

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СЕЧЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ОРГАНОЛЮМИНОФОРА

А. В. Аристов и Ю. С. Маслоков

Исследовано влияние на коэффициент наведенного пропускания растворов производных N-метилфталимида $T_1 \rightarrow T_n$ - и $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощений в растворителях различной полярности. С помощью предложенного метода непосредственно показано наличие наведенных поглощений в короткоживущем и долгоживущем состояниях в исследованных растворах и определены их сечения в некоторых спектральных участках.

В работах [1-5] было показано, что условия возникновения генерации в растворах некоторых производных N-метилфталимида (НМФ) ухудшаются при переходе к менее полярным растворителям. Причины повышения порога полностью не известны, однако в [1, 4] высказывалось мнение, что в спектральной области флуоресценции под действием оптического возбуждения возникает значительное обратимое наведенное поглощение.

В нашей статье приведены результаты исследования влияния на коэффициент пропускания обратимых наведенных поглощений в триплетном ($T_1 \rightarrow T_n$) и возбужденном синглетном ($S_1 \rightarrow S_n$) состояниях ряда фталимидов в жидких растворителях различной полярности.

Определение спектров $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения в спектральной области люминесценции проводилось в обескислороженных растворах на установке импульсного фотоллиза, приведенной в [6].

Определение величины вероятностей перехода в триплетное состояние и сечений $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения выполнялось с привлечением методики $T_1 \rightarrow T_n$ -переноса, аналогичной приведенной в работе [7].

Зависимость коэффициента наведенного пропускания $K_{\text{нп}}$ от наведенных $T_1 \rightarrow T_n$ - и $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощений может быть представлена в виде

$$K_{\text{нп}} = n_{\text{фл.}} (\sigma_{S_1 S_0} - \sigma_{S_1 S_n}) (1 - \alpha), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\varphi \tau_T \sigma_{TT}}{\tau_{\text{фл.}} (\sigma_{S_1 S_0} - \sigma_{S_1 S_n})}$$

Здесь $n_{\text{фл.}}$ — концентрация молекул в состоянии S_1 ; $\sigma_{S_1 S_0}$ и $\sigma_{S_1 S_n}$ — сечения соответственно $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_n$ вынужденных оптических переходов; φ — квантовый выход в триплетное состояние; τ_T и $\tau_{\text{фл.}}$ — времена жизни соответственно триплетного (T) и флуоресцентного (S_1) состояний; α — коэффициент, показывающий степень влияния $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения на величину наведенного пропускания в среде.

В случае возбуждающего П-образного импульса длительностью Δt ($\tau_{\text{фл.}} < \Delta t < \tau_T$) величина τ_T в уравнении (1) должна быть заменена на Δt .

Величина τ_T , согласно нашим измерениям, в среднем составила $2.5 \cdot 10^{-7}$ с для этанольных растворов и $1.5 \cdot 10^{-7}$ с для растворов исследованных фталимидов в диоксане, толуоле и гептане.

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов производных N-метилфталимида

| № п./п. | Соединение | Растворитель | $\nu_{\text{фл.}}^{\text{макс.}}, \text{ см}^{-1}$ [$8-10$] | $\tau_1, \text{ пс}$ [10^{-11}] | $\Phi, \%$ | | $\tau_{\text{фл.}}, \text{ нс}$ [10^{-11}] | $\sigma_{S_1 S_0} \cdot 10^{17}, \text{ см}^2$ | $\sigma_{T_1 T_n} \cdot 10^{17}, \text{ см}^2$ | α_0 |
|---------|---------------------------------|--------------|--|-------------------------------------|------------------|----------------|--|--|--|------------|
| | | | | | без O_2 | с O_2 | | | | |
| 1 | 3-Диметиламино-6-метиламино-NMF | Этанол | 17100 | 0.18 | 0.55 | 2.2 | 5.5 | 3.4 | 4.65 | 0.06 |
| | | Толуол | 17600 | 0.44 | 1.1 | 3.5 | 8.2 | 3.4 | 5.70 | 0.07 |
| | | Гептан | 18100 | 0.35 | 1.25 | 7.5 | — | 3.5 | 3.3 | 0.10 |
| 2 | 3,6-Тетраметилдиамино-NMF | Этанол | 17200 | 0.18 | 1 | 3 | 6.3 | 2.68 | 5.0 | 0.10 |
| | | Толуол | 18000 | 0.55 | 2.6 | 5.2 | 13.0 | 2.8 | 2.3 | 0.03 |
| | | Гептан | 18600 | 0.37 | 5.4 | 16 | — | 3.1 | 2.6 | 0.15 |
| 3 | 3-Амино-NMF | Этанол | 20500 | 0.6 | 1.95 | 5.3 | 14.1 | 2.12 | 1.25 | 0.02 |
| | | Толуол | 22500 | 0.39* | 5.5 | 8.2 | — | 1.60 | 8.2 | 0.36 |
| | | Гептан | 23550 | 0.17* | 3.8 | 4.6 | — | 1.63 | 7.0 | 0.40 |
| 4 | 4-Амино-NMF | Этанол | 18800 | 0.20 | — | — | 8.3 | 2.0 | — | — |
| | | Диоксан | 21750 | 0.60 | 0.8 | 4.8 | — | 1.36 | 8.7 | 0.06 |
| | | Толуол | 22500 | 0.48 | 1.8 | 6.9 | 16.3 | 0.9 | 6.2 | 0.30 |

* Измерены при проведении настоящей работы.

В табл. 1 приведены некоторые спектрально-люминесцентные характеристики исследованных нами растворов органолюминофоров. Сечения σ_{TT} и $\tau_{S_1 S_0}$ относятся к спектральной области максимумов спектров флуоресценции.

Спектры сечений σ_{TT} и квантовой интенсивности флуоресценции исследованных растворов приведены на рис. 1.

Представленная в табл. 1 величина α_0 вычислена для случая возбуждения гигантским импульсом с $\Delta t_{1/2} = 2 \cdot 10^{-8}$ с неоткаченных растворов в предположении $\sigma_{S_1 S_n} = 0$.

Из табл. 1 следует, что величина α_0 возрастает по мере перехода к менее полярным растворителям, но всегда остается меньше единицы. Следовательно, наличие $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения полностью не объясняет отсутствия генерации у таких хорошо люминесцирующих веществ, как 3-амино-NMF (толуол) и 4-амино-NMF (толуол). Поэтому нами было проведено исследование с целью прямого обнаружения поглощения в короткоживущих состояниях в растворах исследуемых соединений.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

Кюветы 1 и 2 заполнялись раствором генерирующего соединения и раствором исследуемого вещества соответственно. При возбуждении излучением импульсных ламп раствора в кювете 1 возникал импульс генерации (длительность $\Delta t_{1/2} = 6$ мкс), который наблюдался на осциллографе 9. Возбуждение исследуемого раствора в кювете 2 в течение импульса генерации проводилось одиночным гигантским импульсом длительностью $\Delta t_{1/2} = 2 \cdot 10^{-8}$ с и удельной мощностью 2.5 МВт/см^2 ($\lambda = 347 \text{ нм}$).

Интенсивность и время релаксации наведенного пропускания в кювете 2 измерялись по изменению величины и формы импульса генерации. Исследование изменений наведенного пропускания в растворах проводилось в узких спектральных интервалах с центрами 625, 590, 570, 515 и 470 нм.

Следует отметить следующие особенности применяемой схемы регистрации.

1. Возможность разделения наведенного поглощения в короткоживущих (короче 10^{-8} с) и долгоживущих ($10^{-7} \div 10^{-6}$ с) состояниях.

2. Возможность регистрации наведенных изменений при сравнительно низких мощностях возбуждения, что значительно уменьшает возможность возникновения нелинейных процессов [1].

Измерения на установке позволили обнаружить наведенное обратимое поглощение в короткоживущем состоянии 4-амино-НМФ в толуоле и диоксане и 3-амино-НМФ в гептане и толуоле. Это поглощение отчетливо наблюдается в длинноволновой области относительно спектра флуоресценции. По мере уменьшения длины волны в направлении к максимуму спектра флуоресценции наведенное поглощение в короткоживущем состоянии несколько уменьшается, но одновременно начинает наблюдаться поглощение в состоянии с постоянной времени релаксации $10^{-7} \div 1.5 \cdot 10^{-7}$ с.

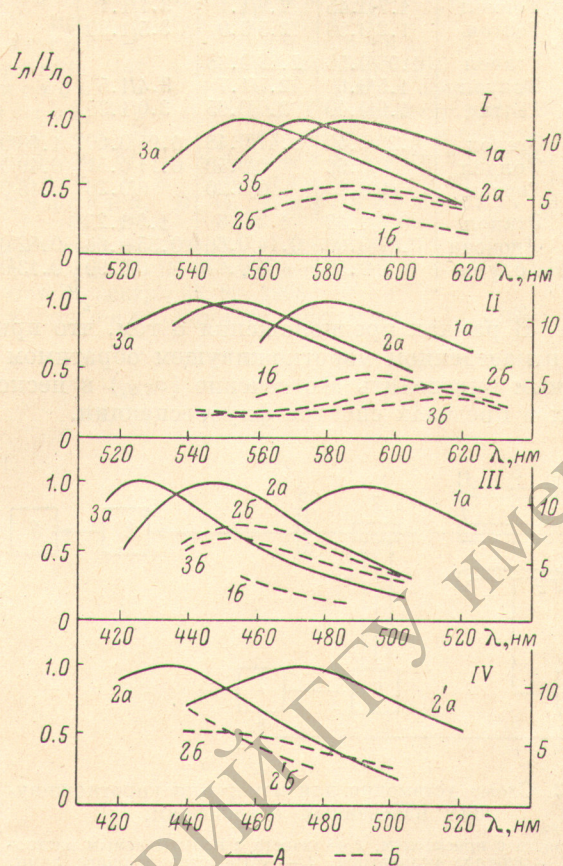


Рис. 1. Спектры флуоресценции (А) и сечений $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения (Б) соответственно в этаноле (1а, 1б), толуоле (2а, 2б), диоксане (2а, 2б), гептане (3а, 3б) 3-диметиламино-6-метиладель-НМФ (I), 3,6-тетраметилдиамино-НМФ (II), 3-амино-НМФ (III) и 4-амино-НМФ (IV).

Наблюдаемая величина поглощения в долгоживущем состоянии хорошо коррелирует с величиной $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения, которые были рассчитаны нами для соответствующих спектральных участков (рис. 1) в рассматриваемых условиях эксперимента при применении данных табл. 1.

Необходимо уточнить, что отмеченное выше регистрируемое уменьшение поглощения в короткоживущем состоянии происходит, по-видимому, потому, что в этом спектральном диапазоне уже достаточно заметно вынужденное усиление, сечение которого σ_{s,s_0} возрастает по мере приближения к максимуму спектра флуоресценции.

Действительно, переход к этанольным растворам 3- и 4-амино-НМФ сопровождается в спектральной области люминесценции регистрируемым результирующим усилением. Растворы 3-диметиламино-6-амиладель-НМФ и 3,6-тетраметилдиамино-НМФ во всех исследуемых растворителях усиливают проходящее через них излучение. Однако сравнение сечений результирующего усиления и рассчитанной величины σ_{s,s_0} показывает

Таблица 2
Значения величин $\sigma_{S_1 S_0} / \sigma_{S_1 S_n} \cdot 10^{17} \text{ см}^2$

| № п.п. | Соединение | Растворитель | Длина волны, нм | | | | |
|--------|---------------------------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | 625 | 590 | 570 | 515 | 470 |
| 1 | 3-Диметиламино-6-метиламино-НМФ | Этанол | 2.6/0.55 | 3.4/0.6 | | | |
| | | Толуол | 1.7/0.45 | 2.9/1.1 | 3.1/1.1 | | |
| | | Гептан | 1.2/0.50 | 2.5/0.9 | 3.5/1.80 | | |
| 2 | 3,6-Тетраметилдиамино-НМФ | Этанол | 1.98/0.58 | 2.68/0.68 | | | |
| | | Толуол | 1.5/0.60 | 2.7/1.7 | 3.4/1.5 | | |
| | | Гептан | 1.0/0.40 | 2.0/0.65 | 3.0/1.35 | | |
| 3 | 3-Амино-НМФ | Этанол | 0.20/0.40 | 0.47/0.48 | 0.95/0.60 | 1.80/0.75 | |
| | | Толуол | 0/0.56 | 0/0.40 | 0.11/0.51 | 0.40/0.93 | 1.36/1.36 |
| | | Гептан | 0/0.2 | 0/0.20 | 0/0.26 | 0.16/0.60 | 0.82/0.82 |
| 4 | 4-Амино-НМФ | Этанол | 0.8/0.68 | 1.2/0.8 | 1.8/1.25 | | |
| | | Диоксан | 0.07/0.60 | 0.14/0.66 | 0.35/0.66 | 0.82/0.82 | 1.36/1.20 |
| | | Толуол | 0/0.56 | 0/0.67 | 0/0.90 | 0.13/0.61 | 0.54/0.54 |

их явное различие. В рамках предположения о том, что причина такого различия состоит в наведенном короткоживущем обратимом поглощении оказалось возможным определить его сечение ($\sigma_{S_1 S_n}$) в нескольких спектральных участках в пределах спектра флуоресценции.

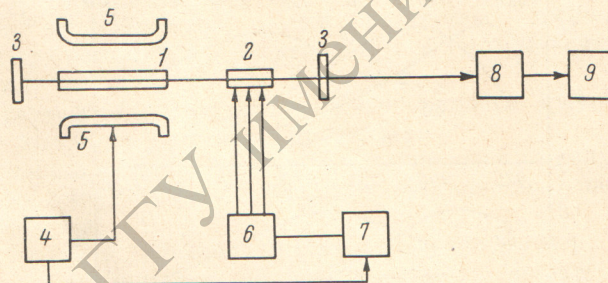


Рис. 2. Схема установки для измерения короткоживущих наведенных поглощений.

1 — кювета с красителем, 2 — кювета с испытуемым раствором, 3 — зеркала резонатора, 4 — устройство поджига лампы, 5 — импульсные лампы, 6 — генератор моноимпульсного излучения ($\lambda=347 \text{ нм}$), 7 — устройство синхронизации, 8 — фотоэлемент, 9 — осциллограф (С1-11).

В табл. 2 приведены сечения короткоживущих поглощений $\sigma_{S_1 S_n}$ как в длинноволновой области по отношению к положению спектра флуоресценции, так и в диапазоне спектра флуоресценции. Здесь же приведены расчетные значения сечений вынужденного излучения $\sigma_{S_1 S_0}$.

Из приведенных в таблице сведений можно сделать некоторые выводы.

1. В большинстве исследованных случаев $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение всегда присутствует и приводит к уменьшению теоретически рассчитанной величины коэффициента усиления.

2. Спектр $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения расположен, по-видимому, в более коротковолновой области, чем спектр флуоресценции. Подобное расположение спектров в общем согласуется с результатами, приведенными в работе [1]. Однако следует обратить внимание, что поглощение, измеренное в [1] для 3-амино-НМФ и 4-амино-НМФ в неполярных растворителях (гептан, толуол), очевидно, состоит из суммы $S_1 \rightarrow S_n$ - и $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощений.

Рассмотрение сведений в табл. 1 и 2 и на рис. 1 позволяет объяснить упомянутое в начале статьи ухудшение условий возникновения генерации на растворах некоторых фталимидов при уменьшении полярности

растворителя. Это происходит, по-видимому, в результате увеличения перекрытия спектров флуоресценции и спектров $T_1 \rightarrow T_n$ и $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощений. Действительно, согласно формуле (1), увеличение сечений σ_{TT} и σ_{S,S_n} в спектральной области флуоресценции сопровождается значительным уменьшением коэффициента усиления в растворах.

Литература

- [1] А. Д. Дасько, Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, В. А. Слапенин. Ж. прикл. спектр., 20, 649, 1974.
- [2] А. В. Аристов, Е. Н. Викторова, Д. А. Козловский, В. А. Кузин. Опт. и спектр., 28, 546, 1970.
- [3] А. В. Аристов, В. А. Кузин. Опт. и спектр., 30, 148, 1971.
- [4] А. В. Аристов, В. А. Кузин. Опт. и спектр., 32, 115, 1972.
- [5] В. И. Студенов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 392, 1974.
- [6] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 35, 1138, 1973.
- [7] В. Л. Пугачев, А. К. Чибисов. Опт. и спектр., 34, 497, 1973.
- [8] В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Л. Г. Пикулик. Опт. и спектр., 1, 161, 1956.
- [9] И. И. Резникова. ЖОрХ, 5, 1260, 1969.
- [10] Т. В. Веселова, П. П. Резникова, А. С. Черкасов, В. И. Широкоев. Опт. и спектр., 25, 98, 1968.
- [11] Е. Н. Викторова. Автореф. канд. дисс., Л., 1968.

Поступило в Редакцию 28 мая 1975 г.