

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ ИХ РАСТВОРОВ

Б. И. СТЕПАНОВ, А. Н. РУБИНОВ, В. А. МОСТОВНИКОВ
Институт физики АН БССР

(Поступило в редакцию 1 июля 1974 г.)

Исследовано влияние структуры родаминовых красителей на генерационные и флуоресцентные свойства их растворов. При разных условиях ламповой накачки определено влияние отдельных заместителей и мест замещения на параметры генерации.

Требования к спектрально-люминесцентным характеристикам эффективно генерирующих красителей в настоящее время хорошо известны. Однако целенаправленный поиск таких красителей невозможен без установления связи спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик со строением молекул [1, 2, 3.]

Для исследования генерационных свойств использовался лазер с ламповой накачкой. Электрическая схема питания импульсных ламп лазера обеспечивала их работу в следующих режимах: а) максимальная энергия импульса накачки $E_{нак} = 500$ дж, длительность импульса накачки $t_{нак} = 120$ мксек, время нарастания переднего фронта импульса накачки $\tau_{нак} = 15$ мксек; б) $E_{нак} = 500$ дж, $t_{нак} = 30$ мксек, $\tau_{нак} = 2,5$ мксек; в) $E_{нак} = 300$ дж, $t_{нак} = 1$ мксек, $\tau_{нак} = 0,6$ мксек. Названия исследованных красителей, а также спектрально-люминесцентные характеристики их растворов приведены в табл. I—III, где η — квантовый выход люминесценции; $\lambda_{погл.}^{max}$ и $\lambda_{люм.}^{max}$ — длины волн, соответствующие максимумам спектров поглощения и люминесценции; $(\lambda_1 - \lambda_2)_{ген}$ — спектральный интервал генерации; $K_{\lambda_{ген}}^{погл.}$ — коэффициент поглощения в области спектра генерации; $K_{погл.}^{max}$ — коэффициент поглощения в максимуме полосы; $E_{ген}$ — энергия генерируемого излучения; $\tau_{ген}$ — длительность импульса генерации; $d_{сум}$ — суммарная вероятность безызлучательной дезактивации уровня S_1 ; P_{S_1-T} — вероятность интеркомбинационного перехода; $U_{пор}$ — пороговая энергия накачки. Структурные формулы молекул приведены на рис. 1 и 2.

Перейдем теперь к анализу полученных результатов. В табл. I приведены спектральные и генерационные характеристики незамещенного родамина, N , N' -диэтилродамина и родамина В (1, 2, 5). Эти красители отличаются степенью замещения водорода при атомах азота этильной группой C_2H_5 . Из таблицы видно, что с увеличением степени замещения спектры поглощения, люминесценции и генерации смещаются в красную область. Наиболее высокой люминесцентной способностью характеризуется N , N' -диэтилродамин, а наи-

Таблица I
 Режим накачки б, $K_{\text{пол}}^{\text{max}} = 25 \text{ см}^{-1}$

№№ ПП	Краситель	η %	λ _{пол} ^{max} нм	λ _{люм} ^{max} нм	K _{λ ген} см ⁻¹	U _{пор} дж	E _{ген} дж	τ _{ген} мксек	(λ ₁ - λ ₂) _{ген} нм	№мер структурных Формул на рис. 1 и 2
1	Незамещенный родамин	85	505	529	0,033	45	0,13	9	556—567	1
2	N, N'-диэтил- родамин	93	519	547	0,035	46	0,46	19	579—587	2
3	Родамин 6Ж-Д	99	530	558	0,035		0,9		583—593	3
4	Родамин 6Ж	84	530	551	0,033		0,6		591—604	4
5	Родамин В	62	543	574	0,016		0,3		611—624	5
6	Родамин 3В	61	555	578	0,018		0,37		622—632	6

более низкой — родамин В. Наименьший КПД генерации характерен для незамещенного родамина, имеющего достаточно высокий квантовый выход люминесценции (85%). Таким образом, генерационная способность в данном случае не коррелирует с люминесцентной. Характерно, что пороговая плотность накачки для рассматриваемых красителей в случае режима б практически одинакова, но энергия и длительность генерации существенно отличаются. Это свидетельствует о различной скорости нарастания стимулированных потерь, обусловленных, по-видимому, в основном, накоплением молекул в триплетном состоянии.

Спектральные и генерационные характеристики растворов родаминов в сильной степени зависят от этерифицирования карбоксильной группы молекулы. Из табл. I видно, что при этерифицировании карбоксильной группы (переход от N, N'-диэтилродамина к родамину 6Ж, а также от родамина В к родамину 3В) квантовый выход люминесценции падает. При этом наблюдается смещение спектров поглощения, люминесценции и генерации в длинноволновую область. Интересно отметить, что падение квантового выхода люминесценции при этерифицировании карбоксильной группы у данных соединений сопровождается значительным ростом генерационной эффективности. Так, например, переход от N, N'-диэтилродамина к родамину 6Ж приводит к увеличению КПД генерации в 1,3 раза.

Весьма благоприятное влияние на люминесцентную и генерационную способность родаминов оказывает введение в положения 3 и 7 метильных групп СН₃ [3]. Замещение атомов водорода в положениях 3 и 7 метильными группами вызывает смещение максимума спектра люминесценции на 7 нм в длинноволновую область (ср. №№ 3, 4). Положение максимума полосы

Таблица II

Режим накачки б, $K_{\text{погл}}^{\text{max}} = 10 \text{ см}^{-1}$

№№ ПП	Краситель	η_1 %	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$ нм	$\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}}$ нм	$K_{\lambda \text{ ген}}^{\text{погл}}$ см^{-1}	$E_{\text{ген}}$ дж	$\tau_{\text{ген}}$ мксек	$U_{\text{пор}}$ дж	$(\lambda_1 - \lambda_2)_{\text{ген}}$ нм	$d_{\text{сум}} 10^{-7}$ сек^{-1}	$P_{S_1 - T} \cdot 10^{-6}$ сек^{-1}	Номер структурных формул на рис. 1 и 2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
7	Незамещенный родамин	85	505	529	0,033	0,0027 0,07*	1,0	3	556—567	4	1,9	7
8	$N_1 N'$ -диэтил-родамин	93	520	547	0,035	5,008 0,3	1,3	1,92	579—587	1,7	1,2	8
9	$N_1 N'$ -дибензилродамин	84	510	540	0,03	0,0033 0,05	1,1	3	576—589	4,2	1,9	9
10	$N_1 N'$ - $Di-\beta$ -фенилэтил-родамин	84	520	549	0,028	0,0035 0,02	0,8	3,60	588—600	4,4	2,2	10
11	$N_1 N'$ - $Di-\beta$ -фенилпропил-родамин	86	530	550	0,016	0,005 0,03	1	3,3	589—604	3,8	2,1	11

* Значения взятые в рамку соответствуют режиму б при $K_{\text{погл}}^{\text{max}} = 23 \text{ см}^{-1}$.

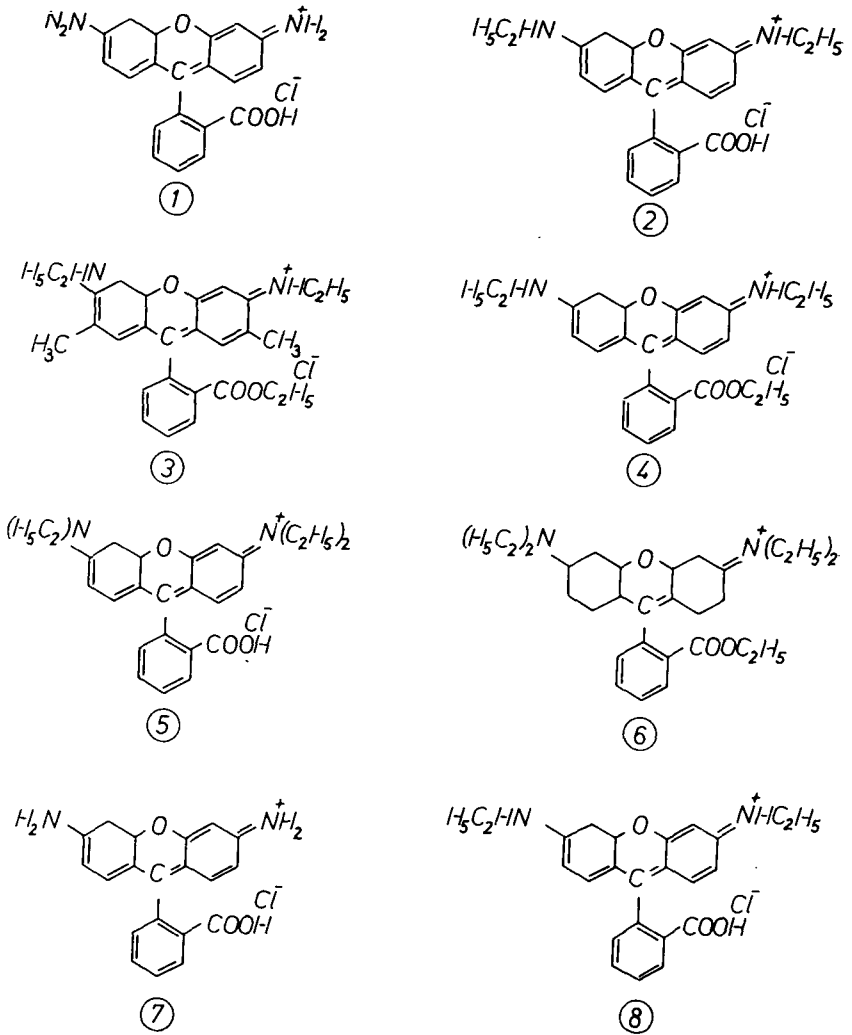


Рис. 1. Структурные формулы молекул

Таблица III

Режим накачки б, $K_{\text{полл}}^{\text{нак}} = 23 \text{ см}^{-1}$

№№ ПП	Краситель	η_1 %	$\lambda_{\text{полл}}^{\text{max}}$ нм	$\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}}$ нм	$\lambda_{\text{ген}}$ нм	$E_{\text{ген}}$ дж	Номер структурных формул на рис. 1 и 2
12	Родамин 3В	61	555	578	627	0,022	12
13	Сульфа- родамин	60	550	574	624	0,015	13
14	Родамин S (экстра)	47	545	562	626	0,004	14
15	Родамин 3ГО	26	535	564	623	0,001	15

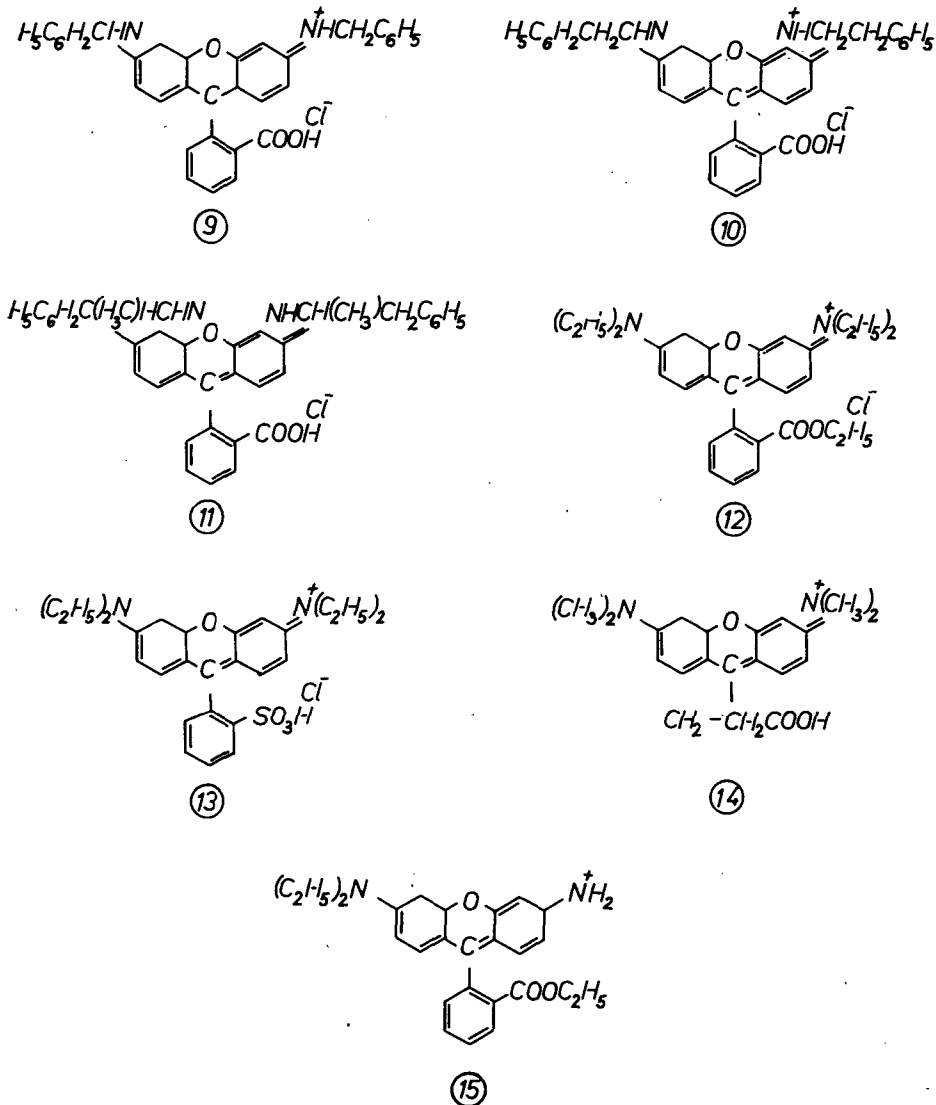


Рис. 2. Структурные формулы молекул

поглощения при этом не изменяется. Квантовый выход люминесценции такого родамина практически равен единице, а КПД генерации возрастает в 1,5 раза по сравнению с родамином 6Ж.

Установлено влияние степени сложности заместителей при атомах азота на эффективность генерации родаминовых красителей (табл. II). Как видно из таблицы, при возбуждении в режиме v ($t_{\text{нак}} = 1$ мксек) изменение энергии генерации коррелирует с изменением квантового выхода люминесценции. Харак-

терно, что при переходе к более длинным накачкам различие в генерационной эффективности проявляется более четко. Так, например, в случае режима *б* ($t_{\text{нак}} = 30$ мксек) энергия генерации N , N' -диэтилродамина в 15 раз больше, чем у худшего из представленных красителей, в то время как в режиме *в* эти энергии различались только вдвое. При дальнейшем увеличении длительности (режим *а*) из всех приведенных в таблице красителей генерирует только N , N' -диэтилродамин.

Расчет показывает, что изменение вероятности дезактивации триплетного уровня не может объяснить наблюдаемое изменение эффективности генерации. Остается предположить, что оно обусловлено различием вероятностей P_{S_1-T} . Расчетная зависимость порога генерации родамина 6Ж от P_{S_1-T} , полученная для рассматриваемого случая с учетом условий возбуждения, приведена на рис. 3. При помощи этой кривой можно по измеренным значениям порога

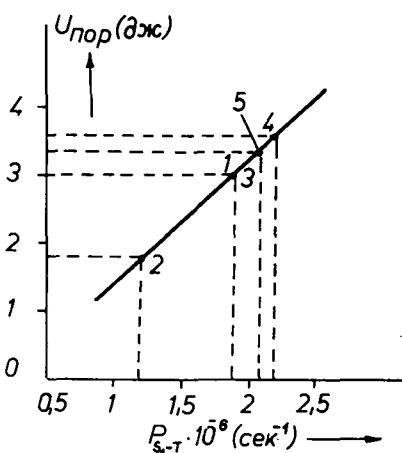


Рис. 3. Расчетная зависимость порога генерации родамина 6Ж от вероятности P_{S_1-T} .

генерации найти величину P_{S_1-T} для каждого красителя (см. табл. II). Для N , N' -диэтил-родамина эта величина оказалась почти вдвое меньше, чем для других красителей.

Этот вывод подтверждается тем, что родамины с большим P_{S_1-T} совсем перестают генерировать при уменьшении крутизны переднего фронта импульса накачки (например, режим *а*). Во всех случаях оказалось, что вероятность P_{S_1-T} значительно меньше суммарной вероятности безызлучательной дезактивации $d_{\text{сум}}$ синглетного уровня S_1 .

В табл. III приведен ряд отличающихся по структуре и симметрии дважды замещенных родаминовых красителей. Так, например, для сульфородамина характерно наличие группы SO_3 в нижнем бензольном кольце скелета молекулы. Это приводит к уменьшению его генерацион-

с родамином 3В, хотя квантовый выход люминесценции при этом остается практически неизменным. Нарушение симметрии в замещении атомов водорода (родамин 3ГО) вызывает сильное падение квантового выхода люминесценции и генерационной эффективности.

Таким образом, даже небольшие структурные изменения родаминовых красителей, не приводящие к существенному изменению спектрально-люминесцентных свойств, оказывают сильное влияние на эффективность генерации. Это можно объяснить следующим образом. Высокая эффективность генерации родаминовых красителей обусловлена прежде всего тем, что в них процесс безызлучательной дезактивации происходит, главным образом, минуя Т-состояние. Вероятность перехода в триплет почти на порядок меньше вероятности безызлучательных переходов посредством внутренней конверсии $d_{S_1-S_0}$. Увеличение этой вероятности в 2 раза, как было показано выше, приводит к уменьшению энергии генерации за счет накопления молекул в триплетном состоя-

нии более чем на порядок. В то же время поскольку вероятность P_{S_1-T} вносит незначительный вклад в тушение люминесценции, то люминесцентная способность остается практически неизменной.

В некоторых случаях ухудшение генерационной эффективности сопровождается значительным возрастанием квантового выхода люминесценции (например, незамещенный родамин и родамин В, N, N'-диэтилродамин и родамин БЖ). В этом случае происходит уменьшение суммарной вероятности безызлучательных переходов $d_{S_1-S_0} + P_{S_1-T}$ при абсолютном увеличении вероятности интерконверсии P_{S_1-T} . Расшифровка механизма влияния строения молекул на вероятность P_{S_1-T} в настоящее время затруднительна. Насомненно, что существенную роль в формировании скорости интерконверсии играет находящийся в растворе молекулярный кислород. Это обнаружено нами при исследовании влияния кислорода на эффективность генерации родаминовых красителей.

В заключение, исходя из результатов проведенных исследований, можно предложить ряд симметричных родаминовых красителей (всего 20 соединений), позволяющих получать эффективную генерацию при ламповой накачке в спектральном диапазоне 540—640 нм.

Обобщенная структурная формула соединений этого ряда имеет следующий вид (рис. 4).

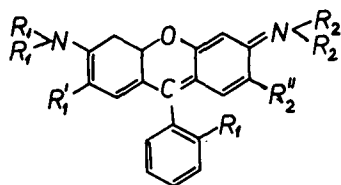
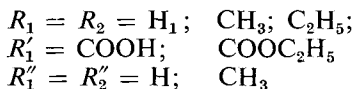


Рис. 4,

где



Литература

- [1] Мостовников В. А., А. Н. Рубинов, В. И. Авдеева и др. «Исследование влияния структурных изменений в молекулах полиметиновых красителей на генерационные и спектроскопические характеристики их растворов». Препринт ин-та физики АН БССР. Минск, 1971.
- [2] Drexhage, H. H.: *Laser Focus*, March, 35 (1973).
- [3] Pavlopulos, T. G.: *IEEE. J. Quant. Electron.* 9, and 5, 510 (1973).

INFLUENCE OF STRUCTURAL ELEMENTS OF RHODAMINE DYES ON LASER EFFICIENCY OF THEIR SOLUTIONS

B. I. Stepanov, A. N. Rubinov, V. I. Mostovnikov

The structure of rhodamine dyes has an influence on luminescence and laser properties of their solutions. The influence of several substituents and the position of substituents on the parameters of flash-lamp pumped dye lasers were investigated.