

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ КСАНТЕНОВЫХ
И ОКСАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

М. М. Асимов, В. Н. Гавриленко и А. Н. Рубинов

В работе приведены результаты исследования влияния молекулярного кислорода (O_2), дифенилбутадиена (ДФБ) и диклооктатетраена (ЦОТ) на спектроскопические параметры триплетного состояния молекул ксантеновых и оксазиновых красителей. Показано, что механизм положительного действия ЦОТ и ДФБ на лазерные свойства исследованных красителей связан не с дезактивацией триплетных молекул, а снижением константы скорости $S_1 \rightarrow T_1$ интерконверсии P_{32} . Такое снижение вероятности P_{32} объясняется стабилизацией молекул красителя в ячейке мицеллярной структуры, создаваемой большой концентрацией молекул ЦОТ или ДФБ в растворе.

Известно, что эффективность лазеров на красителях можно существенно улучшить путем введения в активную среду химических добавок, снижающих наведенные потери в растворе красителя [1-4]. Степень положительного действия той или иной добавки определялась по повышению энергии генерации лазера; при этом улучшение лазерных характеристик связывалось с тушением триплетного метастабильного состояния активной среды. В то же время в литературе практически отсутствуют данные прямых измерений скоростей заселения и дезактивации T_1 -состояния красителей в присутствии добавок. Такие данные позволили бы однозначно определить механизм влияния посторонних веществ на возникновение наведенного поглощения и развитие процесса генерации в растворах красителей.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования спектроскопических параметров наведенного поглощения в растворах ксантеновых и оксазиновых красителей в зависимости от присутствия в активной среде таких широко используемых тушителей, как молекулярный кислород (O_2), дифенилбутадиев (ДФБ) и диклооктатетраен (ЦОТ). Наведенное поглощение изучалось в растворах уранина, незамещенного родамина, родамина 6Ж, оксазина 17 и оксазина 9 (крезил фиолетовый).

Исследование спектральных и временных параметров наведенного поглощения проводилось с помощью оригинального метода флеш-фотолиза, основанного на использовании в качестве источника возбуждения мощного лазера на красителях ($P \sim 500$ кВт/см²) со специально сформированным импульсом генерации [5]. Концентрация добавок на два порядка превышала концентрацию красителя в растворе, которая для всех красителей была одинаковой $G = 5 \cdot 10^{-5}$ М/л.

Рассмотрим основные процессы, приводящие к возникновению наведенного поглощения при лазерном фотолизе исследуемых объектов (при условии, когда длина волны возбуждения близка к максимуму основной полосы поглощения).

Измерение кинетики пропускания растворов ксантеновых и оксазиновых красителей в широком спектральном диапазоне обнаруживает по крайней мере три надежно регистрируемых процесса с различными временными и спектральными характеристиками. На рис. 1 приведена типичная осциллограмма сигналов наведенного поглощения для раствора родамина 3В в этаноле, на которой одновременно проявляются все три процесса.

Первое, самое короткоживущее поглощение (рис. 1, 1) исчезает одновременно с окончанием импульса накачки, имевшего крутизну заднего фронта $\tau_f \leq 5 \times 10^{-8}$ с (что и определяло временное разрешение установки). В пользу этого предположения свидетельствует также хорошее соответствие измеренных спектров наведенного поглощения в родамине 3В и крезиле фиолетовом со спектрами $S_1 \rightarrow S_n$ поглощения этих красителей, зарегистрированными в работе [6] методом пикосекундной спектроскопии. Это дает основание считать, что в исследуемых красителях регистрируемая короткоживущая полоса поглощения связана с переходами в канале возбужденных синглетных уровней энергии.

Особый интерес представляют два последующих процесса (рис. 1, 2, 3) с временами затухания 10^{-6} — 10^{-5} с и $3 \cdot 10^{-3}$ с соответственно. Именно эти два процесса, дающие полосы поглощения в спектральной области генерации, оказывают существенное влияние на лазерные свойства рассматриваемых объектов. Идентификация наблюдаемых полос как по кинетике и спектру, так и по

характеру влияния молекулярного кислорода на интенсивность и время затухания наведенного поглощения позволяет однозначно связать природу первого из этих процессов с переходами в системе триплетных уровней, а второго — с образованием продуктов обратимой фотохимической реакции [7, 8].

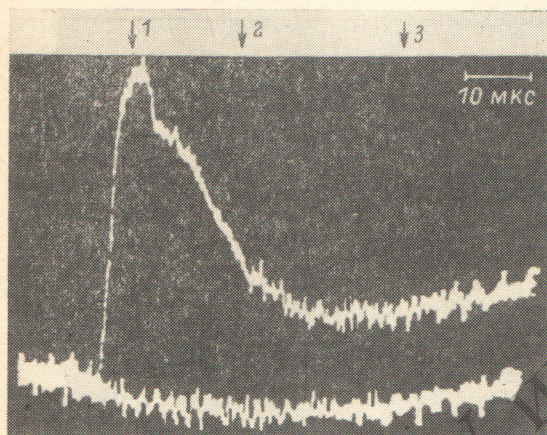


Рис. 1. Сигналы наведенного поглощения в обескислороженном этанольном растворе родамина 3В, $\lambda=420$ нм.

1, 2 — сигналы $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения соответственно; 3 — остаточный долгоживущий сигнал $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ с, соответствует поглощению продукта обратимой фотохимической реакции.

Обратимый долгоживущий фотопродукт по своей природе аналогичен так называемому продукту P , обнаруженному при фотолизе родаминовых красителей в работах [7, 8–10]. Образование продукта P в спиртовых растворах, как известно, обусловлено взаимодействием молекулы красителя, находящейся в основном состоянии, с продуктами фотолиза растворителя.

Реакция фотолиза спирта на радикалы хорошо известна и заключается в отрыве атома водорода под действием света. Наиболее интенсивный распад растворителя, а следовательно, и увеличение выхода продукта P происходит под действием ультрафиолетовых компонент накачки с $\lambda < 300$ нм [11, 13], хотя отрыв атома водорода в молекуле растворителя возможен также и под действием видимого света с $\lambda > 300$ нм [11]. Характерно, что на процесс фотодеструкции сильное влияние оказывает кислород, ингибирующий протекание фотохимических реакций [12, 13], некоторые из продуктов которых дают поглощение в области генерации красителя.

Процессы $T-T$ поглощение и обратимой фотодеструкции являются основными факторами, обуславливающими наведенное поглощение в активной среде. Поэтому при исследовании взаимодействия O_2 , ДФБ и ЦОТ с возбужденными молекулами ксантеновых и оксазиновых красителей рассматривалось их влияние на характер протекания этих процессов. В первую очередь были проведены измерения времени жизни триплетного состояния τ_T , вероятности интерконверсии P_{32} . Измерения проводились в той области спектра, где отсутствует поглощение продуктами фотохимической реакции в исследуемых средах.

Полученные экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1–3, позволяют выяснить ряд особенностей механизма влияния добавок на характеристики процессов наведенного поглощения в исследуемых средах.

Рассмотрим последовательно действие каждой из добавок отдельно. Известно, что молекулярный кислород (O_2) является эффективным тушителем триплетного состояния. Общепринята точка зрения, что присутствие кисло-

Таблица 1

Краситель	Добавка	η , %	$P_{21} \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹	$P_{32} \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹	P_{32}/P_{21}	$\Delta D_P \cdot 10^3$	КПД КПД Р 6Ж
Уранин	O ₂	—	5.6	7.6	3.1	12.1	—
	ДФБ + O ₂	—	4.5	6.8	1.7	7.33	—
	ЦОТ + O ₂	—	4.0	6.2	1.37	5.3	—
Незамещенный родамин	O ₂	76	1.5	7.1	4.7	7.3	1
	ДФБ + O ₂	70	1.4	4.2	3.0	5.1	1.5
	ЦОТ + O ₂	70	1.45	6.2	4.2	6.5	1.2
Родамин 6Ж	O ₂	94	2.5	5.3	2.1	5.5	1
	ДФБ + O ₂	93	2.0	3.6	1.8	5.0	1.2
	ЦОТ + O ₂	93	2.2	3.0	1.4	4.4	1.4
Оксазин 17	O ₂	52	3.2	3.1	0.07	4.5	1.0
	ДФБ + O ₂	52	2.3	2.0	0.87	3.3	1.0
	ЦОТ + O ₂	54	2.6	2.1	0.81	3.0	1.0
Оксазин 9	O ₂	38	3.5	3.7	1.10	5.3	1
	ДФБ + O ₂	38	3.3	3.5	1.10	5.2	1.0
	ЦОТ + O ₂	38	2.6	2.8	1.17	5.1	1.0

Таблица 2

Родамин 6Ж				
растворитель	P_{32}/P_{21}	$[N_T]_{\max} \cdot 10^7$ М/л	$D_{T-T} \cdot 10^3$	$D_P \cdot 10^3$
Этанол	2.75	1.25	5.5	3.0
Дейтерометанол	1.2	0.94	3.9	2.1
Изоамиловый спирт	3.3	1.72	6.5	3.2
Этиленгликоль	2.9	1.02	6.0	3.1

Таблица 3

Краситель в этаноле	Добавка	Время жизни триплетного состояния τ_T , мкс	Вероятность синглет-триплетной интерконверсии $P_{32} \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹
Оксазин 9	с кислородом	2.9	3.7
	без кислорода	12.9	2.0
	без кислорода + ЦОТ	13.5	1.9
	без кислорода + ДФБ	13.5	1.7
Оксазин 17	с кислородом	3.1	3.1
	без кислорода	11.2	1.9
	без кислорода + ЦОТ	13.5	1.2
	без кислорода + ДФБ	13.5	1.5

рода в растворе приводит к уменьшению величины наведенного $T-T$ поглощения в результате увеличения скорости дезактивации триплетного состояния молекул красителя [14]. Полученные нами данные показывают, что кислород действительно существенно сокращает время жизни триплетного состояния, но вместе с тем увеличивает вероятность синглет-триплетной интерконверсии P_{32} . В табл. 1 и 3 приведены вероятности $P_{21}=1/\tau_T$ и P_{32} в присутствии кислорода и без него для различных красителей, а также P_{32}/P_{21} , характеризующее эффективность генерации исследуемых красителей с точки зрения влияния триплетных потерь. Этот параметр имеет наименьшее значение для оксазиновых красителей, а среди ксантеновых — для родамина 6Ж. В табл. 2 приведены значения оптической плотности ΔD_P , характеризующей образование обратимого продукта P . Из таблицы видно, что из исследованных красителей самая низкая фотостойкость характерна для уранина, а наиболее высокая — для оксазина 17. Необходимо отметить, что имеется определенная корреляция величины

ΔD_p с населенностью триплетного состояния. Действительно, как видно из табл. 2, оптическая плотность фотопродукта P в родамине 6Ж минимальна в дейтерометаноле, где величина населенности триплетного уровня самая низкая. Это указывает на то, что образование продукта P под воздействием излучения видимого диапазона идет с участием возбужденных триплетных молекул. Сравнение наведенных потерь у родамина 6Ж в различных растворителях показывает, что для повышения генерационной эффективности этого красителя наиболее предпочтительно использование дейтерометанола.

Рассмотрим теперь действие ДФБ и ЦОТ на вероятности заселения и дезактивации триплетного состояния исследуемых красителей. Эти соединения часто используются для повышения генерационной эффективности растворов красителей. При этом считается, что их положительное действие обусловлено эффективным тушением триплетного уровня молекул красителей. Вместе с тем непосредственные измерения влияния ДФБ и ЦОТ на населенность триплетного уровня лазерных красителей не проводились из-за недостаточной чувствительности существующих методов флеш-фотолиза. Используемая в данной работе методика измерений позволяет получить прямые данные о времени затухания триплетного состояния исследуемых красителей и, следовательно, дать ясный ответ на вопрос о механизме положительного действия рассматриваемых добавок.

В табл. 3 приведены экспериментально измеренные значения времени жизни триплетного состояния для растворов оксазиновых красителей в этаноле для четырех случаев: кислородосодержащем растворе, обескислороженном растворе, обескислороженном растворе с добавкой ЦОТ и с добавкой ДФБ. Из данных табл. 3 видно, что в отсутствие добавок время жизни триплетного состояния оксазиновых красителей определяется исключительно присутствием молекулярного кислорода в растворе. Удаление его из раствора путем откачки приводит к увеличению τ_t оксазиновых красителей. (Аналогичные данные получены и для родаминовых красителей).

Согласно полученным данным, добавка в обескислороженный раствор молекул ЦОТ или ДФБ не приводит к тушению триплетных молекул красителя. В присутствии этих добавок τ_t оказывается даже несколько больше, чем в чистом обескислороженном растворе. Вместе с тем константа скорости интерконверсии P_{32} , которая в обескислороженном растворе почти вдвое меньше, чем в кислородосодержащем, дополнительно уменьшается при добавлении молекул ЦОТ или ДФБ в среду.

Этот результат ясно показывает, что общепринятая точка зрения на роль ЦОТ и ДФБ как эффективных тушителей триплетного состояния должна быть пересмотрена.

Уменьшение населенности триплетного состояния в присутствии ЦОТ или ДФБ связано не с дезактивацией этого состояния, а со снижением скорости интерконверсии из синглетного возбужденного в нижнее триплетное состояние. Такое снижение вероятности P_{32} объясняется стабилизацией молекул красителя в ячейке мицеллярной структуры, создаваемой большой концентрацией молекул ЦОТ или ДФБ в растворе. Заметим, что концентрации добавки всегда в 10–100 раз превышают концентрацию красителя в растворе, что удовлетворяет условию мицеллообразования. Факт образования мицелл в растворе родамина 6Ж при добавлении ЦОТ был доказан нами ранее [15] на основе измерений степени поляризации флуоресценции. Таким образом, молекулы исследуемых красителей, находящиеся внутри мицеллы, не испытывают никакого тушения со стороны окружающих их молекул добавки (ЦОТ или ДФБ), а наоборот, слегка стабилизируются, что проявляется в увеличении τ_t и уменьшении вероятности интерконверсии P_{32} в обескислороженном растворе.

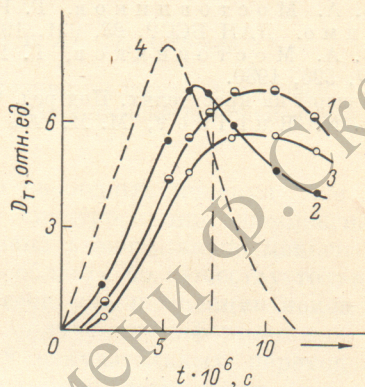
В кислородосодержащих растворах добавление ЦОТ или ДФБ должно привести к некоторому уменьшению эффективности тушения кислородом возбужденных молекул красителя в результате их экранировки от кислорода мицеллярной оболочкой из молекул ЦОТ или ДФБ. Другими словами, внесение в кислородосодержащие растворы ЦОТ или ДФБ должно приводить к уменьшению вероятностей P_{21} и P_{32} . Действительно, сравнение указанных параметров для кислородосодержащих растворов в отсутствие добавок и в при-

в присутствии ЦОТ или ДФБ подтверждает сделанное заключение. Из табл. 1 видно, что в растворах с добавками вероятность P_{21} уменьшается (т. е. время жизни триплета возрастает) для всех исследованных ксантовых и оксазиновых красителей. Значение P_{32} также уменьшается в присутствии этих добавок. Таким образом, действительная причина положительного действия ЦОТ и ДФБ на лазерные свойства как обескислороженных, так и кислородосодержащих растворов красителей является уменьшение константы скорости интерконверсии, а не тушение триплетного состояния, как это считалось ранее. Отношение P_{32}/P_{21} также улучшается под влиянием добавок, так что они могут быть использованы для повышения эффективности лазеров непрерывного действия.

Влияние O_2 и ЦОТ на населенность триплетного состояния раствора оксазина 9 наглядно демонстрируют кривые на рис. 2. Как видно, при накачке импульсом длительностью 10 мкс самый высокий уровень триплетных потерь наблюдается для кислородосодержащего раствора. Удаление кислорода приводит к уменьшению $T-T$ поглощения, а добавление ЦОТ в обескислороженный раствор еще более снижает триплетные потери в среде.

Экранировка играет и другую полезную роль, заключающуюся в торможении фотохи-

Рис. 2. Оптическая плотность $T-T$ поглощения в обескислороженном (1), в кислородосодержащем (2), обескислороженном с добавкой ЦОТ (3) этанольных растворах оксазина 9 и форма импульса возбуждения (4).



мических реакций в результате изоляции молекулы красителя окружающей его мицеллярной оболочкой от продуктов фотолиза растворителя. Экранирующее действие ЦОТ и ДФБ наиболее сильно выражено для уранина и незамещенного родамина, где влияние фотораспада больше, чем для других красителей. Для всех исследованных красителей, за исключением незамещенного родамина, ЦОТ является более эффективным ингибитором химических реакций в активной среде, чем ДФБ.

Проведенные исследования механизма положительного действия рассмотренных химических добавок на генерационную эффективность растворов красителей позволяет логично объяснить результаты ряда ранних работ. Получение рекордных длительностей генерации родамина 6Ж в присутствии ЦОТ связано со снижением суммарных наведенных потерь в результате экранировки молекул красителя от растворителя и растворенного кислорода.

Таким образом, прямые измерения констант интеркомбинационных переходов $S_1 \sim T_1$, $T_1 \sim S_0$ исследованных соединений в присутствии дифенилбутадиена и циклооктатетраена показывают, что улучшение генерационных характеристик данных активных сред связано не с тушением триплетного состояния, а стабилизирующим и экранирующим действием добавок, выражающимся в уменьшении скорости накопления молекул на метастабильном уровне и ингибировании процессов фотодеструкции раствора красителя.

Следует отметить, что полученные данные указывают новые возможности для дальнейшего улучшения лазерных свойств активных сред на основе растворов красителей, связанные с подбором соответствующих мицеллообразующих соединений, обеспечивающих снижение вероятности интеркомбинационного перехода в молекулах красителей.

В заключение авторы выражают свою благодарность А. И. Жуковской за обеспечение химической чистоты объектов исследования.

Литература

- [1] R. Pappalardo, H. Samelson, A. Lempicki. Appl. Phys. Lett., 16, 267, 1970.
- [2] J. B. Marling, W. Gregg, L. Wood. Appl. Phys. Lett., 16, 527, 1970.
- [3] А. В. Аристов, М. В. Левин, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 43, 1067, 1977.
- [4] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 32, 1244, 1972.
- [5] М. М. Асимов, В. Н. Гавриленко. Тез. III Всес. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение», 116, Ужгород, 1980.
- [6] А. Н. Рубинов, Б. А. Бушук, А. П. Ступак. Acta Phys. Chem., 24, 391, 1978.
- [7] A. Dunne, M. Quinn. J. Chem. Soc., Faraday I, 10, 2289, 1976.
- [8] A. Dunne, M. Quinn. J. Chem. Soc., Faraday I, 10, 1104, 1976.
- [9] M. Yamashita, H. Koshivagi. IEEE J. Quant. Electron., QE=12, 90, 1976.
- [10] D. A. Dempster, T. Morrow, M. Quinn. J. Photochem., 2, 334, 1973/1974.
- [11] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей, 221, 359. Наука, Л., 1967.
- [12] В. А. Мостовников, Г. Р. Гиневич, С. С. Ануфрик, А. Л. Шалимо. ДАН БССР, 23, 921, 1979.
- [13] В. А. Мостовников, Г. Р. Гиневич, А. Л. Шалимо. ДАН БССР, 24, 596, 1980.
- [14] Лазеры на красителях. Под ред. Ф. П. Шефера, М., 1976.
- [15] A. N. Rubinov, M. M. Asimov. J. Luminesc., 15, 429, 1977.

Поступило в Редакцию 24 июня 1981 г.