

ИССЛЕДОВАНИЯ НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

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

Возбуждение этанольных растворов полиметиновых красителей излучением рубинового лазера приводит к образованию молекул в метастабильном состоянии. Добавочное возбуждение этих молекул мощным излучением со спектром, лежащим в пределах полосы поглощения из метастабильного состояния, приводит к образованию нового метастабильного состояния с более коротковолновым спектром поглощения и к появлению флуоресценции в канале $S_0 \leftarrow S_1^*$ исходной молекулы. Проведены оценки времени жизни, поперечных сечений поглощения и вероятностей переходов, характеризующих обнаруженные явления. Обсуждается влияние этих явлений на генерационные характеристики растворов полиметиновых красителей.

В работах [1, 2] сообщалось о результатах изучения наведенного поглощения полиметиновых красителей и его влияния на генерационные характеристики красителей.

Настоящая работа явилась продолжением этих исследований. Были изучены этанольные растворы красителей, формулы которых приведены в таблице. Спектры и скорости релаксации наведенного поглощения измерялись на установке, описанной в [2]. Во всех красителях, за исключением № 14, 15 и 16, наблюдались либо поглощение из метастабильного состояния, либо распад, возможно также идущий через метастабильное состояние. Эти явления не обнаруживаются или обнаруживаются в очень слабой степени в красителях, принадлежащих к

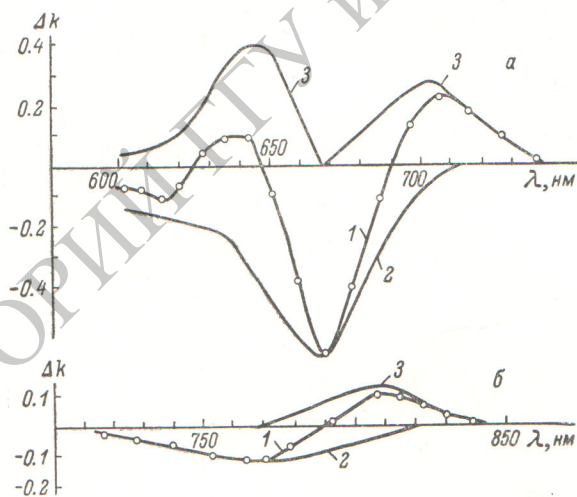


Рис. 1. Спектральная зависимость изменения коэффициента поглощения при возбуждении (1), спектр поглощения из основного состояния невозбужденного раствора (2) и спектр наведенного поглощения (3).

а — краситель № 5, б — краситель № 7.

группе с двумя хинолиновыми ядрами (№ 13–17), что, возможно связано с малым временем жизни S_1^* -состояния [2] вследствие большой вероятности крутильных колебаний хинолиновых ядер молекулы по сравнению с ядрами других типов.

Исследование наведенного поглощения показало, что в красителях, для которых длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$ нм попадает в длинноволновый край полосы, соответствующей $S_0 \rightarrow S_1^*$ -переходу, наблюдаются две полосы наведенного поглощения, одна из которых соответ-

№ п./п.	Формула	$\lambda_{S_0S_1}^{max}$, нм	$\lambda_{T_0T^*}^{max}$, нм	λ_M^{max} , нм	τ_{T_0} , мксек.	τ_M , мксек.	Примечания
1		745	780	720	100	60	
2		648	690	~650	35	—	
3		650	680	~610	40	—	
4		759	785	~725	40	—	
5		667	703	645	300	100	
6		667	700	645	300	100	

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

№ п./п.	Формула	$\lambda_{S_0S_1^*}^{max}$, нм	$\lambda_{T_0T^*}^{max}$, нм	λ_M^{max} , нм	τ_{T_0} , мксек.	τ_M , мксек.	Примечания
7		772	807	—	30	—	
8		786	—	—	—	—	Сильный необратимый фотораспад
9		699	740	~675	100	—	Очень сильное $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощение
10		824	—	—	—	—	Сильный необратимый фотораспад
11		673	685	632	15 мсек.	15 мсек.	

№ п./п.	Формула	$\lambda_{S_0S_1}^{\max}$, нм	$\lambda_{T_0T^*}^{\max}$, нм	λ_M^{\max} , нм	τ_{T_0} , мксек.	τ_M , мксек.	Примечания
12		663	670	625	12 мсек.	12 мсек.	
13		711	~740	—	170	—	Очень слабое $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощение
14		820	—	—	—	—	Нет ни наведенного поглощения, ни фотораспада
15		703	—	—	—	—	
16		818	—	—	—	—	
17		665	—	—	220	—	Очень слабое обратимое просветление

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ствуется $T_0 \rightarrow T^*$ -переходу [2], а вторая (в дальнейшем обозначаемая M) расположена в более коротковолновой области, чем $\lambda_{\max}^{S_0 \rightarrow S_1^*}$. На рис. 1 приведены спектральные зависимости изменения коэффициента поглощения (Δk) двух молекул, отличающихся только длиной полиметиновой цепи, что приводит к сдвигу полос $S_0 \rightarrow S_1^*$ -поглощения. На том же рисунке показаны спектры $S_0 \rightarrow S_1^*$ и наведенного поглощения. Кривая 3 на рис. 1 получена путем вычитания ординат кривой 1 из кривой 2 ($\Delta k = \sigma_{S_0, S_1^*} \Delta n_{S_0} - \sigma_{T, T^*} n_{T_0} - \sigma_M n_M$, где σ и n — поперечные сечения поглощения и населенности соответствующих состояний). При этом предполагалось, что в области максимума просветления $\Delta k \approx \sigma_{S_0, S_1^*} n_{S_0}$. Последнее

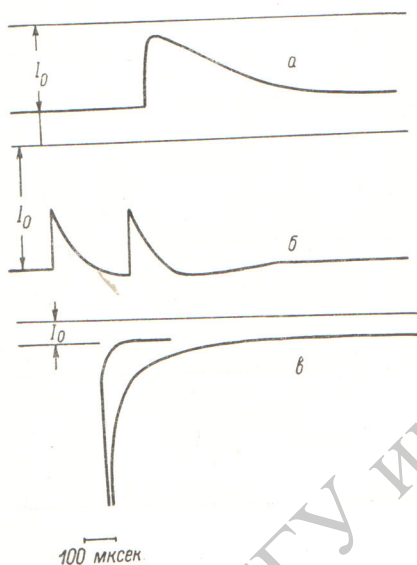


Рис. 2. Импульсы изменения прозрачности раствора красителя № 5 в результате возбуждения.

a — в области $T_0 \rightarrow T^*$ -полосы, $\lambda_{\text{возб.}} = 705.6$ нм, $\tau = 300$ мксек.; b — в области перекрытия $S_0 \rightarrow S_1^*$ -и M -полос; $\lambda_{\text{зонд.}} = 635.1$ нм, $\tau = 100$ мксек.; c — в области $S_0 \rightarrow S_1^*$ -полосы, $\lambda_{\text{зонд.}} = 676.6$ нм, $\tau_1 = 100$, $\tau_2 = 300$ мксек. (короткий импульс — рассеянный свет возбуждения).

не совсем точно, поскольку, как это видно из рис. 1 (кривая 3), переход полосы $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощения в M полюсу несплавный. Для оценки соотношений между σ_{T, T^*} , σ_M и σ_{S_0, S_1^*} был проведен расчет относительных населенностей всех состояний по значениям Δk в разные моменты времени с учетом постоянных релаксации (см. таблицу и рис. 2). Расчет показал, что величины n_{T_0} и n_M близки по порядку и, следовательно, значения σ_{T, T^*} , σ_M и σ_{S_0, S_1^*} близки по величине ($\sim 10^{-16}$ см²). Исследование кинетики релаксации наведенного поглощения показало, что $\tau_{\text{рел.}}$ M - и $T_0 \rightarrow T^*$ полос различны (рис. 2, a и b), а темп уменьшения просветления в пределах $S_0 \rightarrow S_1^*$ -полосы определяется кинетикой релаксаций $T_0 \rightarrow T^*$ - и M -поглощений (рис. 2, c). Возникновение второй полосы наведенного поглощения наблюдалось и у красителей 2, 5, 6, 11 и 12, для которых $\lambda_{\text{возб.}}$ попадала в пределы $T_0 \rightarrow T^*$ -полосы. Это позволило предположить, что вторая полоса возникает вследствие $T_0 \rightarrow T^*$ -перехода. Для проверки этого были сопоставлены спектры наведенного поглощения красителя № 1 при двух значениях $\lambda_{\text{возб.}}$. Из рис. 3, a , b видно, что при $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$ нм наблюдается только $T_0 \rightarrow T^*$ -полоса, а при $\lambda_{\text{возб.}} = 790$ нм, попадающей в $T_0 \rightarrow T^*$ -полосу, возникает дополнительное наведенное поглощение в коротковолновой области. Кривая 3 на рис. 3, b получена тем же способом и в тех же предположениях, что и соответствующая кривая на рис. 1. Правильность этих предположений для красителя № 1 можно подтвердить расчетом. Действительно, поскольку при его возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$ нм наблюдается только полоса $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощения (рис. 3, a), значение σ_{T, T^*} можно оценить в абсолютной мере [2]. Простой расчет дает $n_{T_0} = 1.6 n_M$ и $\sigma_M^{\text{max}} = 0.85 \sigma_{T, T^*}^{\text{max}}$. Эти величины действительно близки и построение, сделанное на рис. 3, b , достаточно правомочно.

Для более четкого понимания влияния $T_0 \rightarrow T^*$ -перехода на создание метастабильного состояния M были проведены эксперименты с возбуждением образцов двумя источниками, один из которых заселял T_0 -состояние, а второй приводил к $T_0 \rightarrow T^*$ -переходу. Первым источником служил рубиновый лазер в режиме свободной генерации или моноимпульсном режиме, а вторым — лазер на этаноловом растворе красителя № 1 ($\lambda_{\text{ген.}} = 790$ нм, полуширина спектра генерации $\Delta \lambda \approx 10$ нм). Схемы синхро-

низации и задержек позволяли включать источник зондирующего излучения и лампы накачки обоих лазеров в нужные моменты времени. Объемы красителя, возбуждаемые первым и вторым лазерами, совпадали. Осциллограммы изменения прозрачности образца в области $T_0 \rightarrow T^*$ -перехода и второй полосы наведенного поглощения регистрировались на двухлучевом осциллографе С1-18. На втором луче регистрировался импульс подсветки излучением с $\lambda_{\max} = 790$ нм. На рис. 4, а и б приведены результаты, полученные для красителя № 1. Длинный импульс на рис. 4, а

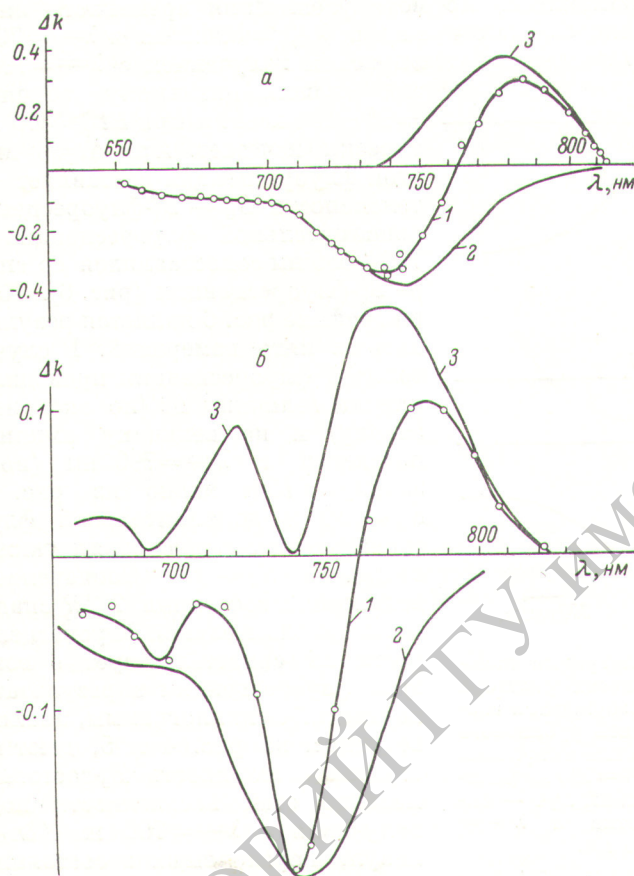


Рис. 3. Спектральная зависимость изменения коэффициента поглощения при возбуждении (1), спектр поглощения из основного состояния невозбужденного раствора (2) и спектр наведенного поглощения (3).

$\lambda_{\text{возб.}}$, нм: а — 694.3, б — 790.

($\lambda_{\text{зонд.}} = 777.4$ нм) соответствует появлению наведенного поглощения вследствие заселения состояния T_0 свободной генерацией рубинового лазера. Скачкообразное уменьшение поглощения происходит в момент подсветки импульсом с $\lambda_{\max} = 790$ нм. На рис. 4, б ($\lambda_{\text{зонд.}} = 721$ нм) видны длинный импульс просветления образца в пределах полосы $S_0 \rightarrow S_1^*$ -перехода, возникающий в результате обеднения S_0 -состояния, и скачкообразное возрастание поглощения при подсветке с $\lambda_{\max} = 790$ нм вследствие образования новой полосы поглощения. Из этой осциллограммы видно, что релаксация поглощения из M -состояния имеет длительность порядка 60 мксек. Аналогичные результаты получены и для красителя № 9.

Перевод молекул в T^* -состояние под действием излучения с $\lambda_{\max} = 790$ нм приводит не только к образованию M -состояния, но и к появлению пиков флуоресценции (рис. 5). При исследовании этого явления образец (№ 9) возбуждался моноимпульсами излучения рубина, приводя-

шими к заселению T_0 -состояния и к появлению флуоресценции в канале $S_0 \leftarrow S_1^*$. Пички, соответствующие этой флуоресценции, видны на осциллограмме и отмечают момент заселения T_0 -состояния, которое затем распадается с $\tau_{\text{рел.}} = 90 \pm 10$ мксек. (эта величина оценивалась по релаксации поглощения в $T_0 - T^*$ -полосе). При использованном усилении вершины этих пичков выходят за пределы экрана осциллографа. Если импульсы подсветки излучением с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм следуют достаточно близко за импульсами, заселяющими T_0 -состояние, то наблюдаются дополнительные пички флуоресценции. По мере увеличения временного интервала (Δt) между пичками, соответствующими $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм, интенсивность флуоресценции, вызываемой излучением с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм, падает

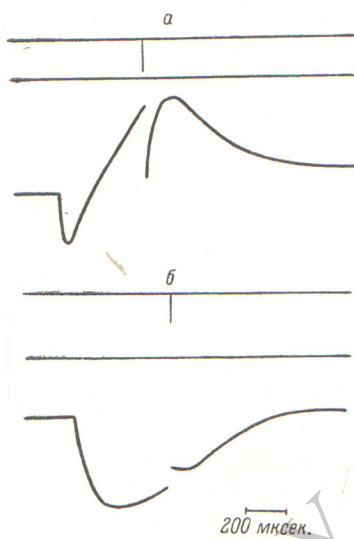


Рис. 4. Осциллограмма изменения прозрачности раствора в результате возбуждения свободной генерацией рубинового лазера и подсветки импульсом излучения с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм (нижний луч). Верхний луч — импульсы подсветки с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм.

$\lambda_{\text{возб.}}$ нм: а — 777.4, б — 721. Краситель № 1.

по экспоненциальному закону с $\tau_{\text{рел.}} = 90 \pm 10$ мксек. и при $\Delta t \geq 300$ мксек. практически исчезает. При $\Delta t = 0$ интенсивность этой флуоресценции составляет $\sim 10\%$ от интенсивности $S_0 \leftarrow S_1^*$ флуоресценции. Спектр дополнительной флуоресценции в области 790–880 нм сопоставляется со спектром $S_0 \leftarrow S_1^*$ флуоресценции (рис. 6). Каждая точка на графике рис. 6 является результатом, средним из пяти измерений. В случае дополнительной флуоресценции проводилась коррекция на величину Δt (по экспоненциальному закону) и на величину амплитуды пичка подсветки с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм (по линейному закону). Как видно из рис. 6, спектры $S_0 \leftarrow S_1^*$ и дополнительной флуоресценций совпадают, т. е. последняя также возникает в канале $S_0 \leftarrow S_1^*$. Совпадение скоростей релаксации состояния T_0 и спада интенсивности дополнительной флуоресценции по мере роста Δt свидетельствует о возникновении этой флуоресценции в результате $T_0 \rightarrow T^*$ -перехода. Осциллограммы, аналогичные приведенным на рис. 4 и 5, дают возможность оценить населенность T_0 -состояния (n_{T_0}), изменение этой населенности под действием излучения с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм (δn_{T_0}), долю молекул, переходящих в состояние M ($\delta n'_M$), и количество молекул, перешедших из T_0 в S_1^* -состояние ($\delta n''_{S_1^*}$). Эти оценки показали, что в T_0 -состояние переходит до 30% всех молекул ($n_{T_0} = 0.3 n_0$), излучение с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм уменьшает эту населенность на 30%, а вероятности переходов из T^* - в S_1^* - и в M -состояния близки по величине. Оценить значение величин этих вероятностей можно, зная число квантов с $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм, поглощенных в образце ($\sim 10^{16}$ кв.), количество молекул в состоянии T_0 ($\sim 7 \cdot 10^{13}$ молекул) и величину δn_{T_0} ($\sim 2 \cdot 10^{13}$ молекул). Отсюда вероятность перехода из T^* в состояние M и S_1^* составляет $\sim 10^{-3}$ от вероятности релаксации в канале $T^* \rightarrow T_0$. Если последняя лежит в диапазоне $10^{11} - 10^{13}$ сек. $^{-1}$, то вероятность переходов $T^* \rightarrow S_1^*$ и $T^* \rightarrow M$ соответствует $10^8 - 10^{10}$ сек. $^{-1}$. Полученные величины не противоречат предположению об интерконверсионном характере перехода $T^* \rightarrow S_1^*$. Природа состояния M в настоящий момент не ясна. Поскольку это состояние релаксирует в S_0 -состояние исходной молекулы, можно предположить, что M — результат фотостимулированных превращений или ассоциаций исходных молекул. В работах [3, 4] показано, что в растворах полиметиновых красителей существуют по крайней мере два стереоизомера и может происходить фотоизомеризация. Сопоставление спектров поглощения при $T = 300$ и 77° К для красителей, исследованных в нашей работе, показало, что в них также можно предположить существование подоб-

ных типов изомеров. Спектры $S_0 \rightarrow S_1^*$ -переходов этих изомеров смещены не более чем на ~ 15 нм, откуда следует, что M -состояние не может быть связано с синглетным состоянием S_0 фотоизомера, так как соответствующая ему полоса поглощения расположена в другой спектральной области. Для подтверждения других возможных точек зрения на природу M -состояний требуются дополнительные исследования.

Процессы заселения T_0 -состояния и эффективного уменьшения его населенности под действием излучения, попадающего в полосу $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощения, должны в сильной степени влиять на генерационные характеристики полиметиновых красителей, в которых полосы флуоресценции и $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощения значительно перекрываются. В частности, становятся понятными большая эффективность генерации красителей при возбуждении в антистоксовой области и способность их генерировать излучение со спектром, расположенным вблизи максимума $T_0 \rightarrow T^*$ -погло-

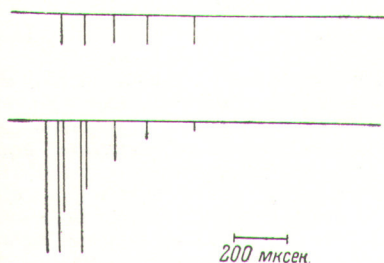


Рис. 5. Оциллограммы импульсов флуоресценции при возбуждении моноимпульсами излучения рубинового лазера и подсветке моноимпульсами с $\lambda_{\max} = 790$ нм — нижний луч. Верхний луч — импульсы подсветки с $\lambda_{\max} = 790$ нм. Краситель № 9.

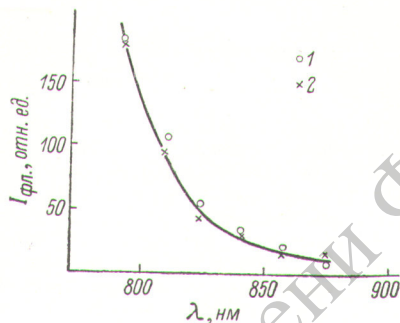


Рис. 6. Спектры флуоресценции, возбуждаемой рубиновым лазером (1), и излучения, вызываемого подсветкой с $\lambda_{\max} = 790$ нм (2).

щения (примером первого случая может служить краситель № 2, а второго — № 9). В первом случае возбуждающее излучение попадает не только в $S_0 \rightarrow S_1^*$ -полосу, но и в $T_0 \rightarrow T_1^*$ -полосу, т. е. приводит к заметному уменьшению населенности T_0 , а следовательно, и потерь. Во втором случае уменьшение населенности T_0 происходит за счет собственной генерации. В работе [1] обнаружено, что эффективность генерации красителя № 1 при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 730$ нм падала при очень больших накачках. Это можно объяснить возникновением при больших плотностях генерации состояния M , в полосу поглощения которого попадает $\lambda_{\text{возб}} = 730$ нм (рис. 4), что приводит к неактивному поглощению возбуждающего излучения.

Заселение T_0 -состояния и частично необратимый уход из него под действием излучения генерации может объяснить временной ход спектра генерации [5-8]. Заселение T_0 при накачке приводит к длинноволновому сдвигу $\lambda_{\text{ген}}$ во времени вследствие роста селективных потерь на $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощение в коротковолновой части полосы флуоресценции. При очень больших мощностях накачки, а следовательно, и генерации, происходит эффективный уход молекул из T_0 - в M - и S_1^* -состояния, вследствие чего селективные потери уменьшаются и $\lambda_{\text{ген}}$ смещается в коротковолновую область. Впервые предположение о влиянии $T_0 \rightarrow T^*$ -поглощения на движение спектра генерации во времени высказано в работе [7], где исследован метаноловый раствор 3,3'-диэтилтиатрикарбодиазин-иодида (ДТТС) и обнаружено первоначальное длинноволновое и последующее коротковолновое смещение $\lambda_{\text{ген}}$. Следует отметить, что ДТТС отличается от красителя № 4 только алкильной группой, которая очень слабо влияет на спектральные характеристики.

Литература

- [1] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 32, 362, 1972.
- [2] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 35, 832, 1973.
- [3] W. West, S. Pearce, F. Grun. J. Phys. Chem., 71, 1316, 1967.
- [4] P. J. McMartin. J. Chem. Phys., 42, 2980, 1965.
- [5] M. Bass, J. Steinfeld. IEEE, QE-4, 53, 1968.
- [6] W. Gibbs, H. Kellok. IEEE, QE-4, 293, 1968.
- [7] C. Farmer, B. Huth, J. Taylor, M. Kagan. Appl. Phys. Lett., 12, 136, 1968.
- [8] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов. Опт. и спектр., 30, 1074, 1974.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорини