

СПЕКТРЫ ОБРАТИМОГО НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ 4-АМИНО-N-МЕТИЛФТАЛИМИДА В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. В. Аристов и Ю. С. Маслоков

Исследованы спектры синглет-синглетного поглощения возбужденными молекулами 4-амино-N-метилфталимида в диоксане, этаноле и их смесях. Произведено разделение наведенных обратимых поглощений с временами релаксации $\tau_{p,6} \leq 10^{-8}$ с и $\tau_{p,3} > 10^{-7}$ с соответственно. Показано, что аномально большое увеличение порога возникновения вынужденного излучения, наблюдавшееся ранее при переходе от полярных к неполярным растворителям через их бинарные смеси, объясняется главным образом увеличением поглощения $S_1 \rightarrow S_n$ в спектральной области этого излучения.

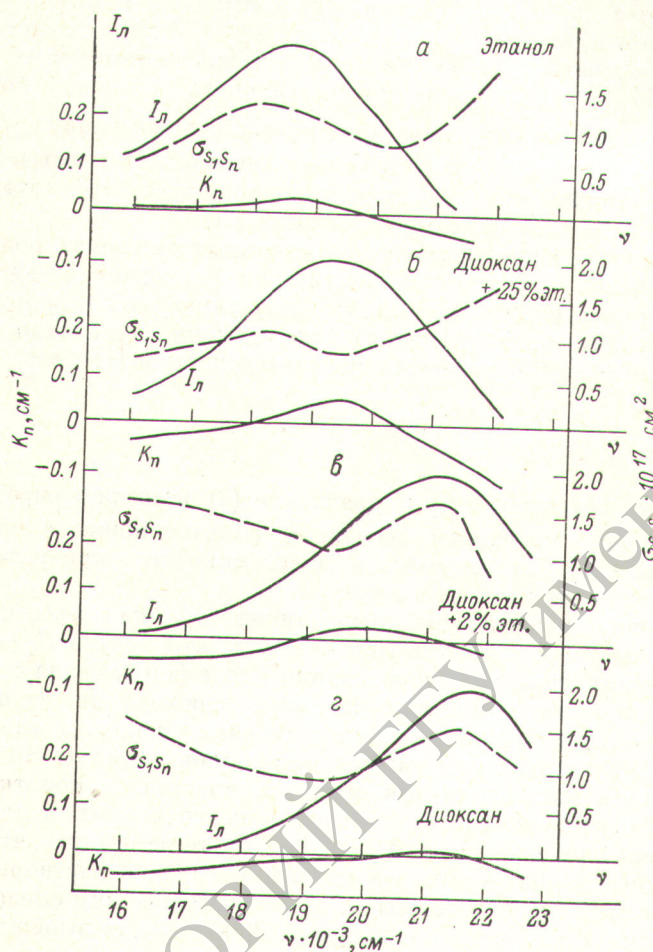
В статьях [1, 2] приведены сведения о некоторых особенностях свечения растворов фталимидов в режиме вынужденного излучения (ВИ). Одна из особенностей — аномально большое повышение порога возникновения ВИ при уменьшении полярности растворителя. Это было показано как в однокомпонентных [1], так и в бинарных растворителях [2], т. е. в смесях двух растворителей существенно разной полярности. В [2] высказано предположение, что причиной этого может быть возникновение наведенного поглощения возбужденными молекулами в синглетном и триплетном состояниях. Там же это предположение было привлечено и для объяснения причины одновременного возникновения ВИ в двух узких спектральных участках в растворах 4-амино-N-метилфталимида в диоксане с добавками этанола 1—2 об. %.

В нашей работе приведены результаты проверки этих предположений на растворах 4-амино-N-метилфталимида в этаноле и диоксане, а также в смесях этих растворителей. Эксперимент выполнен на установке с внутривибрационной модуляцией добротности [3], позволяющей измерять оптическую плотность и время релаксации наведенного обратимого поглощения. Благодаря тому что возбуждение исследуемых растворов производилось гигантским импульсом ($\Delta t_{1/2} = 2 \cdot 10^{-8}$ с $\lambda_{\text{возб.}} = 347$ нм), оказалось возможным разделять быстро обратимое (время релаксации $\tau_{p,6} < 10^{-8}$ с) и замедленно обратимое ($\tau_{p,3} > 10^{-7}$ с) поглощения.

На рисунке приведены спектры коэффициента наведенного обратимого пропускания (K_n) 4-амино-N-метилфталимида в растворителях различного состава и полярности. Оказалось, что в пределах спектра флуоресценции во всех исследованных случаях имеется область, где возможна плавная перестройка частоты ВИ. В этанольных растворах эта область составляет $\approx 80\%$ от спектральной полосы флуоресценции (см. рисунок, а). Переход к смесям растворителей состава этанол-диоксан соответственно 25 : 75 об. % (см. рисунок, б) и 2 : 98 об. % (см. рисунок, в) и далее к диоксану (см. рисунок, г) сопровождается сужением диапазона перестройки приблизительно в 1.6—2.3 раза. Сужение спектральной области усиления происходит преимущественно из-за быстро обратимого наведенного поглощения. Замедленно обратимое (соизмеримое с общим наведенным пропусканием) поглощение ($\tau_{p,3} = 120 \pm 30$ нс) наблюдается только в случаях,

соответствующих рисункам, *в* и *г*. Оно возникает в спектральной области $\nu_r \geq 21\ 300\ \text{см}^{-1}$ одновременно с быстрообратимым поглощением.

В нашей предыдущей статье сообщалось, что замедленно обратимое поглощение с таким временем релаксации может быть отнесено к триплет-триплетному [4], спектры которого для 4-амино-N-метилфталимида в разных растворителях приведены в этой статье. Если быстро обратимое



Спектры люминесценции (I_{λ}), сечения $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения ($\sigma_{s_1 s_n}$) и коэффициента наведенного пропускания (K_n) 4-амино-N-метил-фталимида в этаноле (*а*), диоксане + 25 об. % этанола (*б*), диоксане + 2 об. % этанола (*в*) и диоксане (*г*).

поглощение интерпретировать как синглет-синглетное ($S_1 \rightarrow S_n$), то можно определить его сечение $\sigma_{s_1 s_n}$ по формуле (1)

$$\sigma_{s_1 s_n} = \sigma_{s_1 s_0} - \frac{K_{б.п.}}{n_{фл.}}, \quad (1)$$

где $K_{б.п.}$ — коэффициент быстро обратимой компоненты наведенного пропускания; $\sigma_{s_1 s_0}$ — молекулярное сечение предельного усиления, вычисляемое с привлечением спектрально-люминесцентных характеристик раствора [5]; $n_{фл.}$ — концентрация молекул в флуоресцентном состоянии.

Для определения величины $n_{фл.}$ в условиях нестационарного возбуждения ($\Delta t_{1/2}$ соизмеримо с $\tau_{фл.}$) была применена формула (2)

$$n_{фл.} = I_m \sigma_{s_0 s_1} N \tau_{фл.} \left[1 - \frac{\tau_{фл.}}{\Delta t_{1/2}} \ln \left(2 - e^{-\frac{\Delta t_{1/2}}{\tau_{фл.}}} \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь I_m — максимальная мгновенная освещенность исследуемого раствора в течение импульса оптического возбуждения; $\Delta t_{1/2}$ — полуширина этого импульса, моделированного равнобедренным треугольником; $\sigma_{s_0 s_1}$ — сечение вынужденного поглощения в спектральной области накачки; N — концентрация органолюминофора; $\tau_{фл.}$ — среднее время жизни флуоресцентного состояния; величина $n_{фл.}$ соответствует своему максимальному значению за время возбуждающего импульса. Формула (2) применима в линейном приближении, т. е. когда $n_{фл.} \ll N$. Для вычисления $n_{фл.}$ можно воспользоваться либо численными значениями всех величин, входящих в формулу (2), либо проградировать установку по раствору с известным значением $n_{фл.}^a$ при фиксированных значениях I_m и $\sigma_{s_0 s_1} N$, т. е. при $I_m \sigma_{s_0 s_1} N = \text{const}$. Мы избрали второй вариант. В качестве эталонного раствора был выбран этанольный раствор родамина 6Ж, который помещался в кювету вместо исследуемого раствора.

Молекулярное сечение усиления в этанольных растворах родамина 6Ж достаточно хорошо известно и практически совпадает с вычисляемым его предельным значением σ_{i, s_0} [6]. Это позволяет легко определить $n_{фл.}^a$ по быстро обратимому коэффициенту пропускания, численно совпадающему для родамина 6Ж с коэффициентом усиления [6]

$$n_{фл.}^a = \frac{K_{б.п.}}{\sigma_{s_1 s_0}} \quad (3)$$

Подстановка величины $n_{фл.}^a$ в уравнение (2) позволяет определить произведение $I_m \sigma_{s_0 s_1} N$, численным значением которого можно воспользоваться для определения $n_{фл.}$ исследуемых органолюминофоров при условии сохранения постоянным этого произведения.

На рисунке приведены спектры величин $\sigma_{s_1 s_n}$ для всех четырех исследованных растворов. Из рисунка следует, что спектр $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения в пределах спектра флуоресценции имеет форму седла с двумя максимумами разной интенсивности. По мере перехода от этанола через смешанные растворители к диоксану седловина несколько смещается (на 500—700 см^{-1}) в направлении уменьшения волновых чисел. Интенсивность длинноволнового максимума при этом усиливается, а коротковолнового уменьшается с одновременным сдвигом каждого из них в длинноволновом направлении не менее, чем на 2000 см^{-1} . Если напомнить, что максимум спектра флуоресценции 4-амино-N-метилфталимида в растворителях разной полярности по мере перехода от этанола к диоксану смещается в коротковолновом направлении более чем на 3000 см^{-1} , то выясняется общая картина относительного сдвига спектров люминесценции и $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения. Аналогичный характер смещения спектров флуоресценции в растворах фталимидов в зависимости от полярности растворителя наблюдался в работе [4] и для спектров $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения в работе [6]. Своеобразный немонотонный спектр $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения позволяет понять возможность возникновения ВИ одновременно в двух (а в общем случае и более) узких спектральных участках. Этого можно ожидать, когда один или несколько максимумов спектра $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения «вписываются» в контур спектральной полосы флуоресценции и величины $\sigma_{s_0 s_1}^{\text{макс.}}$ и $\sigma_{s_1 s_n}^{\text{макс.}}$ достаточно близки. Более всего этим условиям удовлетворяет раствор, соответствующий рисунку, в. Именно в этом случае наблюдалось ВИ одновременно в узких спектральных участках с центрами $\nu'_1 = 19\,600 \text{ см}^{-1}$ и $\nu'_2 = 20\,800 \text{ см}^{-1}$ [2]. Необходимо напомнить, что спектр флуоресценции таких растворов уширен неоднородно, так как он представляет суперпозицию спектров флуоресценции разного состава ассоциатов молекул этанола с молекулами органолюминофора. Это обстоятельство нужно учитывать при исследовании ВИ в подобных многокомпонентных системах. Опыты по исследованию ВИ под действием гигантского импульса с $\lambda = 347 \text{ нм}$ проводились в неселективном резонаторе, образованном двумя

плоскими глухими зеркалами. Оказалось, что приведенные на рисунке количественные сведения о коэффициенте наведенного пропускания находятся в хорошем соответствии с относительным изменением порога возникновения ВИ. Действительно, величины K_n в спектральных участках 18 600 (см. рисунок, а), 19 200 (б), 19 600 (в) и 21 200 см⁻¹ (г) имеют относительные значения соответственно 1, 1.9, 0.8, 0.4. Пороги возникновения ВИ в тех же растворах и в тех же спектральных участках, по нашим измерениям, составили 1, 0.5, 1.6, 2.4, т. е. наблюдается хорошая обратная пропорциональность между величиной K_n и пороговой мощностью возбуждения ВИ. Следовательно, некоторое своеобразие в изменении порога возникновения ВИ в исследованных растворах объясняется измеренным нами наведенным обратимым поглощением и зависимостью его параметров от полярности растворителя.

Литература

- [1] А. В. Аристов, Е. Н. Викторова, Д. А. Козловский, В. А. Кузин. *Опт. и спектр.*, 28, 546, 1970.
- [2] А. В. Аристов, В. А. Кузин. *Опт. и спектр.*, 30, 148, 1971.
- [3] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. *Опт. и спектр.*, 35, 1138, 1973.
- [4] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. *Опт. и спектр.*, 41, 419, 1976.
- [5] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. *Усп. физ. наук*, 95, 45, 1968.
- [6] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. *Опт. и спектр.*, 41, 241, 1976.

Поступило в Редакцию 27 февраля 1978 г.