tau_T$ ) импульсов накачки. В случае родамина 6Ж использование коротких импульсов не позволяет накопить значительного числа частиц на триплетном уровне, что снижает точность измерений. В данной работе исследовалась кинетика населенности метастабильного уровня  $n_2$  при возбуждении раствора длительным световым импульсом, имеющим протяженный плоский участок. Из кинетических уравнений для населенностей энергетических уровней [6] следует, что в пределах плоского участка импульсов накопления частиц в триплетном состоянии происходит по закону:

$$\ln \left[ \frac{\Delta n_2^{n_p}}{\Delta n_2^{n_p} - \Delta n_2(t)} \right] = \frac{t - t_0}{\tau_T}, \quad (2)$$

где  $\Delta n_2$  — прирост населенности триплетного состояния за промежуток времени  $t - t_0$ ,  $\Delta n_2^{n_p}$  — предельный прирост населенности, соответствующий асимптоте зависимости  $\Delta n_2^{n_p}$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Величина  $\Delta n_2^{n_p}$  связана с параметрами вещества и накачки соотношением:

$$\Delta n_2^{n_p} = (n_3 p_{32} \tau_T - n_2^0), \quad (3)$$

где  $n_3$  — населенность возбужденного синглетного уровня,  $n_2^0$  — населенность триплетного уровня в момент времени  $t_0$ ,  $p_{32}$  — вероятность интерконверсии из синглетного возбужденного состояния в триплетное.

Измерив зависимость  $\Delta n_2(t)$  и определив ее асимптоту  $\Delta n_2^{n_p}$ , легко с помощью (2) найти величину  $\tau_T$ . Кроме того, зная  $\Delta n_2^{n_p}$  и  $\tau_T$  для раствора в присутствии тушителя и без него, можно определить отношение вероятностей  $P_{32}^{муш}/P_{32}$ , пользуясь вытекающим из (3) соотношением:

$$\frac{P_{32}^{муш}}{P_{32}} = \frac{(\Delta n_2^{n_p})_{муш} \cdot \tau_T}{\Delta n_2 \tau_T^{муш}}. \quad (4)$$

Таким образом, формулы (2) — (4) позволяют исследовать влияние тушителя как на время жизни триплетного уровня  $\tau_T$ , так и на вероятность интерконверсии  $p_{32}$ .

С этой целью были проведены измерения временного хода коэффициента усиления по методике, описанной в работе [7]. Концентрация исследуемого раствора родамина 6Ж составляла  $1,1 \cdot 10^{-4}$  М, а концентрация добавки  $C_8H_8 \sim 10^{-3}$  М.

Изменение населенности  $n_2$  во времени находилось из экспериментально измеренного коэффициента усиления; который в момент времени  $t$  на частоте  $\nu$  может быть записан в виде

$$k(\nu, t) = [\sigma_{31}(\nu) - \sigma_{35}(\nu)]n_3(t) - \sigma_{13}(\nu)n_1(t) - k_{nom}^0 - \sigma_T(\nu)n_2(t), \quad (5)$$

где  $\sigma_{13}(\nu)$ ,  $\sigma_{35}(\nu)$  и  $\sigma_T(\nu)$  — сечения поглощения, соответственно, с основного синглетного возбужденного и триплетного уровней энергии,  $\sigma_{31}(\nu)$  — сечение вынужденного испускания,  $n_2$  и  $n_3$  — населенности триплетного и синглетного возбужденного состояний и  $k_{nom}^0$  — потери, не зависящие от накачки.

Разность коэффициентов усиления, измеренных для двух последовательных моментов времени  $t_0$  и  $t$  равна

$$\Delta k(t) = [\sigma_{31}(\nu) - \sigma_{35}(\nu)][n_3(t) - n_3(t_0)] + \sigma_T(\nu)\Delta n_2(t). \quad (6)$$

Из уравнения (5) видно, что при условии

$$n_3(t) = n_3(t_0) \quad (7)$$

изменение коэффициента усиления во времени характеризует изменение населенности метастабильного уровня

$$\Delta k(t) = \sigma_T(\nu)\Delta n_2(t). \quad (8)$$

Таким образом, экспериментальные измерения сводятся к определению зависимости  $\Delta k$  от  $t$ . Значение  $\Delta k_{np} = \sigma_T \Delta n_2^{np}$  находится как асимптота этой зависимости. Следует отметить, что для выполнения условия (7) импульс возбуждения был сформирован таким образом, что имел крутизну фронта 10 мксек и плоскую вершину протяженностью 25 мксек. Все измерения проводились в пределах этого плоского участка (кривая 3 на рис. 1 характеризует форму импульса накачки).

На рис. 1 приведен временной ход коэффициента усиления чистого раствора родамина 6Ж (кривая 1) и с добавкой циклооктатетраена (кривая 2). Наблюдаемый спад коэффициента усиления свидетельствует о росте наведенных триплет-триплетных потерь.

Изменение населенности триплетного состояния во времени характеризуют кривые на рис. 2. Как видно, в обоих случаях населенности метастабильного уровня стремятся к некоторым предельным значениям.

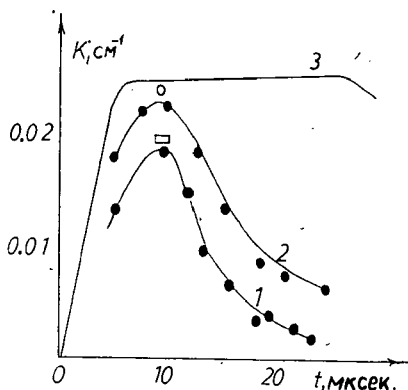


Рис. 1. Временной ход коэффициента усиления раствора родамина 6Ж в чистом этаноле — кривая 1, с добавкой циклооктатетраена — кривая 2, и интенсивности возбуждения — кривая 3;  $\square$  — расчетное значение коэффициента усиления в максимуме в чистом растворе;  $\circ$  — в растворе с добавкой  $C_8H_8$

Используя уравнения (2) и (8), а также полученные значения  $\Delta k(t)$  и  $\Delta k^{np}$  легко определить время жизни триплетного состояния из зависимости  $\ln \left[ \frac{\Delta k^{np}}{\Delta k^{np} - \Delta k(t)} \right]$  от  $(t - t_0)$  по ее угловому коэффициенту (рис. 3). Для чистого раствора родамина 6Ж в этаноле величина  $\tau$  с оценкой среднеквадратичного

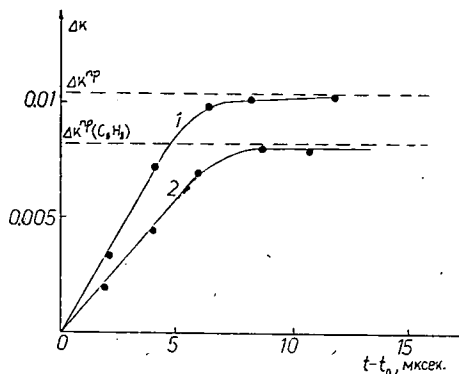


Рис. 2. Изменение коэффициента Т-Т поглощения во времени и в пределах плоского участка импульса накачки. Кривая 1 — в чистом растворе родамина 6Ж, кривая 2 — в растворе с добавкой  $C_8H_8$ .

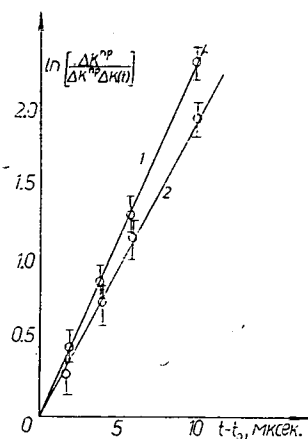


Рис. 3. Зависимость  $\ln \left[ \frac{\Delta k^{np}}{\Delta k^{np} - \Delta k(t)} \right]$  от  $t - t_0$  для раствора родамина 6Ж без тушителя — кривая 1, и с добавкой  $C_8H_8$  — кривая 2.

отклонения от среднего оказалась равной  $4,50 \pm 0,05$  мксек; для раствора с добавкой  $C_8H_8$  значение  $\tau_T$  составило  $5,34 \pm 0,05$  мксек. Как видно, добавление в раствор циклооктатетраена не только не уменьшает время жизни триплетного уровня красителя, а, наоборот, даже несколько увеличивает его.

Вместе с тем оценка отношения  $p_{32}^{mym}/p_{32}$  из формулы (4) показала, что вероятность интерконверсии из синглетного возбужденного состояния в триплетное в присутствии  $C_8H_8$  уменьшается в сравнении с чистым раствором в 1,7 раза. Если принять для чистого раствора найденные в [8] значение  $p_{32} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$  то в присутствии  $C_8H_8$  эта величина должна составлять  $p_{32}^{mym} = 10^6 \text{ сек}^{-1}$ .

Полученные результаты оказались неожиданными и противоречат общепринятому представлению о действии циклооктатетраена как тушителя, эффективно дезактивирующего триплетные молекулы красителя. Это обстоятельство потребовало более детального исследования влияния  $C_8H_8$  на спектроскопические свойства раствора родамина 6Ж в этаноле. Известно, что время жизни метастабильного уровня красителя в жидком растворе при комнатной температуре целиком определяется скоростью тушения его присутствующим там кислородом. Следовательно, увеличение времени  $\tau_T$ , наблюдаемое при добавлении в раствор циклооктатетраена, свидетельствует об экранировании молекул родамина 6Ж от кислорода молекулами  $C_8H_8$ . Можно было предполо-

жить образование в растворе больших комплексов, или, так называемых, мицелл, в результате окружения молекулами циклооктатетраена молекулы красителя. Заметим, что в опытах при использовании  $C_8H_8$  наибольшая эффективность генерации родамина 6Ж наблюдалась при больших концентрациях циклооктатетраена в  $10 \div 100$  раз превышающих концентрацию красителя. Следовало ожидать, что если действительно имеет место образование мицелл, стабилизирующих молекулы красителя в растворе, то это обстоятельство повлияет на степень поляризации флуоресценции родамина 6Ж.

Действительно, поляризационные измерения показали, что добавка в раствор циклооктатетраена приводит к заметному увеличению степени поляризации люминесценции красителя. Так, если для чистого этанольного раствора родамин 6Ж  $P \sim 2\%$ , то с добавкой  $C_8H_8$  величина  $P$  возрастает до  $5,2\%$ .

Таким образом, можно утверждать, что в данной трехкомпонентной среде (этанол + краситель + циклооктатетраен) имеет место мицеллообразование, которое влияет как на молекулярную вязкость, так и на эффективный объем сольватированной молекулы красителя.

Оценка молекулярного объема с сольватированной оболочкой была произведена с помощью формулы Левшина—Перена. Вычисления молекулярного объема дают следующие значения: для чистого раствора родамина 6Ж в этаноле  $V = 7,6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  и для раствора с добавкой циклооктатетраена  $V = 26 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$ . Как видно, объем сольватированной молекулы в последнем случае увеличивается более, чем в 3,5 раза, что подтверждает справедливость предположения об образовании мицелл, стабилизирующих молекулы красителя в растворе.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что положительное влияние циклооктатетраена на свойства лазера на растворе родамина 6Ж при ламповом возбуждении связано не с дезактивацией метастабильного уровня согласно механизму (1), а с уменьшением скорости интерконверсии из синглетного возбужденного состояния в триплетное, из-за стабилизации молекул красителя в мицеллах. Хотя при этом время жизни триплетного уровня несколько возрастает, но уменьшение вероятности  $p_{32}$ , в целом приводит к увеличению коэффициента усиления родамина 6Ж. Так, сравнение экспериментально измеренных коэффициентов усиления в максимуме дает увеличение в 1,8 раза (рис. 1). Как видно из рисунка, такое же увеличение дает теоретический расчет коэффициента усиления для раствора родамина 6Ж в этаноле с добавкой циклооктатетраена при использовании полученных значений параметров  $p_{32}^{m_{32}}$  и  $\tau_T$ .

Приведенные данные позволяют по-новому подойти к проблеме поиска веществ, повышающих лазерное действие растворов красителей. Как было показано, для уменьшения потерь на триплет-триплетное поглощение, представляется перспективным наряду с тушителями применение подходящих мицеллообразующих добавок, обеспечивающих стабилизацию молекулы красителя и снижение вероятности интеркомбинационной конверсии.

## Литература

- [1] *Snavely, B. B., F. P. Shafer: Phys. Lett 28A, 728 (1969).*
- [2] *Marling, I. B., D. W. Gregg, S. I. Thomas: IEEE J. Q. Electr. QE-6, 570 (1970).*
- [3] *Смольская, Т. И., А. Н. Рубинов, М. М. Асимов: Опт. и спектр. 34, 410 (1973).*
- [4] *Pappalardo, R., H. Samelson, A. Lempicki: IEEE J. Q. Electr. QE-6, (1970).*
- [5] *Marling, I. B., D. W. Gregg, L. Wood: Appl. Phys. Lett., 17, 527 (1970).*
- [6] *Рубинов, А. Н.: ЖПС 11, 435 (1969).*
- [7] *Рубинов, А. Н., М. М. Асимов: «Квантовая электроника» 2, 8 (1972).*

THE EFFECT OF CYCLOOCTATETRAENE ON THE LASER  
PROPERTIES OF FLASHLAMP-PUMPED RHODAMINE 6G SOLUTION

*A. N. Rubinov, I. Ketskeméty, M. M. Asimov and L. Kozma*

A laser method was used for studying the effect of cyclooctatetraene on the laser properties of rhodamine 6G solution. The improvement of the laser properties was shown to be connected with a decrease of intersystem crossing rate after introducing cyclooctatetraene into ethanol.