

## ВЛИЯНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕНЕРИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Э. ФАРКАШ, Л. КОЗМА, Ф. ПИНТЕР

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, Сегед

Экспериментально показано, что продукты фотореакции, полученные интенсивной оптической накачкой в резонаторе и антистоксовым возбуждением He—Ne лазером, обладают идентичными люминесцентными характеристиками. Наблюдали эффект регенерации продуктов фотораспада. Экспериментальные данные анализировались методом Аленцева.

Наши ранние исследования показали, что потери в лазерах на красителях в основном вызваны продуктами фотореакции. В работе [1] было показано, что во время генерации появляются такие продукты в растворах, которые увеличивают коэффициент поглощения в длинноволновой части основной полосы поглощения, где происходит процесс генерации. Было установлено, что это увеличение коэффициента поглощения увеличивает порог генерации и уменьшает коэффициент усиления, вследствие чего уменьшается и мощность лазера. В работе [2] показали, что фотоустойчивость раствора — которая влияет на мощность генерации — сильно зависит от строения молекул красителей.

Для выяснения влияния интенсивного облучения Эрикссон [3] проводил исследования. Он показал, что при облучении He-Ne лазером или лазером на красителях в случае красителя родамина 6Ж в спектре люминесценции появляется новая красная полоса. Из температурной и концентрационной зависимостей красной полосы люминесценции, далее из присутствия тритона X—100, который предотвращает димеризацию, получилось, что эта красная люминесценция не связана димеризацией. Так как интенсивность красной полосы люминесценции линейно зависит от интенсивности возбуждающего света, а время жизни возбуждённого состояния порядка наносекунд, поэтому процессы двухфотонного возбуждения и возбуждения на триплетное состояние можно исключить. Эрикссон проводил расчёты с предположением антистоксового — так называемого термического — поглощения. Эти не полностью подтверждённые предположения находятся в противоречии с экспериментальными результатами. Получилось, что в случае возбуждения далёкой антистоксовой области квантовый выход люминесценции основного красителя, в противоречии с законом Вавилова, не падает.

Мы исследовали формы спектров люминесценции некоторых красителей в случае стоксового и антистоксового возбуждений. Рис. 1 показывает спектры люминесценции красителей, растворённых в этиловом спирте при концентрации  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В случае магдальской красной и родамина 6Ж при возбуждении газовым лазером на He-Ne мощностью 1 мвт в антистоксовой

области появляется основная нормальная полоса люминесценции с малой интенсивностью, и близко к этой, приблизительно с такой же интенсивностью, наблюдается одна вторичная полоса излучения в длинноволновой области. В случае родамина В интенсивность красной полосы меньше, однако хорошо наблюдается, но у раствора крезил-фиолетового, где возбуждение осуществляется He-Ne лазером в близкой антистоксовой области, длинноволновая полоса люминесценции не наблюдается. У всех спектров влияние вторичного поглощения было учтено. У всех спектров видно, что основная полоса люми-

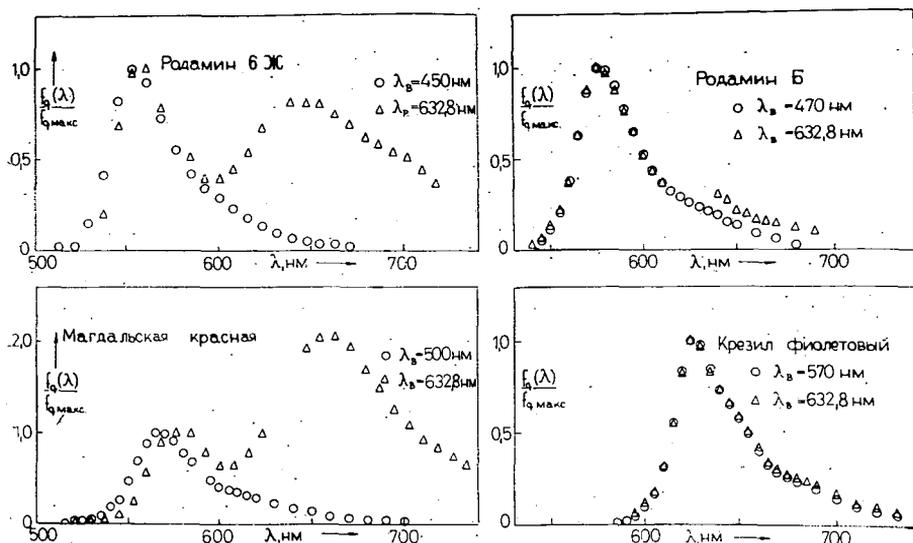


Рис. 1

несценции, кроме магдальской красной, при возбуждении вышеуказанными способами не отличается. В последнем случае сильное перекрытие интенсивной длинноволновой полосой даёт смещение основной полосы люминесценции. Кажется, что независимо от положения основных полос люминесценции максимумы длинноволновых полос лежат около 650 нм. Важно отметить, что в случае водных растворов этих же красителей длинноволновая люминесценция не наблюдается.

Мы подробные исследования провели для красителя родамина 6Ж ( $c = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л), растворенного в этиловом спирте, для сравнения свойств продуктов фотораспада при сильных накачках и центров люминесценции в случае возбуждения He-Ne лазером. После нескольких импульсов накачки определили спектры люминесценции при вышеуказанных двух длинноволновых возбуждениях. В случае стоксового возбуждения ( $\lambda_B = 450 \text{ nm}$ ) не наблюдается никакого изменения в основной полосе люминесценции. Однако при возбуждении газовым лазером наблюдалась интенсивная длинноволновая полоса, интенсивность которой в зависимости от времени после возбуждения уменьшалась. Кривые 1—3 на рис. 2, в зависимости от времени после накачки, по-

казывают измеренные спектры, кривая 4 показывает такой спектр люминесценции, который был возбуждён в антистоксовой области без накачки. Кривая 5 показывает спектр люминесценции стоксовым возбуждением. Видно, что после некоторого времени ход спектров люминесценции с накачкой и без накачки при возбуждении в антистоксовой области близкие друг к другу. Из этого следует, что часть продуктов фотореакции вернётся в состояние, в котором находилась до накачки. На это указывает и тот факт, что такой раствор, который после нескольких импульсов накачки уже не генерирует, после нескольких дней опять способен генерировать.

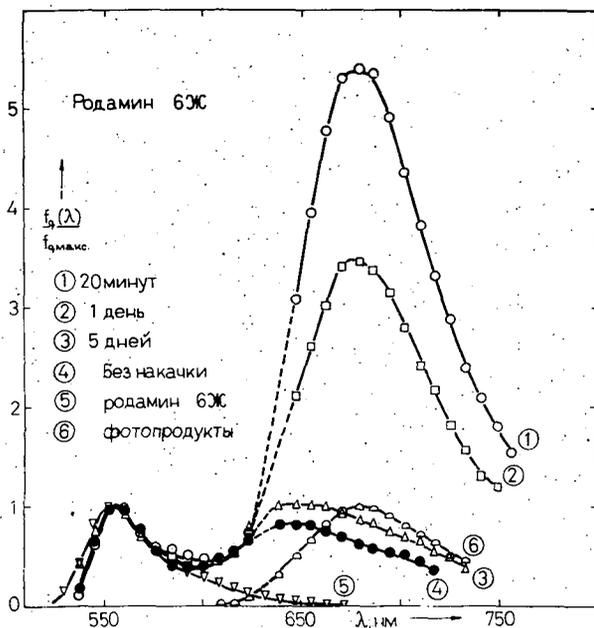


Рис. 2

С предположением, что сложный спектр люминесценции при длинноволновом возбуждении является не что иным чем сумма спектров люминесценции основных молекул и продуктов фотореакции, мы определили форму спектра люминесценции (кривая 6) продуктов фотореакции, которая видно на рис. 2. Эти результаты получились как средние значения из четырёх различных по интенсивности полос.

Из этих данных следует, что при возбуждении когерентным газовым лазером относительно малой мощности получают такие же продукты фотореакции с такими же свойствами, как и в случаях интенсивной накачки и генерации. Разница есть только в количестве продуктов фотореакции.

Влияние изменения спектра поглощения в длинноволновой области при интенсивной накачке было показано в работе [1]. Увеличение коэффициента поглощения в далёкой антистоксовой области связано с поглощением продуктов фотореакции. Можно предположить, что спектр поглощения раствора

при интенсивной накачке можно представить в виде суммы основного спектра поглощения и спектра поглощения продуктов фотореакции. Спектры поглощения растворов с различной степенью фотореакции можно описать следующим образом

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\lambda) &= \varepsilon_1(\lambda) + \varepsilon_2(\lambda), \\ \varepsilon^*(\lambda) &= a_1 \varepsilon_1(\lambda) + a_2 \varepsilon_2(\lambda),\end{aligned}\quad (1)$$

где  $\varepsilon_1(\lambda)$  — основной спектр поглощения,  $\varepsilon_2(\lambda)$  — спектр поглощения продуктов фотореакции. На основе метода Алленцева с помощью отношения спектров  $\varepsilon'(\lambda)$  и  $\varepsilon^*(\lambda)$  можно определить константы  $a_1$  и  $a_2$ . Рис. 3 показывает отношение  $\varepsilon'(\lambda)/\varepsilon^*(\lambda)$ , где  $\varepsilon'(\lambda)$  означает коэффициент экстинкции без накачки, а  $\varepsilon^*(\lambda)$  — после нескольких импульсов накачки. Из кривой получается, что  $a_1 \cong 1$ , что означает, что продукты фотореакции не изменяют форму спектра поглощения красителей в стоксовой области основной полосы поглощения. Из длинно-

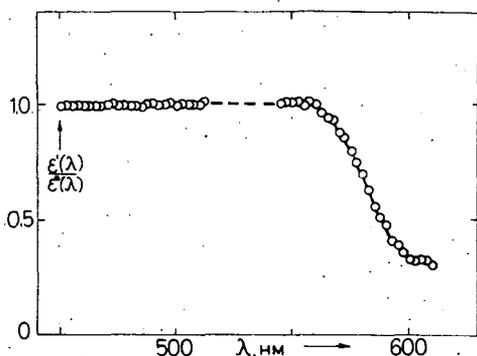


Рис. 3

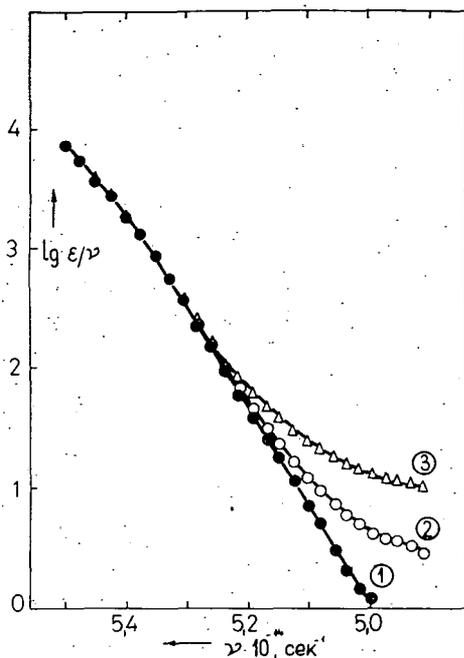


Рис. 4

волновой почти постоянной части кривой можно определить хорошим приближением значение константы  $a_2 (\cong 3,12)$ , где погрешность измерения даёт относительно большую ошибку, и поэтому ошибка в определении  $\varepsilon_2(\lambda)$  тоже большая. На основе формул (1) мы определили спектр  $\varepsilon_1(\lambda)$ , который по нашим предположениям соответствует спектрам поглощения родамина 6Ж. На рис. 4 кривая 1 показывает в полулогарифмическом масштабе значения  $\lg \frac{\varepsilon_1}{v}$ . Видно, что кривая  $\lg \frac{\varepsilon_1}{v}$  в области исследования даёт прямую линию в соответствии с ранними результатами спектров поглощения чистых растворов. Значения  $\lg \frac{\varepsilon^*}{v}$  (кривая 3) в длинноволновой области отклоняются от линейного хода. Это является следствием существования полосы поглощения продуктов фото-

реакции. Кривая 2 на рис. 4 показывает значения  $\lg \frac{\epsilon'}{\nu}$ , рассчитанные на основе спектра поглощения раствора без накачки, измеренного стандартным спектрофотометром. И в этом случае в длинноволновой области тоже можно наблюдать отклонение от линейного хода. Из этого следует, что уже в случае измерения поглощения появляется поглощение продуктов фотореакции. Анализ этих данных показывает, что максимум спектра находится в области спектра поглощения родамина 6Ж.

Мы проводили исследования о влиянии продуктов фотореакции на ход функции квантового выхода в антистоксовой области в спиртных растворах родамина В и родамина 6Ж. В случае непосредственного измерения квантового выхода при возбуждении светом He—Ne лазера возникли такие трудности, которые увеличивали погрешность измерения до 20%. Результаты, полученные таким методом — которые ещё нельзя считать законченными — показывают, что уменьшение квантового выхода основной полосы люминесценции при таком антистоксовом возбуждении по сравнению со стоковым возбуждением уменьшается настолько, как уже раньше получилось при экстраполяции кривых квантового выхода.

Для исследования хода функции квантового выхода мы рассмотрели отношение спектра молекул родамина 6Ж  $\epsilon_1(\lambda)$  и значения  $\epsilon'(\lambda)$ , измеренные спектрофотометром. Очевидно, если значения  $\epsilon_1(\lambda)$  относятся к активным переходам, тогда отношение  $\epsilon_1(\lambda)/\epsilon'(\lambda)$  должна совпадать с функцией относительного квантового выхода  $\eta(\lambda)/\eta_{\text{макс}}$ . Но так как в действительности  $\epsilon_1(\lambda)$  содержит и неактивное поглощение молекул родамина 6Ж, в антистоксовой области функция  $\eta(\lambda)/\eta_{\text{макс}}$  должна спадать быстрее чем отношение  $\epsilon_1(\lambda)/\epsilon'(\lambda)$ . На рис. 5 показаны те кривые, ход которых является одинаковым в стоковой области. Резкое уменьшение кривых  $\epsilon_1(\lambda)/\epsilon'(\lambda)$  и  $\eta(\lambda)/\eta_{\text{макс}}$  имеет место при одинаковых длинах волн, и кривые идут вместе до 580 нм. В области более длинных волн ходы кривых противоречивы, как это можно было ожидать. Причина этого может быть то, что при измерении квантового выхода мы наблюдаем свет, испускаемый в длинноволновой области спектра люминесценции, и продукты фотореакции сильно поглощают при возбуждении светом, длина волны которого больше 580 нм, и так увеличивается наблюдаемая интенсивность света. При измерении квантового выхода следует обратить особое внимание на этот эффект.

Для более тонкого анализа связи между уменьшением антистоксового квантового выхода и фотореакции мы проводим дальнейшие измерения. Например, детальные исследования ведутся на водных растворах вышеуказанных красителей, в которых не образуются люминесцентные продукты фотореакции.

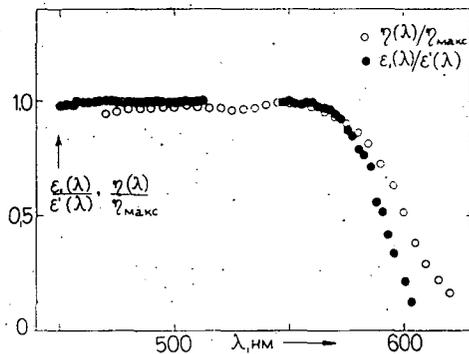


Рис. 5

## Литература

- [1] Пинтер Ф., И. Кечкёмети, Э. Фаркаш, Л. Козма: ЖПС 19, 246 (1973).
- [2] Ануфрик С. С., Ю. Д. Бутько, В. Ф. Воронин, Г. Р. Гиневич, В. А. Мостовников: Тезисы докладов. VI. Всесоюзная конференция по нелинейной оптике. Минск, 1972. стр. 79.
- [3] Erickson, L. E.: J. Luminescence 5, 1 (1972).

EFFECT OF PHOTODECOMPOSITION ON LASER PARAMETERS  
OF SOLUTIONS

*E. Farkas, L. Kozma, F. Pintér*

It was demonstrated that the products of photoreaction, produced in laser resonators by intensive optical pumping, and those obtained by anti-Stokes excitation in a He—Ne laser have the same luminescence properties. Regeneration of the products of photoreduction was observed. The experimental data were analysed with Alencev's method.