

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЛАЗЕРАХ НА КРАСИТЕЛЯХ

А. Н. РУБИНОВ и В. И. ТОМИН
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 сентября 1976 г.)

Проанализирована возможность получения инверсии на электронных уровнях сложных органических молекул путём использования электрохимических реакций в их растворах.

Из измерений мощности ЭХЛ и размеров излучающего объема оценена населенность возбужденного синглетного состояния молекул при электрохемилюминесценции. Предложены способы увеличения населенности возбужденных синглетных уровней при стимулировании процесса акустическим полем и использовании встречных потоков радикалов.

Во второй части работы приведены экспериментальные результаты по электрохимическому управлению свойствами излучения лазеров на красителях с обычной световой накачкой.

Введение

К настоящему времени в развитии перестраиваемых лазеров на красителях и их применений достигнуты значительные успехи. Достаточно полная информация об этом содержится в ряде обзоров [1—3]. Дальнейшее расширение сферы применения ОКГ на красителях связано с возможностями повышения их к. п. д., упрощения конструкции и миниатюризации. Частично эти задачи могут быть решены путем использования электрохимических реакций в активной среде лазера на красителе.

В данной работе рассматриваются возможности получения оптической генерации на синглет-синглетных переходах молекул красителей за счет энергии электрохимических реакций в растворе при стимулировании процесса акустическим полем и использовании встречных потоков радикалов. Кроме того, приводятся экспериментальные результаты по электрохимическому управлению свойствами излучения лазеров на красителях с обычной световой накачкой.

1. Электрохимическое возбуждение молекул в растворах

1. Основные процессы ЭХЛ

В последние годы в литературе широко обсуждается вопрос о перспективах создания лазера с электрохимической накачкой молекул в растворах [4—7].

Как известно [4—5], электрохимическая накачка молекул сопровождается излучением квантов света (электрохемилюминесценция) и наблюдается при

подаче на электроды ячейки с раствором красителя соответствующего биполярного напряжения, создающего анион- (R^-) и катион- (R^+) радикалы (рис. 1). При их рекомбинации возможно образование возбужденных синглетных R^* и триплетных состояний $^3R^*$ молекул, а также синглетных возбужденных

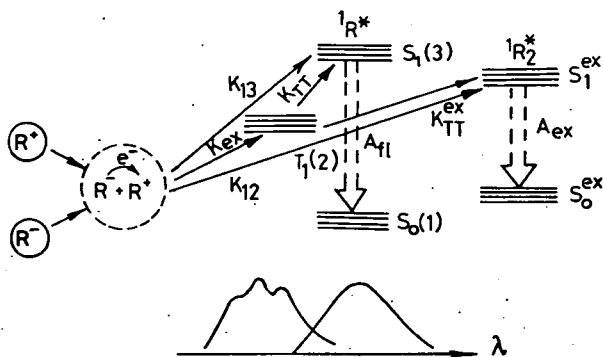


Рис. 1. Схема основных реакций, приводящих к ЭХЛ

R_2^* эксимерного комплекса. Испускание света идет в результате спонтанных переходов из синглетных состояний мономерных и эксимерных молекул. Возбужденные триплетные состояния дают вклад в люминесценцию путем Т—Т аннигиляции.

2. Квантовая эффективность ЭХЛ

В результате исследований ряда авторов [4, 8, 9] найдены растворы, обладающие интенсивной ЭХЛ и подобраны электрические режимы их возбуждения, позволяющие получать максимальную мощность ЭХЛ. Простейшей системой с интенсивной ЭХЛ в синей области спектра является раствор 9,10-дифенилантрацена (ДФА) в диметилформаиде (ДМФ), а в зеленой области — некоторые производные стирилпиразолинов.

На эксперименте для большинства систем квантовая эффективность лежит в пределах 1%. Лишь в работе [8] приводятся более высокие цифры, однако, как отмечается самими авторами, они используют ряд допущений при учете перепоглощения и отражения света ЭХЛ от рабочего электрода.

На наш взгляд, низкий выход ЭХЛ связан со спецификой протекания реакции переноса электрона между радикалами. Эта реакция, в основном, идет на малых расстояниях ~нескольких ангстрем. За время жизни возбужденного синглетного состояния $\sim 10^{-8}$ сек, возбужденная R^* и невозбужденная R молекулы не успевают удалиться друг от друга, в результате чего существует многократный перенос энергии возбуждения по их синглетным состояниям, так как константа переноса для малых расстояний довольно велика. Каждый акт переноса сопровождается потерями энергии, аналогичными тем, что приводят к концентрационному тушению фотолюминесценции. Это, в конечном итоге, приводит к резкому уменьшению квантовой эффективности системы.

3. Населенности возбужденных синглетных состояний

В традиционном варианте возбуждение ЭХЛ осуществляется в весьма тонком слое раствора, находящемся вблизи рабочего электрода. Для хорошо люминесцирующих молекул с сечением вынужденного излучения 10^{-16} см^2 коэффициент усиления ($\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$), достаточный для возникновения генерации, как известно [1—3], создается при концентрациях молекул 10^{14} см^{-3} в возбужденном электронном состоянии. Оценки показывают, что такие концентрации возбужденных молекул могут быть получены, если достигаемые на эксперименте мощности ЭХЛ (несколько мВт на 1 см^2 поверхности электрода [8]) будут излучаться тонкими слоями с поперечными размерами $\Delta x \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}$. Точных измерений Δx до сих пор не производилось, однако по расчетам [5] и нашим измерениям с помощью микроскопа можно заключить, что Δx не превышает 10^{-4} см . Таким образом, уже сейчас в тонкой области вблизи рабочего электрода ячейки достигаются концентрации молекул в возбужденном электронном состоянии по крайней мере 10^{12} см^{-3} . Вероятно эта цифра будет повышена еще на порядок чисто химическим путем.

4. Стимулирование ЭХЛ ультразвуком

Для повышения эффективности ЭХЛ при биполярном возбуждении мы предлагаем использовать акустическое поле [10]. На рис. 2 приведено относительное увеличение пиковой интенсивности квазистационарной ЭХЛ раствора ДФА в ДМФ в зависимости от потенциала электродов. Как видно из рисунка, акустическое поле может существенно увеличивать мощность ЭХЛ и, следовательно, населенность возбужденного синглетного состояния R^* .

Рост мощности ЭХЛ в акустическом поле связан с сильным акустическим перемешиванием раствора, которое ведет к увеличению производства ион-радикалов на электродах, изменению энергии реакции переноса электрона вследствие изменения редокс-потенциалов, а также к удалению продуктов разложения из зоны ЭХЛ.

5. ЭХЛ на встречных потоках радикалов

Акустическое стимулирование ЭХЛ позволит, по-видимому, увеличить населенность R^* до 10^{13} см^{-3} . К сожалению, при накачке биполярными импульсами возбужденные синглетные молекулы сосредоточены в чрезвычайно малой зоне 10^{-4} см . Расширение этой зоны можно получить, если увеличить пространство, в котором распределены реагирующие ион-радикалы. С этой целью, а также для одновременного

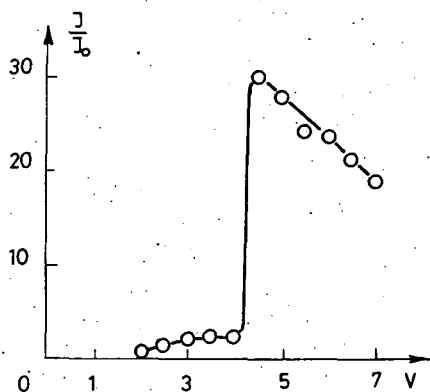


Рис. 2. Относительное увеличение интенсивности ЭХЛ, облученного ультразвуком раствора рубрена в зависимости от амплитуды импульсов напряжения на электродах ячейки (интенсивность ультразвукового поля $\sim 10^{-2} \text{ Вт/см}^2$).

увеличения интенсивности ЭХЛ, мы предложили использовать встречные потоки ион-радикалов [11]. Количественное описание реакций, изображенных на рис. 1 с учетом встречного движения ион-радикалов в области между бесконечными электродами, отражает система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка

$$\partial R^- / \partial t = D_1 (\partial^2 R / \partial x^2) - k_R R^- R^+ + V_1 (\partial R^- / \partial x), \quad (1)$$

$$(\partial R^+ / \partial t) = D_2 (\partial^2 R / \partial x^2) - k_R R^- R^+ - V_2 (\partial R^+ / \partial x), \quad (2)$$

$$(\partial R^* / \partial t) = D^* (\partial^2 R / \partial x^2) + k_3 R^- R^+ + k_{TT} R_T^2 - (A_{31} + P_{32}) R^* \quad (3)$$

$$(\partial R_{ex}^* / \partial x) = D_e (\partial^2 R_{ex} / \partial x^2) + k_e R^- R^+ - P_e R_{ex}^*, \quad (4)$$

$$(\partial R_T / \partial t) = D_T (\partial^2 R / \partial x^2) + k_{12} R^- R^+ + P_{32} R^* - P_{21} R_T, \quad (5)$$

$$(\partial R / \partial t) = D (\partial^2 R / \partial x^2) + k_R R^- R^+ + A_{31} R^* + k_{TT} R_T, \quad (6)$$

где R^- , R^+ , R^* , R_{ex}^* , R_T и R — концентрации, а D_1 , D_2 , D_x , D_e , D_1 и D — коэффициенты диффузии для анион-радикалов, катион-радикалов, возбужденных синглетных молекул, эксимеров, триплетных и нейтральных молекул соответственно, V_1 и V_2 — скорости движения ион-радикалов в силовом поле между электродами. Решениями системы (1)–(6) являются функции $R^-(x, t)$, $R^+(x, t)$, $R_{ex}^*(x, t)$, $R_T(x, t)$, $R^*(x, t)$ и $R(x, t)$, которые будут удовлетворять приведенным уравнениям при соответствующим образом выбранных начальных и граничных условиях. В качестве начальных условий ($t=0$) естественно выбрать

$$R(x) = N; R^-(x) = R^+(x) = R^*(x) = R_{ex}^*(x) = R_T(x) = 0, \quad (7)$$

т. е. при $t=0$ в растворе находятся только нейтральные молекулы. Граничными условиями для определяемых функций будут

$$x = l + \delta, R^* = R_{ex}^* = R_T = R^- = 0, \quad \left| \quad x = l - \delta, R^* = R_{ex}^* = R_T = R^+ = 0, \quad (8) \right.$$

$$(\partial R / \partial x) = \frac{2N}{l} \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{4l^2} \right), \quad \left| \quad (\partial R / \partial x) = -\left(\frac{2N}{l} \right) \exp \left(-\frac{\pi^2 D t}{4l^2} \right), \quad (9) \right.$$

$$D(\partial R^+ / \partial x) + v R^+ = D(\partial R / \partial x), \quad \left| \quad D(\partial R^- / \partial x) - v R^- = D(\partial R / \partial x). \quad (10) \right.$$

Условия (8) очевидны из физических соображений. Величина δ связана с тем, что из-за конечных размеров центр молекулы отражается от плоскости, параллельной границе и отстоящей от нее на расстояние δ . Поэтому и решение системы уравнений ищется в области $[-l + \delta, +l - \delta]$. Выражение (9) является решением на соответствующей границе уравнения (6) с учетом (7) при начальном условии $t=0$; $R(x)=N$. Уравнение (10) — это типичное условие отражения, учитывающее изменение заряда молекулы после взаимодействия с заряженным электродом.

Эта система описывает происходящие при пропускании электрического тока через раствор диффузионные, рекомбинационные, излучательные и безызлучательные процессы, а также переносной поток ион-радикалов в силовом поле. Решение системы (1)–(6) при указанных начальных и граничных условиях позволит получить распределение, величины и кинетику населенностей всех исходных, промежуточных и конечных продуктов, приведенных на рис. 1 реакций, а также их зависимость от режима возбуждения.

Аналитическое решение подобных систем в общем виде получить не удастся из-за их сложности. Мы выполнили численное интегрирование системы (1)–(6), предполагая неизменность концентрации нейтральных молекул в зазоре между электродами $R(x)=R$ и считая диффузионные члены малыми по сравнению с другими слагаемыми в правых частях уравнений. Первое предположение выполняется при прокачке раствора вдоль электродов, второе следует из приближенной оценки величин слагаемых уравнений системы, так как диффузионные члены на 4–6 порядков меньше остальных. Система уравнений (1)–(6) с соответствующими граничными и начальными условиями с учетом сделанных упрощений решена на ЭВМ «Минск–32» для следующих значений параметров:

$\frac{k_{13}}{k_R}=10^{-2}$, $\frac{k_e}{k_1^R}=10^{-2}$, $k_{12}=k_R-k_{13}-k_{1e}$, $k_R=3 \cdot 10^{-11} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$, $k_{TT}=10^{-11} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$, $V_1=V_2=V=0,1-0,02 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, $A_{31}=10^8 \text{ сек}^{-1}$, $l=\frac{1}{3} \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $P_{32}=10^7 \text{ сек}^{-1}$, $P_{21}=10^7 \text{ сек}^{-1}$, $N=10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\delta=5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $D=10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $P_{e1}=10^8 \text{ сек}^{-1}$.

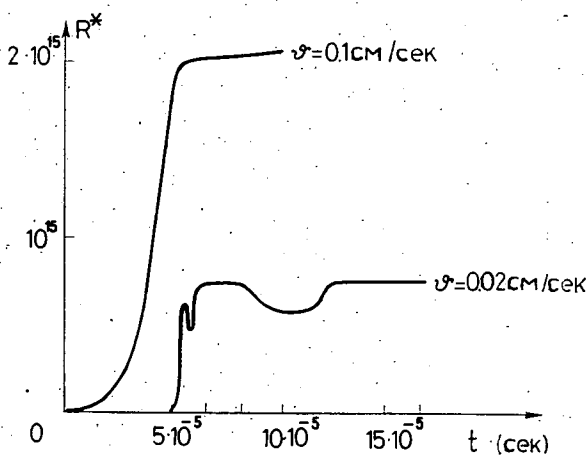


Рис. 3. Населенности возбужденного синглетного состояния R^* на оси системы в различные моменты времени t после включения тока

На рис. 3 приведены величины населенностей возбужденных синглетных состояний в зависимости от времени t . Из этого рисунка видно, что населенность R^* увеличивается, а затем становится практически неизменной. Максимальное значение R^* достигается быстрее при больших скоростях ($t=6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$

для $V=0,02$ см/сек и $t=5 \cdot 10^{-5}$ сек для $V=0,1$ см/сек), а его величина пропорциональна коэффициенту рекомбинации k_R , который, как нетрудно показать, зависит от V следующим образом.

$$k_R = k_D + 6 \cdot 10^{-10} V, \quad (11)$$

где k_D — чисто диффузная константа рекомбинации. Концентрации возбужденных синглетов $0,75 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, получаемые при $V=0,02$ см/сек, вполне достаточны для получения генерации света.

Приведенные варианты решения системы уравнений демонстрируют сильное влияние скорости движения ион-радикалов на абсолютное значение концентрации возбужденных синглетов R^* , а также на быстроту выхода решения на стационарный режим.

Таким образом, одним из перспективных путей получения генерации за счет электрохимической накачки является метод встречных потоков ион-радикалов. Такие потоки можно реализовать различными физическими методами.

Следует указать на необходимость поиска новых электрохимических реакций, отличных от получающихся при биполярном возбуждении.

II. Электрохимическое управление излучением лазеров на растворах красителей

1. Физические принципы

Использование электрохимических реакций перспективно не только в качестве источника накачки возбужденных синглетных состояний, но и для управления свойствами лазерного излучения ОКГ на красителях с обычной световой накачкой. Так, в работе [12], с участием одного из авторов [10], уже сообщалось об электрохимическом способе перестройки широкополосных спектров генерации и его реализации в растворе 4-метилумбеллиферона. Этот способ основан на изменении спектральных свойств активной среды при пропускании через нее электрического тока.

При подаче на электроды кюветы с красителем соответствующего напряжения через раствор идет ток, связанный с электрохимическими реакциями на электродах. В результате этого у электродов образуются ионные формы молекул или радикалы, которые затем распространяются в глубь раствора и могут участвовать в различных химических реакциях. Во многих случаях образуются в растворе достаточно высокие концентрации стабильных химических продуктов с иными спектрально-люминесцентными свойствами, чем у нейтральных молекул. Оптическая накачка этих продуктов в резонаторе приведет к генерации вынужденного излучения с другими угловыми, спектральными и энергетическими свойствами.

На эксперименте установлено, что пропускание электрического тока через растворы красителей приводит к образованию хорошо люминесцирующих продуктов в большинстве растворов красителей, имеющих устойчивые ионные формы. К ним относится большинство кумариновых, ксантеновых красителей, некоторые производные антрацена и другие.

2. Свойства генерации

Лазеры на красителях с электрохимическим управлением параметрами излучения обладают рядом ценных преимуществ. Прежде всего, они позволяют с помощью селективных резонаторов получать генерацию вынужденного излучения в более широком (1,5—2 раза) диапазоне спектра. В неселективных резонаторах пропускание электрического тока через активную среду приводит к сильной перестройке широкополосной генерации. На рис. 4 при-



Рис. 4. Спектры генерации эскулина в этаноле, снятые в различные моменты времени после включения напряжения

ведены спектры генерации эскулина в этаноле при электрохимической перестройке. Накачка осуществлялась световыми импульсами азотного лазера мощностью 200 кВт и длительностью $\tau_{1/2} \approx 4 \cdot 10^{-9}$ сек. Использовалась поперечная геометрия генерации красителя. Размеры активной зоны $1 \times 1 \times 15$ мм. Как видно из рисунка, пропускание электрического тока через раствор эскулина в течение длительного времени вызывало перестройку спектра генерации на 35 нм от 430 нм до 465 нм. Промежуточные положения спектр генерации занимает при меньших временах пропускания тока. В табл. I приведены характеристики электрохимической перестройки некоторых красителей. В обычных условиях, когда электрохимические реакции контролируются диффузией, время перестройки генерируемого излучения определяется лишь наибольшим размером d активной зоны

$$t = \frac{d^2}{6D}, \quad (12)$$

где D — коэффициент диффузии. Минимальные времена перестройки будут в лазерах с малыми размерами активной зоны. Из выражения (12) следует, что для размеров активной зоны $d \sim 10^{-3}$ см величина t составляет 0,1 сек. Эта величина может быть существенно сокращена при использовании электродов специальной формы, добавлением в раствор индифферентных электролитов и другими способами.

Пропускание электрического тока практически не приводит к увеличению оптической неоднородности лазерного раствора, вследствие чего угловая расходимость излучения в процессе работы слабо изменяется. В некоторых растворах пропускание тока приводит к существенному возрастанию выходной энергии лазерного излучения. Иногда пропускание тока через негенерирующий раствор приводит к возникновению генерации (раствор 4 метилумбеллиферона в ацетоне).

Мы не можем здесь подробнее останавливаться на свойствах лазеров с электрохимической перестройкой. Отметим лишь, что электрохимический

способ обладает весьма ценным свойством обратимости — при переключении полярности напряжения восстанавливаются исходные свойства активной среды.

Приведенные в данной работе результаты показывают, что электрохимические явления уже сейчас могут быть успешно использованы для совершенствования лазеров на красителях.

В заключение авторы выражают свою благодарность В. А. Живнову, И. Ю. Румянцеву и Н. А. Немковичу за помощь в эксперименте.

Литература

- [1] Bass, M., T. F. Deutsch, M. J. Weber: Lasers, vol. 3, M. Dekker Inc., New York, 1971..
- [2] Schäfer, F. P.: Dye-Lasers, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- [3] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: Итоги науки и техники, сер. Радиотехника 9, ВИНТИ (1976).
- [4] Keszthelyi, C. P.: J. Electrochim 120, 39 (1973), Spectr. Lett.: 7, 409 (1974).
- [5] Measures, R. M.: Appl. Opt. 13 1120 (1974), 14, 909 (1975).
- [6] Бых, А. Н., И. Ф. Огороднейчик, Н. Н. Рожницкий, Ю. К. Худенский: Сцинтилляторы и органические люминофоры, Харьков, 1974.
- [7] Томин, В. И., А. Н. Рубинов: Изв. АН СССР, сер. Физическая 39, 2346 (1975).
- [8] Keszthelyi, C. P., N. E. Tokel-Takworyan, A. J. Bard: Anal. Chem. 47, 249 (1975).
- [9] Леонов, В. П., А. Н. Бых, Ю. К. Худенский: ЖПС 22, 837 (1975).
- [10] Живнов, В. А., И. Ю. Румянцев, В. И. Томин, Н. А. Дежгунов, П. П. Прохоренко: Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. 212 (1976).
- [11] Томин, В. И.: Материалы Всесоюзной конференции по лазерам на красителях, Минск, 1975.
- [12] Живнов, В. А., М. М. Лойко, Н. А. Немкович, И. Ю. Румянцев, В. И. Томин: Материалы Всесоюзной конференции по лазерам на красителях, Минск, 1975.

THE USE OF ELECTROCHEMICAL REACTIONS IN DYE LASERS

A. N. Rubinov and V. I. Tomin

In the present paper a possibility of population inversion between the electronic states of organic molecules using electrochemical reactions in solutions is analysed. The population of the first singlet excited states is estimated on the basis on the power of electrochemiluminescence (ECL), and the extent of radiative volume. To increase the population of the excited singlet states a stimulation by acoustic field and with help of oncoming flow of radicals is suggested. The second part contains some experimental results of electrochemical control of dye laser properties in case of usual light pumping.