

## NGHIÊN CỨU SỰ TRUYỀN NĂNG LƯỢNG TRONG HỖN HỢP CHẤT MÀU LASER RẮN BẰNG ĐO THỜI GIAN SỐNG HUỖNH QUANG VỚI LASER PICÔ-GIÂY

Vũ Thị Thùy Dương, Đỗ Quốc Khánh, Nguyễn Trọng Nghĩa, Trịnh Đình Huy,  
Nguyễn Đình Hoàng, Nguyễn Thanh Bình và Nguyễn Đại Hưng\*  
Trung tâm Điện tử học lượng tử, Viện Vật lý và Điện tử, Viện KH&CN Việt Nam  
10 Đào Tấn, Ba Đình, Hà Nội  
\*E-mail: daihung@iop.vast.ac.vn

### Tóm tắt:

Quá trình truyền năng lượng giữa các phân tử màu hữu cơ donor (Rhodamine B) và acceptor (Perylene Red) trong nền rắn sol-gel đã được nghiên cứu nhờ đo trực tiếp thời gian sống trung bình (hay thời gian tắt dần huỳnh quang) của các phân tử màu hữu cơ khi chúng được kích thích quang học bằng các xung laser picô-giây ở 532 nm. Với độ phân giải của hệ thống đo là 0,25 ns, thời gian sống của các phân tử màu đã được đo. Chúng cho phép xác định loại cơ chế truyền năng lượng (không bức xạ hay bức xạ...) chiếm ưu thế trong quá trình truyền năng lượng. Ngoài ra, sự khác nhau về thời gian sống của phân tử màu Rhodamine và Pyrromethene trong các môi trường nền khác nhau cũng đã được xác định.

**Abstract:** The energy transfer between donor (Rhodamine B) and acceptor (Perylene Red) dye molecules doped into a sol-gel solid-state matrix has been investigated by measuring the average lifetimes (fluorescence decays) of the organic dye molecules optically excited at 532 nm with a mode-locked picosecond laser. As a result of a measurable temporal resolution of 0.25 ns, the lifetimes of the dye molecules during energy transfer have been measured and therefore, they allow confirming the energy transfer that plays a dominant role. The dependence of lifetime of a given dye molecule on different matrices were also investigated.

### I. MỞ ĐẦU

Thời gian sống của các phân tử trên trạng thái kích thích là một thông số động học quan trọng, đặc trưng cho phân tử trong một môi trường. Nó cung cấp nhiều thông tin như: khả năng hấp thụ, phát xạ và khuếch đại laser; sự biến đổi cấu trúc phân tử, sự truyền năng lượng giữa các phân tử và các thông tin phân tử trong các quá trình này... Do vậy, việc đo thời gian sống của các phân tử rất cần thiết trong các nghiên cứu của vật lý học, hoá học, sinh học và khoa học vật liệu cũng như trong các phương pháp phân tích.

Phương pháp phổ biến để đo thời gian sống trung bình của các phân tử trên trạng thái kích thích là phương pháp đo cường độ huỳnh quang tắt dần. Theo đó, sự phụ thuộc của cường độ phát xạ huỳnh quang được ghi nhận theo thời gian khi mẫu phân tử được

kích thích bằng một xung đủ ngắn. Nhiều phân tử hữu cơ có thời gian tắt dần huỳnh quang rất ngắn, chỉ một vài nanô-giây ( $10^{-9}$  giây). Để đo được thời gian sống của các phân tử này, trước hết ta cần phải có hệ thống quang-điện tử rất nhanh để thu nhận ánh sáng huỳnh quang và một laser xung cực ngắn để kích thích phân tử. Theo hiểu biết của chúng tôi, các nghiên cứu loại này với thời gian tắt dần huỳnh quang dưới 10 ns ở Việt Nam vẫn chưa thực hiện được hoặc phải đo ở nước ngoài [1-6].

Cho đến nay, có rất nhiều phân tử hữu cơ được sử dụng hiệu quả trong công nghệ quang tử (photonics). Đặc biệt, rất nhiều loại phân tử chất màu hữu cơ khác nhau được pha tạp trong dạng dung dịch hoặc nền rắn đã được sử dụng để làm môi trường hoạt chất trong công nghệ laser - Đó là các laser màu hữu cơ. Chúng có những đặc điểm vật lý nổi bật so với các loại laser khác, ví dụ như: có thể thay đổi liên tục được bước sóng, hoạt động laser trên miền phổ rộng từ tử ngoại đến vùng hồng ngoại gần, phát xung laser cực ngắn đến  $10^{-15}$  giây... Do vậy, các phân tử laser màu hữu cơ đang rất được chú trọng nghiên cứu và ứng dụng.

Bên cạnh việc sử dụng một loại phân tử màu trong hoạt động laser, người ta còn sử dụng hỗn hợp các loại phân tử màu khác nhau và quá trình truyền năng lượng giữa chúng để tăng hiệu suất phát laser, mở rộng vùng phổ hoạt động laser hay tăng cường hiệu suất bơm... Cho đến nay, có hai cơ chế truyền năng lượng chính đã được nghiên cứu trong các quá trình truyền năng lượng giữa các hỗn hợp phân tử màu laser: cơ chế truyền năng lượng bức xạ và cơ chế truyền năng lượng cộng hưởng lưỡng cực - lưỡng cực từ xa (hay còn gọi là truyền năng lượng không bức xạ).

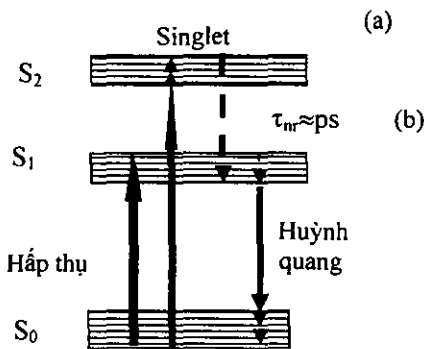
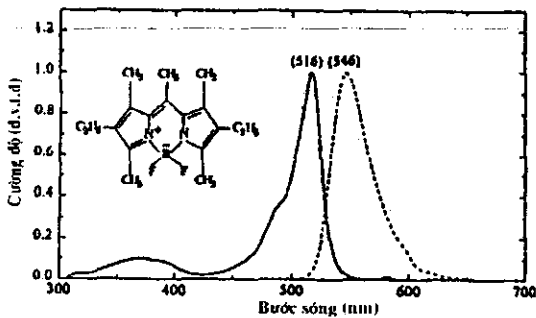
Trong cơ chế truyền năng lượng bức xạ, có hai bước xảy ra: trước tiên, phân tử donor phát xạ photon, sau đó phân tử acceptor hấp thụ phát xạ của phân tử donor và phát xạ photon của phân tử acceptor. Như vậy, cường độ phát xạ của phân tử donor bị ảnh hưởng do sự hấp thụ của phân tử acceptor. Tuy nhiên, quá trình phát xạ của phân tử donor là độc lập, do đó thời gian sống của phân tử donor trên trạng thái kích thích là không thay đổi.

Trong cơ chế truyền năng lượng cộng hưởng lưỡng cực - lưỡng cực từ xa (còn gọi là truyền năng lượng không bức xạ), sự tương tác giữa các phân tử donor và phân tử acceptor xảy ra trong thời gian nằm trên trạng thái kích thích - trước khi phân tử donor phát

xạ photon. Như vậy, thời gian sống trên trạng thái kích thích của phân tử donor sẽ bị ảnh hưởng bởi tương tác với phân tử acceptor. Như vậy, bằng cách đo thời gian sống trên trạng thái kích thích của các phân tử donor và acceptor người ta có thể thu được thông tin về quá trình truyền năng lượng giữa chúng. Trong thực tế, có trường hợp chỉ có một cơ chế đóng vai trò chính, tuy nhiên cũng có nhiều trường hợp cả hai cơ chế truyền năng lượng cộng bức xạ và không bức xạ cùng hoạt động.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày việc nghiên cứu về thời gian sống của phân tử màu hữu cơ trên trạng thái kích thích trong quá trình truyền năng lượng, với khả năng phân giải xuống tới 0,25 ns. Theo hiểu biết của chúng tôi, đây là các nghiên cứu được thực hiện lần đầu ở Việt nam dựa trên việc đo thời gian tắt huỳnh quang của các phân tử (hay hỗn hợp phân tử) hữu cơ với độ phân giải tới 0,25 ns, khi chúng được kích thích quang học bằng các xung laser cực ngắn picô-giây ( $10^{-12}$  giây) do các nhà khoa học của Viện Vật lý và Điện tử, Viện KHCN Việt Nam chế tạo [7]. Thời gian sống trung bình của các phân tử màu hữu cơ donor và acceptor khác nhau trong các dung môi hoặc nền rắn khác nhau (polymer, ormosil...) đã được xác định. Việc thảo luận các thông tin thu được trong nghiên cứu quá trình truyền năng lượng, qua việc đo thời gian sống của phân tử, cũng được trình bày.

**I. Huỳnh quang của các phân tử màu hữu cơ:**



**Hình 1:** a) Phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang và cấu trúc hoá học của phân tử màu Pyrromethene 567. b) Các trạng thái điện tử đơn (S) của phân tử màu và các dịch chuyển quang học.

Phân tử màu bao gồm rất nhiều nguyên tử, có cấu trúc năng lượng rất phức tạp với rất nhiều mức dao động và mỗi mức dao động lại có rất nhiều các mức quay (Hình 1). Trong nhiệt độ phòng, hầu hết các phân tử ở trạng thái cơ bản  $S_0$  theo phân bố Boltzmann. Sau khi hấp thụ ánh sáng kích thích, các phân tử chất chuyển từ trạng thái cơ bản  $S_0$  lên trạng thái kích thích  $S_1, S_2, \dots$ . Quá trình này tương ứng với phổ hấp thụ băng rộng của phân tử màu. Sau thời gian sống  $\tau$ , các phân tử hồi phục xuống mức  $S_0$  bởi các dịch chuyển không phát xạ hoặc bởi dịch chuyển phát xạ (trong khoảng thời gian cỡ  $10^{-9}$  giây) tương ứng với quá trình huỳnh quang. Thời gian sống trung bình của phân tử màu  $\tau$  trên trạng thái kích thích được biểu diễn bằng:

$$1/\tau = K_{bx} + K_{kbx} \quad (1)$$

Ở đây,  $K_{bx}$  và  $K_{kbx}$  là các hằng số đại diện cho các quá trình dịch chuyển phát xạ và không phát xạ của phân tử. Các chất màu hữu cơ dùng cho laser có huỳnh quang rất mạnh, hiệu suất huỳnh quang lượng tử là xấp xỉ bằng một, các quá trình không phát xạ là nhỏ. Do vậy, sự tắt dần của cường độ huỳnh quang  $I(t)$  phân tử được biểu diễn bằng:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

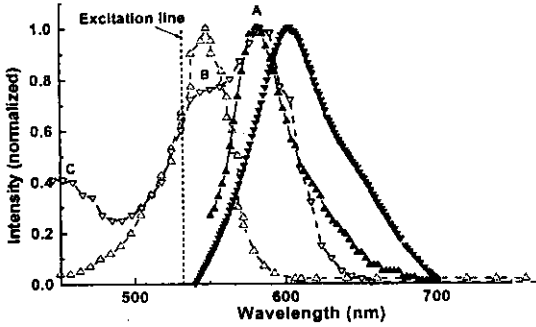
Thời gian sống trung bình của phân tử màu  $\tau$  trên trạng thái kích thích (hay là thời gian tắt dần huỳnh quang) của các phân tử màu hữu cơ phụ thuộc mạnh vào dung môi, nồng độ chất màu, nhiệt độ, tạp chất...

**I.1. Rhodamine B (donor) và Perylene Red (acceptor) trong nền rắn:**

Perylene Red là một trong những phân tử màu phát xạ laser ở vùng đỏ (610-640 nm) có độ bền quang cao và như vậy rất thích hợp cho việc pha tạp vào nền rắn [8-9]. Độ bền quang của Perylene Red trong thủy tinh sol-gel cao hơn nhiều lần so với các chất màu của họ Rhodamine (mặc dù họ Rhodamine đã nổi tiếng là họ phân tử chất màu có độ bền quang cao), ví dụ, độ bền quang của Perylene Red trong thủy tinh sol-gel được tính toán là cao hơn 2 lần so với Rhodamine B và gấp 5 lần so với Rhodamine 6G [10].

Để tạo ra laser màu rắn có hiệu suất laser cao, dài điều chỉnh bước sóng laser rộng và có độ bền quang cao ở trong vùng đỏ, hỗn hợp chất màu Rhodamine B và Perylene Red với những nồng độ riêng phần khác nhau đã được pha tạp trong nền xerogel được dẫn xuất từ methyltetraethoxylane (MTEOS), nồng độ tổng cộng của các phân tử được cố định  $2 \times 10^{-4}$  M/l [3]. Hình 2 trình bày các phổ huỳnh quang và phổ hấp thụ đã được chuẩn hoá của từng chất màu Rhodamine B và Perylene Red trong nền rắn này. Sự chồng chập giữa phổ huỳnh quang của Rhodamine B và phổ hấp thụ của Perylene Red cho phép một sự truyền năng lượng giữa phân tử màu donor Rhodamine B và phân tử màu acceptor Perylene Red. Do vậy, ở đây chúng ta nghiên cứu sự truyền năng lượng giữa phân tử màu donor Rhodamine B và phân tử màu acceptor Perylene Red bằng việc đo thời gian sống của các phân tử này trong

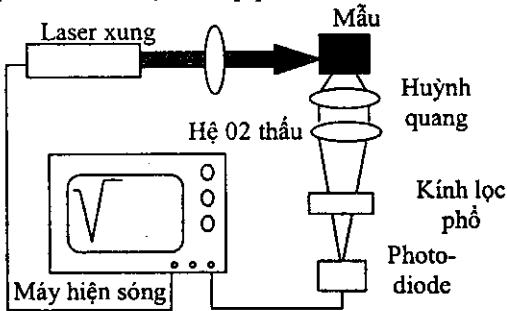
những hỗn hợp chất màu Rhodamine B và Perylene Red có những nồng độ riêng phần khác nhau.



**Hình 2:** Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của Rhodamine B và của Perylene Red trên nền rắn (dấu tam giác thuận: RhB, dấu tam giác ngược: PR) [5].

**1.2. Hệ thống đo thời gian sống của các phân tử trên trạng thái kích thích:**

Hình 3 trình bày hệ thiết bị để đo thời gian sống trung bình của phân tử trên trạng thái kích thích bằng phương pháp huỳnh quang. Mẫu đo được kích thích bởi các xung laser 10 ps ở bước sóng 532 nm với tần số xung lặp lại 10 MHz phát từ một laser Nd:YVO<sub>4</sub> được hoạt động ở chế độ khoá mode và nhân đôi tần số. Laser này được chế tạo tại Viện Vật lý và Điện tử, Viện KH&CN Việt Nam [7].



**Hình 3:** Hệ đo thời gian sống của phân tử bằng phương pháp huỳnh quang

Ánh sáng laser ps được hội tụ trên mẫu phân tử nhờ một thấu kính. Ánh sáng huỳnh quang của mẫu được hệ 02 thấu kính hội tụ vào PIN photodiode (S 9055 Hamamatsu; 1,5 GHz) sau khi đi qua các kính lọc phổ thích hợp để chuyển thành xung điện và đưa vào một máy hiện sóng số (Tektronik. TDS 7154B, 1,5 GHz và tốc độ lấy mẫu 20 GS/s). Một photodiode khác (Hamamatsu) thu xung laser kích thích để tạo tín hiệu đồng bộ (trigger) cho máy hiện sóng. Dạng xung huỳnh quang tắt dần thu nhận được có thể được quan sát trên màn hình, được xử lý bằng phần mềm tương thích phân tích quy luật huỳnh quang tắt dần và thời gian sống của phân tử. Với việc thu nhận trực tiếp xung laser 10 ps ở 532 nm, hằng số thời gian của toàn

bộ hệ thống đo  $\tau_h$  đã được xác định là 0,25 ns. Như vậy, thời gian tắt dần huỳnh quang thực  $\tau$  được xác định từ giá trị thời gian sống đo được trên tín hiệu  $\tau_d$  và hằng số thời gian của hệ đo theo công thức:

$$\tau = [(\tau_d)^2 - (\tau_h)^2]^{1/2} \quad (3)$$

**II. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN**

a. Thời gian sống của phân tử màu trong các môi trường nền khác nhau:

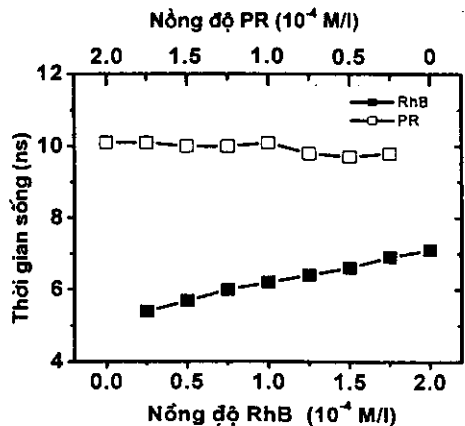
Các phân tử màu hữu cơ (Hãng Lambda Physik, Đức) được pha trong các dung môi khác nhau với nồng độ khoảng  $2-3 \times 10^{-4}$  M/l và đặc biệt được pha tạp trong môi trường rắn polymer và vật liệu sol-gel theo các công nghệ khác nhau [3-5]. Thời gian sống trung bình của một số loại phân tử màu  $\tau$  trên trạng thái kích thích (hay là thời gian tắt dần huỳnh quang) của các phân tử màu hữu cơ trong một số môi trường khác nhau đã được đo (Bảng 1).

**Bảng 1:** Thời gian sống trung bình của phân tử màu

TT	Chất màu (M/l)	Môi trường	Cực đại huỳnh quang $\lambda_F$ (nm)	Thời gian sống (ns)
1	RhB ( $2 \times 10^{-4}$ )	Ethanol	580	6,5
2	RhB ( $2 \times 10^{-4}$ )	PMMA	582	7,5
3	RhB ( $2 \times 10^{-4}$ )	Ormosil	582	7,1
4	R 6G ( $2 \times 10^{-4}$ )	Ethanol	559	3,8
5	R 6G ( $3 \times 10^{-4}$ )	PMMA	560	4,2
6	R 6G ( $3 \times 10^{-4}$ )	Ormosil	563	4,5
7	PM 597 ( $3 \times 10^{-4}$ )	Ethanol	558	7,5
8	PM 597 ( $3 \times 10^{-4}$ )	Ormosil	561	8,3

b. Thời gian sống của phân tử màu trong quá trình truyền năng lượng:

Chúng ta nghiên cứu thời gian sống của phân tử donor và acceptor trong quá trình truyền năng lượng giữa Rhodamine B (donor)– Perylene Red (acceptor). Các kết quả thu được được trình bày trên Bảng 2.



**Hình 4:** Thời gian sống của donor RhB và acceptor PR theo nồng độ

**Bảng 2:** Thời gian sống của phân tử donor (RhB) và acceptor (PR) trong quá trình truyền năng lượng.

TT	RhB ( $\times 10^{-4}$ )	Perylene Red ( $\times 10^{-4}$ )	Cực đại huỳnh quang $\lambda_F$ (nm)	Vùng phát xạ (nm)	Thời gian sống của donor RhB (ns)	Thời gian sống của acceptor P. Red (ns)
1	1	0	584	562-610	7,1	-
2	2	0	584	562-612	7,1	-
3	1.75	0.25	586	565-624	6,9	9,8
4	1.5	0.5	593	568-629	6,6	9,7
5	1.25	0.75	602	571-629	6,4	9,8
6	1	1	603	576-633	6,2	10,1
7	0.75	1.25	607	578-634	6,0	10,0
8	0.5	1.5	607	585-637	5,7	10,0
9	0.25	1.75	609	589-658	5,3	10,1
10	0	2	612	590-664	-	10,1
11	0	1	611	588-662	-	10,1

Trong khi, thời gian sống của phân tử acceptor hầu như không thay đổi (khoảng 10 ns) trong tất cả các mẫu có nồng độ donor-RhB khác nhau, thời gian sống của phân tử donor-Rh B lại thay đổi theo nồng độ acceptor-Perylene Red (Hình 4). Thời gian sống của phân tử donor-Rh B luôn ngắn hơn thời gian sống của nó khi không có mặt acceptor (mẫu 1) và nó càng giảm đi khi nồng độ acceptor tăng lên (Bảng 2). Như vậy, quá trình truyền năng lượng giữa RhB-PR luôn có sự tham gia của cơ chế truyền năng lượng cộng hưởng và cơ chế truyền năng lượng cộng hưởng càng có vai trò lớn khi nồng độ acceptor tăng. Những kết quả này phù hợp với những kết quả nghiên cứu về quang phổ: cường độ huỳnh quang của acceptor-Perylene Red được tăng cường nhờ donor Rhodamine B [3].

Tuy nhiên, trong thí nghiệm với bức xạ bơm ở 532 nm, cả hai phân tử donor RhB và acceptor PR đều được kích thích trực tiếp. Như vậy, sự phát xạ của acceptor có thể do ba quá trình kích thích: kích thích trực tiếp, truyền năng lượng bức xạ và truyền năng lượng không bức xạ từ donor RhB sang acceptor PR. Như vậy, việc đo thời gian sống của các phân tử không cho phép nghiên cứu sự truyền năng lượng bức xạ. Việc nghiên cứu sự truyền năng lượng sẽ có nhiều thuận lợi, khi cặp phân tử có đặc điểm phổ như sau: không chỉ phổ huỳnh quang của phân tử donor trùng với phổ hấp thụ của phân tử acceptor mà còn bước

sóng bơm chỉ kích thích được phân tử donor. Trong trường hợp này, sự phát xạ trực tiếp (do hấp thụ trực tiếp bước sóng bơm) của phân tử acceptor là không thể, do đó sự phát xạ của acceptor chỉ có thể do sự truyền năng lượng giữa donor và acceptor. Đó là mục đích cho các nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi.

### III. KẾT LUẬN

Các nghiên cứu thời gian sống của các phân tử chất màu hữu cơ trong quá trình truyền năng lượng và trong các chất nền khác nhau đã được thực hiện với khả năng phân giải xuống tới 0,25 ns, nhờ đo thời gian tắt huỳnh quang của các phân tử (hay hỗn hợp phân tử) hữu cơ khi chúng được kích thích bằng laser xung picô-giây. Thời gian sống của các phân tử màu donor Rhodamine B và acceptor Perylene Red đã được xác định, chúng là bằng chứng cho quá trình truyền năng lượng cộng hưởng giữa các phân tử chất màu hữu cơ. Hơn nữa, hệ thống cũng đã cho phép xác định được sự thay đổi của thời gian sống phân tử màu trong các môi trường nền khác nhau. Các kết quả này chứng tỏ khả năng để phát triển các kỹ thuật quang phổ laser phân giải theo thời gian cỡ 1 ns.

#### Acknowledgments

Các tác giả trân trọng cảm ơn sự tài trợ kinh phí từ Chương trình NCCB cấp Nhà nước cho Đề tài N<sup>o</sup> 403306 và Chương trình Laser của Viện KH&CN VN.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H.H. Hoa, Do Q. Hoa, J. Matsumoto, T. Imasaka, N. Dai Hung. *Proceeding of 3<sup>rd</sup> IWOMS-99*, p.625-628 (1999)
- [2] N. T. Hồng Hà, *Luận văn Thạc sĩ Vật lý* (Viện Vật lý, 1999); Hoàng H. Hoà, *Luận án Tiến sĩ Vật lý* (Viện Vật lý, TT KHTN-CNQG, 2001).
- [3] Tran Hong Nhung, M. Canva, F. Chaput, H. Goudket et al. *Opt. Commun.* 232, p.343-351 (2004)
- [4] Trương Thị Anh Đào, *Nghiên cứu một số quá trình vật lý của laser phân tử màu trên nền rắn*, Luận án Tiến sĩ Vật lý, Viện KH&CN VN (2005).
- [5] Tran Hong Nhung, N. Ha Lien et al. *Advances in Photonics and Applications*, (Vietnam National University Press, 2001) p.423-427.
- [6] Nguyen Tat Thanh, Pham Hong Minh et al. *Advances in Photonics and Applications*, (Vietnam National University Press, 2005) p.334-338.
- [7] Do Quoc Khanh, N. Trong Nghia et al. *Advances in Optics, Spectroscopy, Photonics and Applications*, (Vietnam Academic Press, 2007) p.303-308.
- [8] M. Fukuda, K. Komada and K. Mito, *Jap. Appl. Phys. Lett.* Part II. 40, L440 (2001)
- [9] M. Canva, P. Geoges, J. P. Perelgritz, A. Brun et al. *Appl. Opt.* 34, p. 428 (1995)
- [10] M. Dubois, M. Canva, A. Brun, F. Chaput and J.P. Boilot, *Appl. Opt.* 35, p. 3193 (1996)