

НАВЕДЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова и Г. М. Рубанова

Исследовано изменение поглощения восьми полиметиновых красителей при их лазерном возбуждении. Результаты измерений методом лазерного фотолиза показали, что красители можно разделить на три группы. В первой группе (4 вещества) красители обнаруживают сильный эффект наведенного поглощения, во второй (3 вещества) — необратимое длительное просветление в основной полосе поглощения, связанное с фотохимической реакцией, в третьей (1 вещество) — оба явления одновременно. Определены спектры наведенного поглощения, а также величины поперечного сечения и зависимости этих характеристик от полярности и вязкости растворителя. Оценены вероятности перехода молекул из синглетного в метастабильное состояние и зависимость этих величин от концентрации раствора и мощности возбуждения.

В последнее время появился ряд сообщений [1-3], в которых на основании косвенных экспериментов сделан вывод о том, что один из основных видов потерь при генерации на растворах органических красителей связан с переходом молекул в метастабильное состояние и появлением поглощения из него на частотах либо генерации, либо накачки. В работе [4] непосредственно наблюдалось наведенное поглощение из метастабильного состояния одного из полиметиновых красителей — 1,3,3-1',3',3'-гексаметиллиндотрикарбодиазиниоидид в этаноле (ТЦИЭ) — объясняющее особенности его генерации. Настоящая работа поставлена с целью подробного изучения наведенного поглощения полиметиновых красителей, используемых в качестве генерационных сред.

Исследования проводились на экспериментальной установке, изображенной на рис. 1. Кювета с раствором красителя (сечение $1 \times 0.5 \text{ см}^2$, концентрация $\sim 10^{-5} \text{ М/л}$) возбуждалась излучением рубинового лазера, работающего либо в режиме свободной генерации, либо в моноимпульсном режиме, и просвечивалась П-образным зондирующим импульсом света длительностью 70 мсек в направлении, нормальном к направлению распространения возбуждающего излучения. Источником зондирующего излучения служила лампа ДКСШ-200, напряжение питания которой в течение 70 мсек в 5 раз превышало номинальное. Это позволяло повысить интенсивность свечения лампы в импульсе на два порядка. С помощью схем синхронизации и задержки момент поджига лампы накачки лазера сдвигался относительно начала зондирующего импульса на 20 мсек. Это обеспечивало возбуждение исследуемого раствора в момент, когда в лампе заведомо

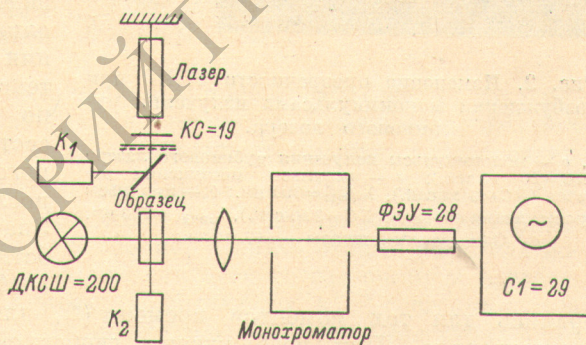


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

устанавливался стационарный режим. Зондирующий свет, прошедший через кювету с красителем, фокусировался на щель двойного призмного монохроматора (дисперсия в диапазоне 650—800 нм меняется от 2.2 до 4 нм/мм, щели 0.5 мм) и регистрировался фотоумножителем ФЭУ-28 и осциллографом с памятью С1-29 (2 Мгц). Запуск развертки осциллографа производился импульсом поджига ламп накачки лазера. Это позволяло на одной осциллограмме регистрировать интенсивности света, прошедшего как через невозбужденный (I_0), так и возбужденный (I^*) образец. Постоянная времени схемы регистрации составляла 3 мксек. С помощью calorиметров K_1 и K_2 измерялось количество фотонов возбуждающего излучения, поглощенного образцом.

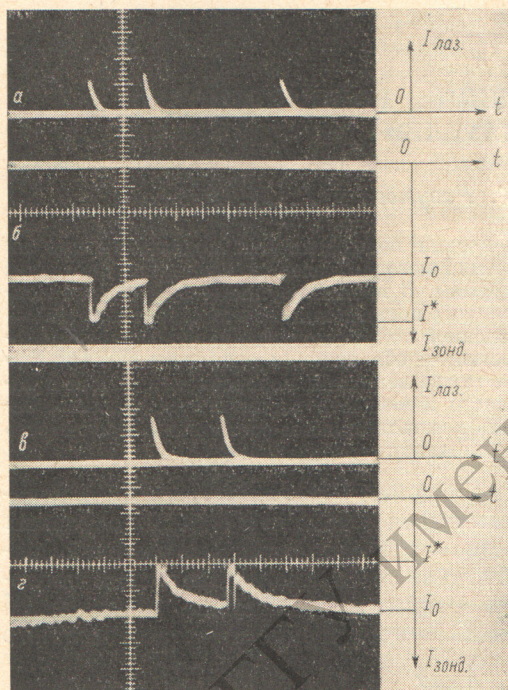


Рис. 2. Изменение прозрачности ТЦИЭ при возбуждении моноимпульсами излучения рубинового лазера.

а, в — моноимпульсы излучения рубинового лазера ($RC=20$ мксек.); б — импульсы потемнения образца ($RC=3$ мксек.), $\lambda_{\text{зонд.}}=790$ нм.; г — импульсы просветления образца ($RC=3$ мксек.), $\lambda_{\text{зонд.}}=730$ нм. Одно деление шкалы — 200 мксек.

брались для тех моментов времени (t), для которых флуоресценция отсутствовала. При возбуждении свободной генерацией для каждой длины волны отдельно регистрировался соответствующий возбуждению сигнал флуоресценции, который затем вычитался из измеряемого сигнала. На рис. 4 приведены спектры абсолютных величин изменения показателя поглощения Δk_i (а), вычисленного по формуле $\Delta k_i = (1/l) \ln(I_i^*/I_0)$, где l — длина кюветы, I_0 — интенсивность зондирующего света, прошедшего через невозбужденный образец, I_i^* — через возбужденный образец (рис. 2), изменения основного поглощения (б) и их разность, соответствующая спектру наведенного поглощения (в). Действительно, если уменьшение поглощения с основного уровня связано только с переходом молекул на метастабильный уровень, то, очевидно, абсолютные значения изменения населенностей Δn этих уровней равны. При этом изменение коэффициента поглощения для данной длины волны Δk_λ определяется обоими этими про-

¹ Фотографии осциллограмм на рис. 2, 3 и 6 получены на двухлучевом осциллографе С1-18 (1 Мгц). Приемником излучения лазера служил фотоэлемент Ф5 (RC цепи регистрации 20 мксек.).

цессами: $\Delta k_\lambda = \Delta n (\sigma_M^\lambda - \sigma_{S_0-S_1^*}^\lambda)$, где σ_M — поперечное сечение поглощения из метастабильного состояния, $\sigma_{S_0-S_1^*}$ — из основного. Поэтому зависимость $\Delta k(\lambda)$ описывает спектральный ход разности поперечных сечений обоих этих процессов. В области, где отсутствует поглощение из метастабильного состояния, $\Delta k_\lambda = -\sigma_{S_0-S_1^*}^\lambda \Delta n$, т. е. спектральная зависимость изменения поглощения из основного состояния на этом участке спектра должна совпадать с экспериментально наблюдаемой зависимостью $\Delta k(\lambda)$. Такое совпадение действительно наблюдается в широком спектральном диапазоне (650—725 нм) на кривых *a* и *б* (рис. 4). Вычитая из контура $\Delta k(\lambda)$ контур $\sigma_{S_0-S_1^*}^\lambda \Delta n$, получим контур $\sigma_M \Delta n$, т. е. спектр поглощения из метастабильного состояния в том же масштабе, что и контур основного

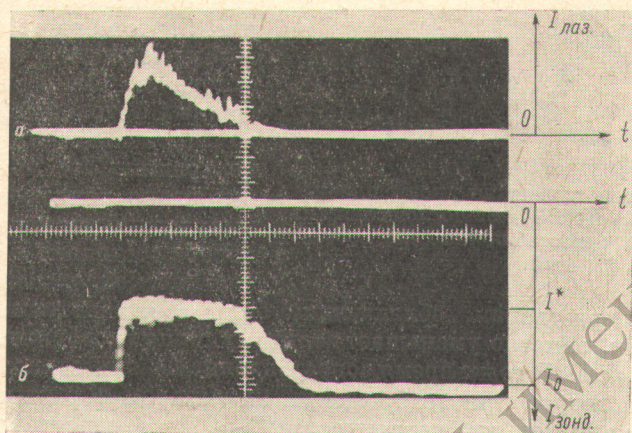


Рис. 3. Изменение прозрачности ТЦЭ при возбуждении импульсом свободной генерации рубинового лазера.

a — импульс свободной генерации ($RC=20$ мксек.); *б* — импульс потемнения образца, $\lambda_{\text{зонд}}=790$ нм ($RC=3$ мксек.).

Одно деление шкалы — 500 мксек.

поглощения. Из рис. 4 видно, что величины поперечных сечений поглощения из основного и метастабильного состояний близки. Определение абсолютных величин $\sigma_{S_0-S_1^*}$ и Δk дает возможность оценить σ_M и населенность метастабильного состояния. Последняя оказалась равной $\sim 10\%$ от общего количества молекул красителя (n_0). Одновременное измерение количества поглощенных фотонов позволяет оценить отношение числа молекул, переходящих из возбужденного синглетного состояния в метастабильное, к полному числу молекул, побывавших в S_1^* -состоянии, оно составляет $\sim 1\%$. Полученное отношение населенности метастабильного состояния ($\Delta n/n_0 \approx 10\%$) и доли переходов в канале $S_1^* \rightarrow M$ ($\sim 1\%$) соответствует используемой в эксперименте мощности ($\sim 10^7$ вт/см²) и длительности импульса возбуждения (~ 25 нсек.). Измерения вероятности синглет-синглетного перехода при слабом возбуждении дали величину 10^9 сек.⁻¹. При мощном возбуждении эта величина за счет вынужденных переходов возрастает приблизительно на порядок. Поэтому вероятность конверсии синглет-метастабиль может быть оценена как 10^7 — 10^8 сек.⁻¹.

По осциллограммам, подобным приведенным на рис. 2, определялось время жизни молекул в метастабильном состоянии (τ_M). Для ТЦЭ оно составляло 70 ± 5 мксек. При специальной очистке растворителя τ_M возрастало до 85 мксек., а при откачке кислорода (до 10^{-2} мм рт. ст.) — до 110 мксек. Величины времен жизни, их зависимость от присутствия тушащих примесей (особенно кислорода), величина вероятности конверсии из синглетного состояния, положение спектра и величины поперечных сечений поглощения позволяют предположить, что обнаруженное мета-

стабильное состояние имеет триплетную природу, а наведенное поглощение связано с переходами $T_0 - T^*$.

Отметим, что приведенные оценки времени жизни первого возбужденного синглета и скорости конверсии синглет-триплет свидетельствуют о том, что основной канал релаксации возбуждения в исследованном полиметинном красителе — это переходы $S_1^* \rightarrow S_0$. Этот результат совпадает с выводами, полученными в работе [5] для метанолового раствора криптоцианина.

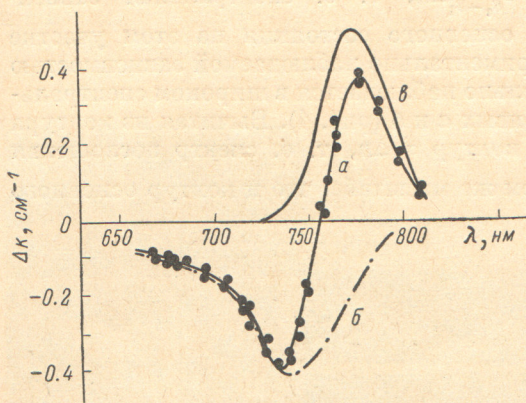


Рис. 4. Спектры изменения коэффициента поглощения (Δk) ТЦИЭ (а), поглощения из основного (б) и метастабильного (в) состояний.

глицериновым растворам, обладающим большими квантовыми выходами флуоресценции, заметно уменьшает величину Δk при возбуждении красителя моноимпульсом. В то же время сопоставление Δk для этаноловых и глицериновых растворов при возбуждении их лазером в режиме свободной генерации показывает, что вероятности $S_1^* \rightarrow T_0$ -конверсии для этих растворов близки. При исследовании наведенного поглощения других красителей, имеющих высокое значение квантового выхода, часто совсем не удавалось обнаружить увеличение их поглощения при моноимпульсном возбуждении, в то время как при возбуждении свободной генерацией, когда вынужденные процессы намного меньше, эти изменения были весьма большими.

Исследование наведенного поглощения ТЦИ в разных растворителях показало, что положение спектра триплетного поглощения, величины $\sigma_{T_0-T^*}$ и вероятности $S_1^* \rightarrow T_0$ конверсии (табл. 1) слабо зависят от растворителя. Времена жизни триплетного состояния возрастают при понижении полярности растворителя: в ряду диметилформамид—этанол ($\epsilon = 24.3$)—хлороформ ($\epsilon = 4.81$) величины τ_M принимают значения 60, 85, 120 мксек. соответственно. Возможно, в данном веществе при увеличении полярности растворителя происходит частичное снятие интеркомбинационного запрета, что приводит к возрастанию вероятности $T_0 \rightarrow S_0$ -перехода. В глицериновом растворе ТЦИ τ_M возросло до 180 мксек. ($\epsilon = 42.5$). Этот факт находится в согласии с рядом работ [6, 7], в которых наблюдалось уменьшение скорости тушения триплетного состояния в жидких растворах органических молекул при увеличении вязкости растворителя.

Доля молекул, переходящих в T_0 -состояние, зависит от мощности накачки и концентрации красителя, как показано на рис. 5. По мере роста мощности возбуждающего моноимпульса отношение $\Delta n/n_0$ к числу поглощенных фотонов (n_n) падает. То же происходит с ростом концентрации. Это может быть обусловлено конкуренцией между вынужденными переходами в основное состояние и синглет-триплетной конверсией. Переход к

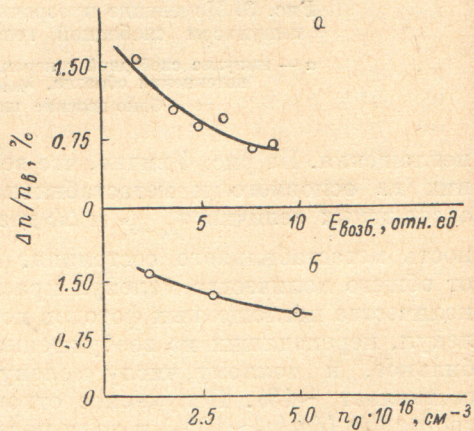


Рис. 5. Зависимость доли молекул, переходящих в триплетное состояние, от возбуждающей энергии (а) и концентрации красителя (б).

Таблица 1

Краситель 1,3,3,1',3',3'-гексаметилндотрикарбоцианиниодид

Растворитель	ϵ	$\lambda_{S_0-S_1}^{\max}$, нм	$\sigma_{S_0-S_1}^{\max}$, $\cdot 10^{16}$, см ²	$\lambda_{T_0-T^*}^{\max}$, нм	$\sigma_{T_0-T^*}^{\max}$, $\cdot 10^{16}$, см ²	τ_M , мксек.	Доля переходов $S_1^* \rightarrow T_0$, %	Примечание
Диметилформамид	—	751	2.2	780	2.2	60±5	~2	Очищен
Глицерин	42.5	750	6.5	775	3.9	180±5	~0.7	—
Этанол	24.3	745	3.5	780	3.5	85±5	~1	Очищен
Хлороформ	4.8	756	2.8	780	1.5	120±5	~2	—

Примечание. Величина ϵ для диметилформамида нам не известна, для родственного соединения — формамида $\epsilon = 109.5$.

Нами также были исследованы еще 7 полиметиновых красителей. Результаты измерений приведены в табл. 2 и на рис. 6. Все исследованные вещества можно разделить на три группы. В красителях первой группы

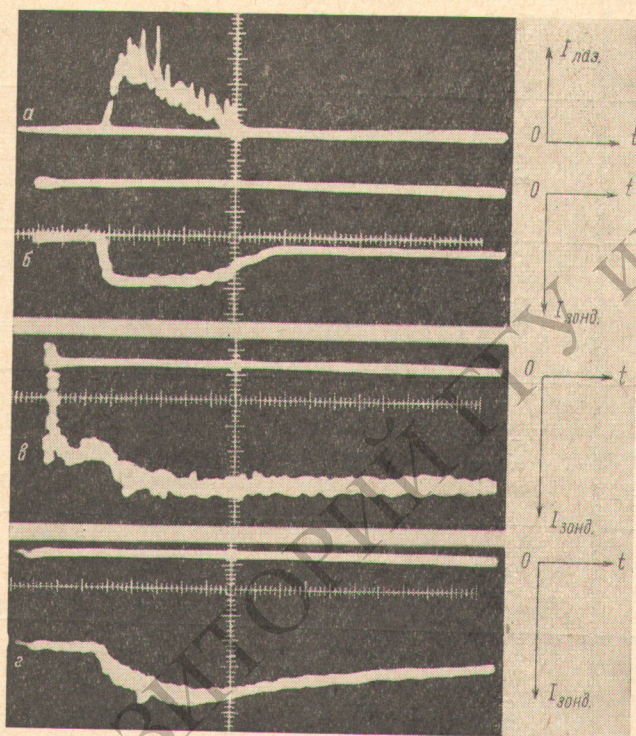


Рис. 6. Осциллограммы изменения прозрачности растворов красителей ($\lambda_{зонд}$ в пределах полосы основного поглощения) при возбуждении импульсом свободной генерации.

а — импульс свободной генерации, б — краситель № 3 (табл. 2) в этаноле, в — краситель № 6 в этаноле, г — криптоцианин в глицерине.

Одно деление шкалы — 500 мксек.

отго наблюдается T_0-T^* -поглощение (рис. 6, б). Длина волны максимума $T-T^*$ -поглощения занимает промежуточное положение между максимумами спектров основного поглощения и флуоресценции, и в разных веществах смещена в сторону одного из них. В этаноловом растворе 1'-диэтил-2,2'-дикарбоцианиниодида (DDJ) спектры T_0-T^* -поглощения и основного поглощения почти полностью перекрываются, так что

Таблица 2

Группа	№	Наименование	Растворитель	$\lambda_{S_0-S_1}^{\max}$, нм	$\sigma_{S_0-S_1}^{\max} \cdot 10^{16}$, см ²	$\lambda_{T_0-T^*}^{\max}$, нм	$\sigma_{T_0-T^*}^{\max} \cdot 10^{16}$, см ²	τ , мксек.	Примечания	
I	1	ТЦИ	Этанол	745	3.5	780	3.5	85±5	Спектры $\sigma_{S_0-S_1}^*$ и $\sigma_{T_0-T^*}$ сильно перекрыты	Отчетливо видно $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощение, фотохимический распад мал
	2	DDJ	Этанол	705	2.3	Между 710 и 720	—	170±5		
	3	Дикарбоцианин	Этанол	700	—	740	0.75 $\sigma_{S_0-S_1}^{\max}$	55±5		
	4	Триазолино трикарбоцианин	Этанол	650	—	680	0.9 $\sigma_{S_0-S_1}^{\max}$	40±5		
II	5	Тетракарбоцианин	Этанол	865	—	—	—	—	Сильный фотохимический распад при возбуждении лазером, $T_0 \rightarrow T^*$ не видно	
	6	Трикарбоцианин	Этанол	780	—	—	—	—		
	7	Тетракарбоцианин	Этанол	810	—	—	—	—		
III	8	Криптоцианин	Глицерин	715	4.7	~795	~2.3	—	Точности определения $\lambda_{T_0-T^*}^{\max}$ и $\sigma_{T_0-T^*}^{\max}$ малы	Виден фотохимический распад и $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощение
IV	9	Криптоцианин	Этанол	703	5.1	—	—	—	—	Не видно ни фотохимического распада, ни $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощения

невозможно точно определить положение максимума T_0-T^* -поглощения и величины поперечных сечений поглощения. Поперечные сечения T_0-T^* -поглощения близки к значениям этих величин для $S_0-S_1^*$ -поглощения. Времена жизни триплетного состояния для разных молекул лежат в диапазоне 40—190 мксек. Во второй группе веществ (рис. 6, е) обнаружено только длительное частично необратимое просветление в пределах полосы основного поглощения, которое связано с фотохимической реакцией под действием мощного возбуждения, возможно, идущей через триплетное состояние.

К третьей группе (рис. 6, г), занимающей промежуточное положение между первыми двумя, относится только один краситель — криптоцианин в глицерине, в котором наблюдаются оба явления.

Следует отметить, что единственный раствор красителя, в котором не наблюдалось ни потемнения, ни просветления, — это этаноловый раствор криптоцианина. В качестве объяснения отсутствия этих явлений можно было бы предположить: а) либо полное совпадение спектров $\sigma_{S_0-S_1^*}$ и $\sigma_{T_0-T^*}$; б) либо весьма малую долю переходов $S_1^* \rightarrow T_0$ по сравнению с релаксацией в канале $S_1^* \rightarrow S_0$. Известно, что время жизни метанолового раствора криптоцианина порядка 10^{-11} сек. [5], а $\tau_{фл.}$ этанолового раствора, по данным работ [8, 9], лежит в диапазоне 10^{-10} [8]— 10^{-11} [9] сек. Если предположить далее, что константа скорости интеркомбинационной конверсии имеет тот же порядок ($10^7 \div 10^8$ сек.⁻¹), что и для других исследованных в этой работе полиметиновых красителей, то ясно, что населенность T_0 , получаемая при возбуждении, лежит за пределами точности нашего эксперимента. Первое предположение представляется маловероятным: спектр T_0-T^* -поглощения глицеринового раствора криптоцианина заметно сдвинут в сторону больших λ по сравнению со спектром $S_0 \rightarrow S_1^*$.² Второе предположение более убедительно, однако ему противоречит проявление, хотя и довольно слабое, T_0-T^* -поглощения в этаноловом растворе *DDJ*: по данным работы [5], $\tau_{фл.}$ метанолового раствора *DDJ* ~ в два раза меньше, чем для раствора криптоцианина.

Таким образом, выполненные исследования непосредственно показали, что в ряде полиметиновых красителей при возбуждении их лазерным излучением происходит эффективное заселение T_0 -состояния с последующим поглощением из него или фотохимической реакцией. Оба эти процесса сильно ухудшают генерационные характеристики красителей и в ряде случаев приводят к срыву генерации.

Литература

- [1] А. В. Аристов, Е. Н. Викторова, Д. А. Козловский, В. А. Кузин. Опт. и спектр., 28, 546, 1970.
- [2] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 32, 342, 1972.
- [3] А. Н. Рубинов, Т. И. Смольская. Изв. АН СССР, 34, 1312, 1970.
- [4] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 32, 362, 1972.
- [5] M. L. Spraeht, W. R. Sooy. J. Chem. Phys., 48, 2315, 1968.
- [6] P. Debye, J. Edwards. J. Chem. Phys., 20, 236, 1952.
- [7] G. Porter, M. Windsor. Disc. Farad. Soc., 17, 78, 1954.
- [8] А. М. Бонч-Бруевич, Н. Н. Зацепина, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова, И. Ф. Тупицын, В. Н. Шувалова. Опт. и спектр., 28, 100, 1970.
- [9] Ю. С. Чилингарян. Автореф. канд. дисс., Ереван, 1969.

Поступило в Редакцию 1 сентября 1971 г.

² Трудно предположить, что криптоцианин сильно отличается от ТЦИ, в котором положение T_0-T^* -спектра слабо зависит от растворителя.