

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАТИМОЙ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Е. Н. Калитеевская и Т. К. Разумова

Экспериментально исследованы процессы фотоизомеризации этанольных растворов ди- и трикарбоцианинов при возбуждении моноимпульсным лазерным излучением различной мощности и спектрального состава. Измерены спектры поглощения и флуоресценции фотоизомеров и времена жизни возбужденных состояний этих молекул. На основании сопоставления экспериментальных данных и результатов расчета модели переходов в системе термов исходных молекул и молекул фотоизомеров оценены виды фотоизомеризации.

1. В ряде работ показано, что возбуждение растворов полиметиновых красителей излучением импульсных ламп [1-6] или лазеров [7-15] приводит к созданию сравнительно долгоживущих (10^{-4} — 10^{-3} с) метастабильных состояний. В случае ди- и трикарбоцианинов спектр поглощения метастабильных молекул сдвинут на несколько десятков нанометров в длинноволновую сторону относительно исходного спектра поглощения основных молекул красителя (ОМ), а сечения переходов в этих полосах близки по величине к $\sigma_{\text{ОМ}}$. В большинстве перечисленных работ это явление связывается с процессом фотоизомеризации молекул красителя при однофотонном возбуждении. Этот вывод сделан на основании результатов спектральных и кинетических исследований обратимого наведенного поглощения и подтверждается результатами исследования свечения, возникающего при переходах между термами метастабильных молекул. Такое свечение с временем затухания ~ 0.4 нс было обнаружено в растворе 3,3'-диэтилоксадикарбоцианиниодида [9, 11, 12, 16]. Изучение спектров наведенного поглощения полиметинов показало, что мощное возбуждение молекул фотоизомера (ФИ) приводит к уменьшению количества ФИ и образованию метастабильных молекул другого типа (ММ), время жизни которых также $\sim 10^{-4}$ с, но может отличаться по величине от $\tau_{\text{ФИ}}$. Спектр поглощения ММ расположен в более коротковолновой области по сравнению со спектром ОМ, а сечения переходов близки к сечениям $\sigma_{\text{ОМ}}$ и $\sigma_{\text{ФИ}}$. Релаксация ФИ и ММ регенерирует ОМ. Природа этих молекул не была выяснена [10]. В работе [7, 16] показано, что возникновение метастабильных молекул ФИ ухудшает генерационные характеристики полиметинов, причем степень влияния заметным образом зависит от параметров возбуждающего излучения.

2. Целью нашей работы были исследование процесса фотоизомеризации полиметинов в этанольных растворах при условии мощного возбуждения моноимпульсными лазерами, когда начинают играть существенную роль процессы насыщения переходов и светового тушения, а также изучение абсорбционных, люминесцентных и кинетических характеристик метастабильных молекул.

Объектами исследования служили два дикарбоцианина и один трикарбоцианин, названия которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

№	Наименование красителя
I	1,3,3,1',3',3'-гексаметилндатрикарбоцианиниодид
II	3,3'-диэтилтиадикарбоцианиниодид
III	3,3'-диэтилселенадикарбоцианиниодид

Используемая в работе установка (рис. 1) давала возможность измерять спектры обратимого наведенного поглощения и флуоресценции, определять сечения переходов и населенности энергетических состояний, а также исследовать кинетику метастабильных состояний. На этой же установке изучались зависимости населенностей состояний от условий возбуждения (варьировались длины волн и мощности возбуждающего излучения). В качестве источников возбуждающего излучения использовались моноимпульсные лазеры на рубине (первая и вторая гармоники, длительность импульса излучения $T_{1/2} = 20$ нс) и на растворах красителей ($T_{1/2} = 17$ нс). Специальные оптическая и электронная схемы синхронизации и задержки

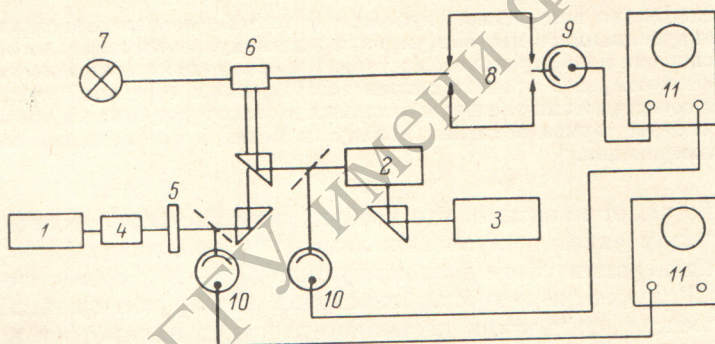


Рис. 1. Схема установки.

1 — моноимпульсный рубиновый лазер, 2 — лазер на растворах красителей, 3 — моноимпульсный рубиновый лазер, 4 — кристалл КДР, 5 — светофильтр для разделения излучений основной частоты и второй гармоники, 6 — образец, 7 — зондирующая лампа ДКСШ-200, 8 — двойной монохроматор фирмы Jobin-Yvon, 9 — фотоумножитель (ФЭУ-28 или ФЭУ-38), 10 — фотоэлемент, 11 — запоминающий осциллограф С8-11.

позволяли воздействовать на образцы одиночными импульсами излучения двух лазеров с регулируемым интервалом между импульсами, а также управлять импульсным источником зондирующего излучения. Оценка интенсивности возбуждающего излучения производилась фотоэлементами с интегрирующими RC-цепями, градуировка фотоприемников осуществлялась с помощью калориметра ИКТ-1М. Длительность импульсов излучения измерялась фотоэлементами ФК-3 и осциллографом БЛОР-04.

3. На рис. 2 представлены спектры поглощения Δk красителей I и II при различных условиях возбуждения. Как видно из этих графиков, возбуждение в стоксовой области приводит к возникновению дополнительного длинноволнового поглощения, связанного с образованием ФИ (рис. 2, а), а возбуждение в антистоксовой области создает как ФИ, так и ММ (рис. 2, б, кривая 2), что находится в соответствии с упомянутыми выше результатами. Как было показано в [7, 10], определение спектра поглощения ФИ в первом случае не представляет особых трудностей, так как количество образованных молекул ФИ равно убыли количества ОМ. Спектр поглощения ФИ красителя I изображен на рис. 3, а. Существенно сложнее случай антистоксова возбуждения, когда образуются метастабильные молекулы двух типов. Для определения спектров их поглощения в этом случае удобно использовать результаты измерений спектров Δk при возбуждении

в различных спектральных областях, когда меняются относительные количества ОМ, ФИ и ММ (рис. 2, б).

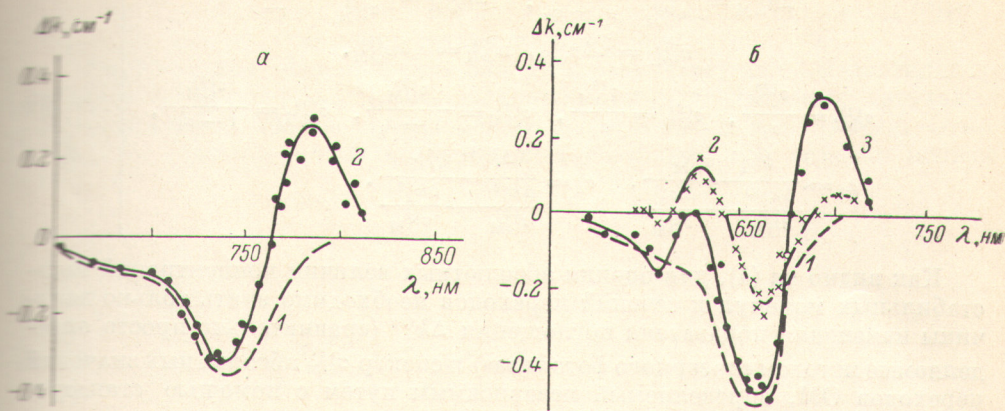


Рис. 2. Спектр поглощения ОМ (1) и обратимого изменения показателя поглощения (2, 3) красителей I (а) и II (б) (2 — $\lambda_{\gamma} = 694$ нм, 3 — $\lambda_{\gamma} = 347$ нм).

Величина изменения показателя поглощения ($\Delta k_{\gamma}^{(i)}$) в момент измерения $t \gg T$ для зондирующего излучения с длиной волны λ_i при возбуждении излучением с λ_{γ} может быть представлена следующим образом:

$$\Delta k_{\gamma}^{(i)} = \sigma_{\text{ФИ}}^{(i)} n_{\text{ФИ}}^{(\gamma)} + \sigma_{\text{ММ}}^{(i)} n_{\text{ММ}}^{(\gamma)} - \sigma_{\text{ОМ}}^{(i)} \Delta n_{\text{ОМ}}^{(\gamma)}, \quad (1)$$

$$\Delta n_{\text{ОМ}}^{(\gamma)} = n_{\text{ФИ}}^{(\gamma)} + n_{\text{ММ}}^{(\gamma)}, \quad (2)$$

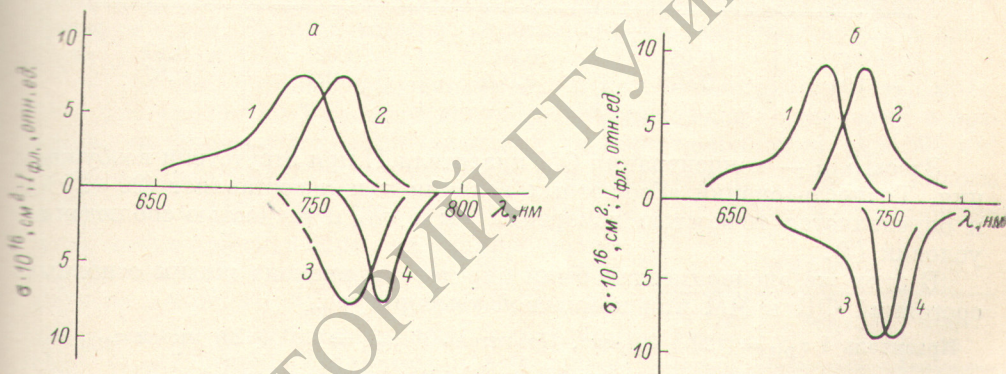


Рис. 3. Спектры поглощения ОМ (1) и ФИ (3) и флуоресценции ОМ (2) и ФИ (4) красителей I (а) и II (б).

где $\sigma_{\text{ОМ}}^{(i)}$, $\sigma_{\text{ФИ}}^{(i)}$ и $\sigma_{\text{ММ}}^{(i)}$ — сечения переходов соответствующих молекул на длине волны λ_i ; $\Delta n_{\text{ОМ}}^{(\gamma)}$, $n_{\text{ФИ}}^{(\gamma)}$ и $n_{\text{ММ}}^{(\gamma)}$ — обратимые изменения концентрации ОМ и концентраций ФИ и ММ при возбуждении с λ_{γ} . Как показывает анализ формы спектров красителей и $\Delta k_{\gamma}^{(i)}$, при определенном выборе λ_i в пределах спектра $\Delta k_{\gamma}^{(i)}$, таком, что справедливы соотношения

$$\sigma_{\text{ММ}}^{(1)} \ll \sigma_{\text{ФИ}}^{(1)}; \sigma_{\text{ММ}}^{(2)} \ll \sigma_{\text{ФИ}}^{(2)}; \sigma_{\text{ФИ}}^{(3)} \ll \sigma_{\text{ММ}}^{(3)}; \sigma_{\text{ФИ}}^{(4)} \ll \sigma_{\text{ММ}}^{(4)}, \quad (3)$$

для определения величин $\sigma^{(i)}$ и концентраций соответствующих молекул достаточна система из восьми уравнений типа (1) для двух λ_{γ} и четырех λ_i . Решение такой системы с учетом соотношений (3) в точках, где

$$\Delta k_{\gamma}^{(1)} = 0, \Delta k_{\gamma}^{(2)} = 0, \Delta k_{\gamma}^{(3)} = 0, \Delta k_{\gamma}^{(4)} = 0,$$

дает следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_{\text{OM}}^{(1)} &= \frac{\Delta k_1^{(2)}}{\sigma_{\text{OM}}^{(2)}} \frac{a_2}{a_1 - a_2}, & \Delta n_{\text{OM}}^{(2)} &= \frac{\Delta k_1^{(1)}}{\sigma_{\text{OM}}^{(1)}} \frac{a_1}{a_2 - a_1}, \\ n_{\text{ФИ}}^{(1)} &= \alpha_1 \Delta n_{\text{OM}}^{(1)}, & n_{\text{ФИ}}^{(2)} &= \alpha_2 \Delta n_{\text{OM}}^{(2)}, \\ \sigma_{\text{ФИ}}^{(1)} &= \frac{\sigma_{\text{OM}}^{(1)}}{a_1}, & \sigma_{\text{ФИ}}^{(2)} &= \frac{\sigma_{\text{OM}}^{(2)}}{a_2}, & \sigma_{\text{ММ}}^{(3)} &= \frac{\sigma_{\text{OM}}^{(3)}}{1 - \alpha_1}, & \sigma_{\text{ММ}}^{(4)} &= \frac{\sigma_{\text{OM}}^{(4)}}{1 - \alpha_2}, \\ \alpha_1 &= \frac{\Delta k_2^{(3)} / \sigma_{\text{OM}}^{(3)}}{\Delta k_2^{(3)} / \sigma_{\text{OM}}^{(3)} - \Delta k_2^{(1)} / \sigma_{\text{OM}}^{(1)}}, & \alpha_2 &= \frac{\Delta k_1^{(4)} / \sigma_{\text{OM}}^{(4)}}{\Delta k_1^{(4)} / \sigma_{\text{OM}}^{(4)} - \Delta k_1^{(2)} / \sigma_{\text{OM}}^{(2)}}. \end{aligned} \right\} (4)$$

Как видно из (4), для оценки абсолютных величин концентраций метастабильных молекул и сечений переходов необходимо знать только величины изменения показателя поглощения $\Delta k_{\gamma}^{(i)}$ (сравнительно просто определяемые методом «лазерного фотолиза») и спектр $\sigma_{\text{OM}}^{(i)}$ абсолютных значений переходов ОМ, определяемый независимым путем с помощью стандартных приборов.

На рис. 2, б представлены полученные экспериментально спектры абсолютных значений $\Delta k_{\gamma}^{(i)}$ красителя II при возбуждении излучением с $\lambda_1 = 347$ нм и $\lambda_2 = 694$ нм. Видно, что изменение длины волны возбуждения приводит к заметному изменению абсолютных и относительных количеств ФИ и ММ; а также и Δn_{OM} . Результаты расчета по формулам (4) и (1) приведены на рис. 3, б и в табл. 2.

Таблица 2

λ_{γ} , нм	$\Delta n_{\text{OM}} \cdot 10^{16}$, см ⁻³	$n_{\text{ФИ}} \cdot 10^{16}$, см ⁻³	$n_{\text{ММ}} \cdot 10^{16}$, см ⁻³	$n_{\text{OM}} \cdot 10^{16}$, см ⁻³
347	0.05	0.03	0.02	0.87
694	0.025	0.004	0.021	0.87

Здесь n_{OM} — концентрация ОМ красителя II при отсутствии возбуждения. Точность оценки абсолютных величин σ и n составляет (20—25%) и определяется точностью измерения Δk и σ_{OM} и точностью соблюдения условий (3).

В этих же экспериментах были определены времена жизни основных состояний ФИ и ММ при комнатной температуре:

Краситель I $\tau_{\text{ФИ}} = (120 \pm 20)$ мкс, Краситель II $\tau_{\text{ФИ}} = (360 \pm 20)$ мкс и $\tau_{\text{ММ}} = (300 \pm 50)$ мкс.

4. Измерения спектров флуоресценции ФИ осуществлялись с помощью двух источников возбуждения — один из которых (с интенсивностью J_1 и длиной волны λ_1) создавал ФИ, а второй (интенсивность J_2 и длина волны λ_2) через интервал времени Δt ($T \ll \Delta t \ll \tau_{\text{ФИ}}$) возбуждал флуоресценцию фотоизомера. В случае красителя I в качестве первого источника использовался рубиновый лазер (первая гармоника), а второго — лазер на красителе ($\lambda_2 = 795$ нм, $\Delta \lambda = 5$ нм). В случае красителя II — вторая и первая гармоники рубинового лазера соответственно. При измерении спектров флуоресценции контролировалось постоянство величин J_1 , J_2 и Δt и учитывалась величина сигнала, связанного с рассеянным излучением источника λ_2 и флуоресценцией ОМ, вызываемой возбуждением с λ_2 . Полученные таким образом спектры флуоресценции ФИ представлены на рис. 3. Здесь же приведены спектры флуоресценции ОМ, измеренные на той же установке при лазерном возбуждении. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности флуоресценции ФИ красителя I от интенсивности излучения J_2 при постоянной населенности основного состояния ФИ. Аналогичная зависимость получена и для красителя II. Если предполо-

жить, что насыщающийся характер этих зависимостей связан с насыщением переходов в системе термов ФИ, этот результат может быть использован для определения времени жизни возбужденного состояния ФИ (ФИ*). Проведенные расчеты дали следующие величины (табл. 3).

Расчитанные значения $\tau_{\text{ФИ}}^*$ близки к результату для 3,3'-диэтилосадикарбонианиниодида [12], полученному при исследованиях затухания флуоресценции ФИ, возбуждаемой пикосекундными импульсами. Отметим, что времена жизни возбужденных состояний ФИ заметно меньше

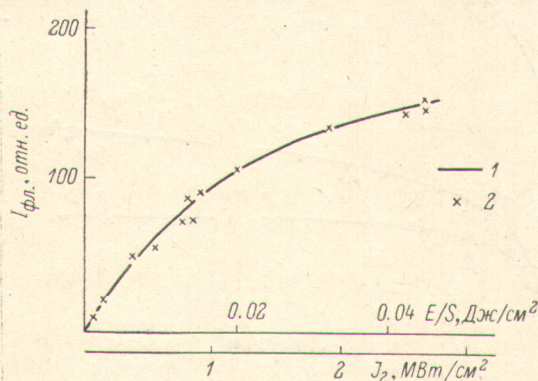


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции ФИ красителя I от интенсивности возбуждающего излучения J_2 .

1 — расчетная зависимость, 2 — результат эксперимента.

времен жизни возбужденных состояний ОМ; измеренных на фазовом флуорометре (табл. 3), а спектры флуоресценции уже соответствующих спектров раствора ОМ.

5. На рис. 5 приведены зависимости относительного количества молекул ФИ красителя I от интенсивности возбуждающего излучения с различными длинами волн, попадающими на коротковолновый ($\lambda_1=694$ нм) и длинноволновый ($\lambda_1=778$ нм) край и в максимум ($\lambda_1=742$ нм) полосы поглощения ОМ. Эти результаты получены при условии постоянства показателя поглощения на длине волны возбуждающей радиации ($k=4.8$ см $^{-1}$). Оценка величины $n_{\text{ФИ}}^{(\gamma)}$ проводилась по измеряемым в этом эксперименте величинам $\Delta k_{\gamma}^{(i)}$ ($\lambda_2=795$ нм) и по величине $\sigma_{\text{ФИ}}^{(\gamma)}$, определенной по спектру поглощения ФИ (рис. 3, a). Из приведенных графиков видно, что зависимость $n_{\text{ФИ}}^{(\gamma)}/n_{\text{ОМ}}=f(J_{\gamma})$ имеет насыщающийся характер, причем уровень насыщения резко меняется при изменении длины волны возбуждающего излучения. На рис. 5* приведены также графики $\Delta n_{\text{ОМ}}/n_{\text{ОМ}}=f(J_{\gamma})$ и $n_{\text{ФИ}}/n_{\text{ОМ}}=f(J_{\gamma})$ для красителя II при возбуждении с $\lambda_1=694$ нм (антистоксово возбуждение). Видно, что обе кривые также имеют насыщающийся характер, причем $n_{\text{ФИ}}$ много меньше $\Delta n_{\text{ОМ}}$. Аналогичный результат получен для красителя III.

Для выяснения процессов, определяющих наблюдаемые экспериментально зависимости, рассмотрим схему термов ОМ, ФИ и ММ и учтем следующие из условий возбуждения и экспериментальных данных, приведенных выше, излучательные и безизлучательные переходы. Изображенная на рис. 6 схема термов не дает сведений об энергетических интервалах между термами разных молекул. Основываясь на результатах [17] и данных настоящей работы, можно лишь предположить, что уровень (2) расположен не выше уровня (3), а уровень (5) — не выше уровня (4).

Таблица 3

№ красителя	$\tau_{\text{ФИ}}^*$, нс	$\tau_{\text{ОМ}}^*$, нс
I	0.2 ± 0.1	1.2
II	0.3 ± 0.1	2.0

В общем случае возбуждения переходов ($S_0 \rightarrow S_1^*$) ОМ [или (1) \rightarrow (3)] на схеме рис. 6] излучением с $\lambda_\gamma > \lambda_{MM}^{max}$ населенности состояний (1) и (2) определяются следующими процессами:

1) насыщением переходов (1) $\xrightarrow{\lambda_\gamma}$ (3);

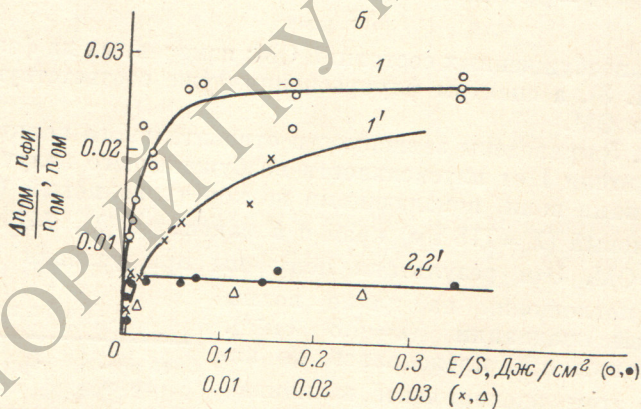
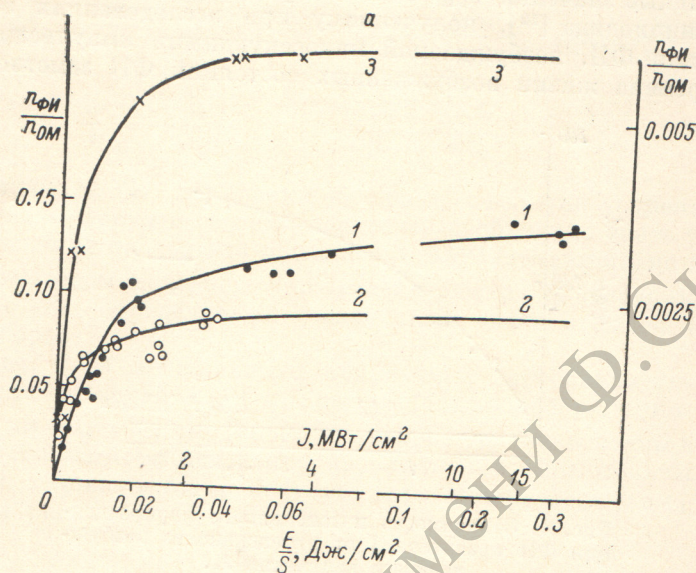


Рис. 5. Зависимость относительного количества молекул ФИ ($n_{\text{ФИ}}/n_{\text{ОМ}}$) и изменения количества молекул ОМ ($\Delta n_{\text{ОМ}}/n_{\text{ОМ}}$) от интенсивности возбуждающего излучения.

а — краситель I: 1 — $\lambda_\gamma = 694$ нм, 2 — $\lambda_\gamma = 742$ нм (по левой оси ординат), 3 — $\lambda_\gamma = 778$ нм (по правой оси ординат); б — краситель II: $\lambda_\gamma = 694$ нм, 1 и 1' — $\Delta n_{\text{ОМ}}/n_{\text{ОМ}}$, 2 и 2' — $n_{\text{ФИ}}/n_{\text{ОМ}}$. Сплошные кривые — расчет, точки — результат эксперимента.

- 2) тушением «вниз» (3) $\xrightarrow{\lambda_\gamma}$ (1) (вынужденные переходы с испусканием под действием возбуждающего излучения);
 - 3) безызлучательными переходами (3) \rightsquigarrow (2);
 - 4) переходами с поглощением (2) $\xrightarrow{\lambda_\gamma}$ (4) и насыщением этих переходов;
 - 5) тушением «вниз» (4) $\xrightarrow{\lambda_\gamma}$ (2);
 - 6) безызлучательными переходами (4) \rightsquigarrow (5);
 - 7) релаксацией (2) \rightsquigarrow (1) и (5) \rightsquigarrow (1).
- В реальных условиях возбуждения ($\tau_3, \tau_4 \ll T \ll \tau_2, \tau_5$) последний процесс не влияет на величину $n_2 = n_{\text{ФИ}}$ и $\Delta n_1 = \Delta n_{\text{ОМ}}$, а должен учиты-

ваться лишь при определении этих величин в условиях эксперимента (измерения $\Delta k^{(i)}$ проводятся в момент времени [10]).

$$\Delta t = (0.1 \div 0.3) \tau_5, \quad \tau_5 \leq \tau_2$$

Описание переходов в этой системе термов с помощью уравнений баланса в предположении малой роли вынужденных излучательных переходов в молекулах ОМ и ФИ под действием собственного поля излучения молекул приводит к системе уравнений, решение которой в случае одиночных импульсов возбуждающего излучения прямоугольной формы имеет сле-

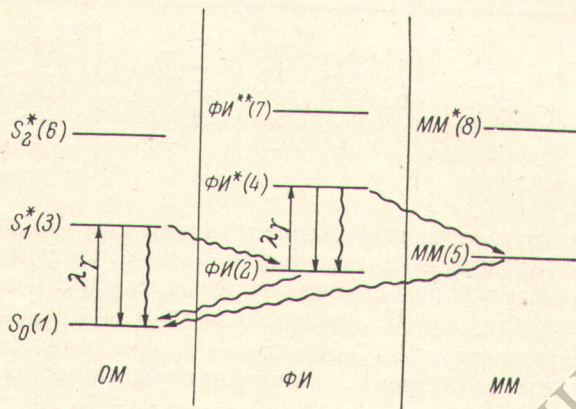


Рис. 6. Схема термов молекул ОМ, ФИ и ММ.

дующий вид¹ в момент Δt ($\tau_3, \tau_4 \ll \Delta t \ll \tau_2, \tau_5$) после окончания импульса возбуждения:

$$\frac{\Delta n_1}{n_0} = p_1 T, \quad (5)$$

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{p_1}{p_2 - p_1} (e^{-p_1 T} - e^{-p_2 T}), \quad (6)$$

$$p_1 = \frac{\sigma_\gamma^{(13)} \eta^{(32)} J_\gamma}{1 + (\sigma_\gamma^{(13)} + \alpha_\gamma) \tau_3 J_\gamma}, \quad p_2 = \frac{\sigma_\gamma^{(24)} \eta^{(45)} J_\gamma}{1 + (\sigma_\gamma^{(24)} + \beta_\gamma) \tau_4 J_\gamma},$$

$$n_5 + n_2 = \Delta n_1, \quad n_0 = n_1 + \Delta n_1. \quad (7)$$

Здесь $\sigma_\gamma^{(13)}$ и $\sigma_\gamma^{(24)}$ — сечения соответствующих переходов с поглощением на длине волны возбуждения λ_γ ; α_γ и β_γ — сечения вынужденных переходов с излучением (3) \rightarrow (1) и (4) \rightarrow (2); τ_3 и τ_4 — времена жизни уровней (3) и (4); $\eta^{(32)}$ и $\eta^{(45)}$ — квантовые выходы соответствующих безызлучательных переходов; T — длительность возбуждающего импульса.

Из (5) следует, что зависимость $\Delta n_1 = f(J_\gamma)$ имеет насыщающийся характер, а предельно достижимая величина $(\Delta n_1/n_0)_{\text{пред.}}$ определяется выходом безызлучательных переходов $\eta^{(32)}$, длительностью накачки и положением длины волны возбуждения в пределах контуров поглощения и флуоресценции ОМ. Исследование (6) показывает, что график $n_2 = f(J_\gamma)$ может иметь различный вид в зависимости от отношений параметров, входящих в p_1 и p_2 . В общем виде эта зависимость имеет максимум, определяемый процессом переходов (4) \rightarrow (5), однако в случае насыщения переходов в канале (2) \rightarrow (4) можно получить либо слабовыраженный максимум, переходящий в плато, либо насыщающуюся кривую. Расчеты зависимостей (5) и (6) проведены для всех исследованных красителей с учетом известных из независимых экспериментов величин $\sigma_\gamma^{(13)}$, α_γ , τ_3 , T и J_γ и определенных из изложенных выше экспериментов $\sigma_\gamma^{(24)}$, β_γ и τ_4 . Результаты расчета

¹ Тип этой системы близок к рассмотренному в [18].

показывают, что наблюдается удовлетворительное (в пределах точности наших измерений) совпадение расчетных и экспериментальных данных (рис. 5) при значениях параметров η , приведенных в табл. 4. Здесь же даны вероятности соответствующих переходов P_{32} и P_{45} .

Таблица 4

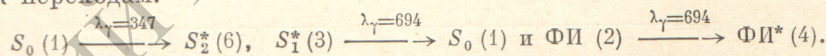
№ красителя	τ_3 , нс	Длина волны возбуждения λ_γ , нм	$\eta^{(32)}$	$\eta^{(45)}$	P_{32} , с ⁻¹	P_{45} , с ⁻¹
I	1.2	694	0.009 ± 0.002	—	$7.5 \cdot 10^6$	—
I	1.2	742	0.009 ± 0.002	< 0.01	$7.5 \cdot 10^6$	$\leq 3 \cdot 10^7$
I	1.2	778	0.0022 ± 0.0006	≤ 0.002	$1.8 \cdot 10^6$	$\leq 7 \cdot 10^6$
II	2.0	694	0.03 ± 0.02	0.13 ± 0.04	$1.5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^8$
III	1.7	694	0.03 ± 0.02	—	$2 \cdot 10^7$	—

В последних двух случаях расчетная кривая имеет слабо выраженный максимум, переходящий в плато, однако это отклонение от плоского графика не выходит за пределы ошибок эксперимента. Следует отметить, что рассчитанные по (5) и (6) значения величин $(\Delta n_1/n_0)_{\text{пред.}}$ и $(n_2/n_0)_{\text{пред.}}$

очень близки к величинам $\Delta n_{\text{ом}}/n_{\text{ом}}$ и $n_{\text{фи}}/n_{\text{ом}}$, определенным по результатам исследований спектров Δk при максимальных J_γ ($\lambda_\gamma=694$ нм) в экспериментах с красителем II, изложенных в п. 3 этой статьи.

Расчет случая возбуждения красителя II излучением с $\lambda_\gamma=347$ нм, попадающим во вторую полосу поглощения ОМ, показал, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных результатов получается при следующих значениях квантовых выходов переходов из (6) в (2) и из (7) в (5): $\eta^{(62)}=0.03$ и $\eta^{(75)}=0.13$ (здесь под $\eta^{(62)}$ и $\eta^{(75)}$ подразумевается общий квантовый выход всех каналов соответствующих переходов).

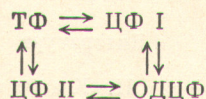
Для выяснения преимущественного пути фотоизомеризации при переходах во второе возбужденное состояние были проведены эксперименты по одновременному возбуждению красителя II излучениями, приводящими к переходам:



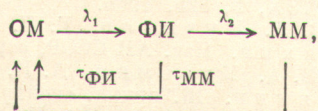
Если изомеризация происходит в состоянии $S_2^*(6)$, то подсветка с $\lambda_\gamma=694$ нм приведет только к переходам (2) \rightarrow (4) и мало изменит величину Δn_1 по сравнению с возбуждением только с $\lambda_\gamma=347$ нм. Если же изомеризация идет в состоянии $S_1^*(3)$, то подсветка тушащим это состояние излучением резко уменьшит Δn_1 . Эксперименты с зондирующими излучениями, длины волн которых расположены в различных областях спектра $\Delta k^{(4)}$ ($\lambda_i=595, 628, 672$ и 696 нм), показали, что преимущественно изомеризация происходит в состоянии S_1^* .

6. Приведенные выше данные подтверждают выводы о том, что в растворах полиметиновых красителей с длинными цепями фотовозбуждение приводит к образованию метастабильных молекул двух типов. Относительное количество этих молекул зависит от спектра и мощности возбуждающего излучения. Сделанный в предыдущих работах вывод о стереоизомерной природе более «длинноволновых» молекул (ФИ), очевидно, справедлив. Сложнее вопрос о природе ММ. Как было показано в [19], хроматографический анализ раствора тиатрикарбоцианина обнаружил существование трех форм, переходящих в растворе друг в друга. Возможно, ММ является одной из этих форм и представляет собой плоский стереоизомер (в пользу этого говорят близость значений $\sigma_{\text{ом}}$, $\sigma_{\text{фи}}$ и $\sigma_{\text{мм}}$ и спектров поглощения). В этом случае ММ может быть одной из цис-форм. Рассмотрение структурных формул наиболее простой из исследованных молекул — тиадикарбоцианина показывает, что эта молекула может существовать в виде двух моноцис-форм (ЦФ-I и ЦФ-II), образуя

щихся из транс-формы (ТФ), и трех дицис-форм, одна из которых — общая для обеих моноцис-форм (ОДЦФ), т. е. образуется как из ЦФ-I, так и из ЦФ-II. Все перечисленные формы — плоские молекулы. Наиболее короткая цепочка превращений трех возможных форм друг в друга включает четыре члена



В то же время из работы [10] следует цепь превращений



состоящая из трех этапов. Такое противоречие может быть устранено, если предположить существование промежуточного быстропротекающего четвертого этапа, заключающегося в создании сравнительно короткоживущей ОДЦФ. Однако в настоящее время мы не располагаем экспериментальными данными, подтверждающими этот механизм.

Полученные нами значения выхода образования ФИ красителя I при $\lambda_{\gamma} = 694$ нм на порядок меньше приведенных в [14]. Причины такого расхождения не понятны, отметим, однако, что определенная нами величина $\eta^{(32)}$ дает весьма хорошее совпадение экспериментальных и расчетных результатов как в области насыщения зависимости $n_2 = f(J_{\gamma})$, где величина n_2 не зависит от мощности возбуждающего излучения (J_{γ}), так и в области линейного и сублинейного роста этой функции. Эта величина равна также $\eta^{(32)}$ при возбуждении в максимуме полосы поглощения ($\lambda_{\gamma} = 742$ нм).

На основании полученных экспериментально данных и проведенных расчетов можно сделать ряд выводов и предположений.

1. Фотоизомеризация полиметиновых красителей, даже при переходах во второе возбужденное состояние, происходит преимущественно в сравнительно долгоживущем первом возбужденном синглетном состоянии.

2. Переходы ОМ во второе возбужденное синглетное состояние ($\lambda_{\gamma} = 347$ нм) создают не только ФИ, но и некоторое количество ММ, что связано, очевидно, с переходами во второе возбужденное состояние ФИ под действием излучения с $\lambda_{\gamma} = 347$ нм.

3. Квантовые выходы фотоизомеризации исследованных нами красителей малы, и при слабом возбуждении этот процесс почти не влияет на величину выхода флуоресценции ОМ.

4. При большой интенсивности и длительности возбуждения изомеризация может заметно уменьшить концентрацию ОМ.

5. Количество ФИ и величины квантовых выходов фотоизомеризации зависят от химического строения молекул ОМ. В красителе I величины $\eta^{(32)}$ и $\eta^{(45)}$ малы и процесс создания ФИ, даже при антистоксовом возбуждении, регулируется в основном процессами насыщения переходов и тушением «вниз» в системе термов ОМ. В красителях II и III выходы $\eta^{(45)}$ на порядок больше, и количество ФИ в значительной степени определяется процессами насыщения и тушения не только в ОМ, но и в системе термов ФИ (при антистоксовом возбуждении).

6. При возбуждении в максимуме полосы поглощения ОМ относительное количество ФИ заметно меньше, чем при возбуждении на коротковолновом склоне вследствие тушения «вниз» и переходов (2) λ_{γ} (4);

7. Величины $\eta^{(132)}$ для различных λ_{γ} (краситель I) в области стоксова возбуждения совпадают, при переходе в антистоксову область величина $\eta^{(32)}$ заметно падает. Это явление, очевидно, объясняется теми же причинами, что и падение квантового выхода флуоресценции при антистоксовом возбуждении.

Авторы благодарны А. М. Бонч-Бруевичу за постоянное внимание к работе, Е. П. Шелкиной и А. В. Казымову, синтезировавших использованные в работе красители, и Т. В. Веселовой, измерившей времена жизни возбужденных состояний ОМ исследованных образцов.

Литература

- [1] F. Dörr, J. Kotschy, H. Kausen. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69, 11, 1965.
- [2] P. J. McCartin. J. Chem. Phys., 42, 2980, 1965.
- [3] А. К. Чибисов. ТЭХ, 2, 825, 1966.
- [4] А. К. Чибисов, В. А. Кузьмин, Г. П. Ройтман, И. И. Левкоев, А. В. Карякин. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1288, 1970.
- [5] Ю. И. Лифанов, В. А. Кузьмин, А. К. Чибисов, И. И. Левкоев, А. В. Карякин. Ж. прикл. спектр., 20, 221, 1974.
- [6] Ю. И. Лифанов, В. А. Кузьмин, А. К. Чибисов, И. И. Левкоев. Химия выс. энергий, 7, 321, 1973.
- [7] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 32, 362, 1972.
- [8] E. P. Irpen, C. V. Shank, A. Dienes. Appl. Phys. Lett., 21, 348, 1972.
- [9] D. N. Dempster, T. Morrow, R. Rankin, G. F. Thompson. J. Chem. Soc. Farad. II, 68, 1479, 1972.
- [10] А. И. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 35, 832, 1973.
- [11] E. G. Arturs, D. J. Bradlay, A. G. Roddie. Chem. Phys. Lett., 8, 118, 1973.
- [12] E. G. Arturs, D. J. Bradlay, A. G. Roddie. Opt. Comm., 22, 230, 1973.
- [13] D. Maddle, M. W. Windsor. Chem. Phys. Lett., 27, 31, 1974.
- [14] J. P. Foussier, D. J. Loughnot, J. Faure. Chem. Phys. Lett., 35, 189, 1975.
- [15] J. C. Mialoco, A. W. Boyd, J. Jaraudias, J. Sutton. Chem. Phys. Lett., 37, 236, 1976.
- [16] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова, В. А. Ходовой, В. В. Хромов. Опт. и спектр., 30, 573, 1971.
- [17] Е. Н. Калитевская, Т. К. Разумова. Опт. и спектр., 36, 1118, 1974.
- [18] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. Введение в теорию люминесценции, 398. Изд. АН БССР, Минск, 1963.
- [19] L. Zschmeister, J. H. Pinckard. Experientia, 9, 16, 1953.

Поступило в Редакцию 1 декабря 1976.